

K 26

Ruhrchemie Aktiengesellschaft · Oberhausen-Holtten, den 14.4.1938.  
Oberhausen-Holtten

X/Tr/Axg.

Verfahren zur Herstellung eines klopffesten Motortreibstoffes.

Es ist bekannt, die Polymerisation ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe d.h. hauptsächlich der ungesättigten  $C_3$  und  $C_4$  - Kohlenwasserstoffe über Phosphorsäurekatalysatoren zwecks Erzielung isomerer Benzine durchzuführen. Besonders im Zusammenhang mit der Aufgabe der Verbesserung der bei der Kohlenoxydhydrirung entstehenden synthetischen Benzine hat es sich als notwendig erwiesen, auch die bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck flüssigen Olefine, vornehmlich die zwischen  $20$  und  $70^\circ$  siedenden, in Polymerprodukte umzuwandeln. Bei dieser Aufgabe besteht die besondere Schwierigkeit, daß infolge der hohen Siedelage der Ausgangsprodukte der Polymerisationsprozeß dazu neigt, überpolymerisierte Benzine mit zu hoher Siedelage zu liefern, die nicht mehr als Vergasertreibstoffe verwendet werden können. Zur Erzielung eines hohen Polymerisationseffektes unter gleichzeitiger weitgehender Vermeidung dieser Überpolymerisate hat sich die Anwendung einer Reihe von Maßnahmen als zweckmäßig erwiesen, die einerseits geeignet sind, den Polymerisationsprozeß vor dem Eintreten der Überpolymerisation abubrechen, andererseits von vorneherein so zu mildern, daß eine Entstehung von Überpolymerisaten weitgehend vermieden wird, wobei auch Kombinationen beider Maßnahmen angewendet werden können. So hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Polymerisation bei Temperaturen und Drucken durchzuführen, bei denen zwar die Einsatzprodukte noch in der Gasphase vorliegen, die entstehenden Polymerisate aber bereits

in flüssiger Phase vorhanden sind. Durch diese Maßnahme gelingt es, die entstandenen Polymerisate schon unmittelbar nach der Entstehung flüssig aus dem Kontaktraum abzuführen. Die technische Lösung hierfür besteht beispielsweise in einer Unterteilung des Kontaktraumes in einzelne Böden, die mit Tauchrohren versehen sind. Auf diesen Böden sammelt sich das Kondensat jeder einzelnen Umsetzungsstufe und wird durch eine Ableitung entfernt. Als weitere zweckmäßige Maßnahme ist erkannt worden, Einsatzprodukte nicht mit der vollen Olefinkonzentration in den Prozeß einzuführen, sondern sie durch geeignete Verdünnungsmittel, hauptsächlich aber durch weitgehende von Olefinen befreite, den Prozeß verlassende Restprodukte zu verdünnen. Arbeitet man beispielsweise mit einer ca. 70% Olefine enthaltenden Benzinfraktion, so bleibt ein praktisch olefinfreier Rest von mindestens 30% unumgesetzt. Diese unumgesetzten Mengen sind nun ein sehr geeignetes Verdünnungsmittel für die einzusetzenden frischen Fraktionsmengen. Es stört in keinem Falle, wenn die als Verdünnungsmittel angewendeten unumgesetzten Anteile auch noch gewisse Mengen Olefine enthalten. Diese Kreislaufführung wirkt sich durch Milderung der örtlichen Temperaturen in den Kontakten besonders günstig aus. Arbeitet man bei solchen Druck- und Temperaturverhältnissen, daß auch die Einsatzprodukte bereits in flüssiger Phase vorliegen, so hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Kontaktschichten durch besondere Überhitzungsstufen zu unterbrechen, die so gesteuert werden, daß in ihnen zweckmäßig unter Ausnutzung der aufzuwendenden Wärme durch Wärmeaustausch die Temperatur so hoch gehalten wird, daß zwar die niedrig siedenden Einsatzprodukte zur Verdampfung kommen, die Umsetzungsprodukte aber flüssig bleiben und so aus dem Prozeß entfernt werden. Man gewinnt

dadurch auch die Möglichkeit, die Einsatztemperatur in den verschiedenen Kontaktstufen willkürlich mit abnehmendem Olefingehalt zu beeinflussen, da man die Kühlung nach der Überhitzungsstufe nur so einzustellen braucht, daß die gewünschten Umsetzungstemperaturen für die nächste Stufe erreicht werden. Bei diesem Vorgehen kann man besondere Vorteile dadurch erzielen, daß man auch hier im Kreislauf, d. h. unter Verdünnung der eintretenden Produkte mit ganz oder teilweise umgesetzten Restprodukten arbeitet. Man hat es daher in der Hand, die für den Kreislauf benutzten Produkte an verschiedenen Stellen in den Polymerisationsprozeß einzuführen bzw. sie aus verschiedenen Stellen des Polymerisationsprozesses zu entnehmen. Durch die Einführung des Kreislaufes in die verschiedenen Polymerisationsstufen hat man die Möglichkeit, den Polymerisationsvorgang gerade an den Stellen zu mildern, an denen er dazu neigt, besonders heftig zu verlaufen. Das sind im wesentlichen die Stellen, an denen noch hohe Olefinkonzentrationen, besonders an den leichter siedenden Produkten, vorhanden sind. Man kann diese Wirkung außer durch Verdünnung auch dadurch erreichen, daß man an solchen Stellen inaktive Katalysatoren anbringt, bzw. bei niedrigen Temperaturen polymerisiert. In besonderen Fällen ist auch eine besondere Kombination der drei genannten Hilfsmittel möglich. Die sämtlichen Verfahrensmaßnahmen haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen bei der Verwendung von an sich bekannten Polymerisationskatalysatoren, wie beispielsweise den Katalysatoren, die durch Tränken von Gieselgur, Bleicherden oder Silicagel mit Ortho- bzw. Pyrophosphorsäure mit nachfolgender Calcination erhalten werden. Die Zugabe kleiner Wasserdampfmen gen ist vielfach günstig.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

- 1) Verfahren zur katalytischen Polymerisation olefinreiche Kohlenwasserstoffe, vornehmlich von solchen, zwischen 20 und 70° siedenden unter Anwendung von Katalysatoren, und zwar vornehmlich von Phosphorsäurekontakten, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Verfahren Temperatur und Druck so aufeinander abgestellt werden, daß die Reaktionsprodukte in flüssigem Zustande getrennt von den Einsatzprodukten abgezogen werden können.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Polymerisation in flüssiger Phase zwischen den Katalysatorschichten Überhitzungsstufen zwecks Überführung der Einsatzprodukte in den gasförmigen Zustand vorgesehen werden.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Einsatzprodukte verdünnt werden, und zwar vornehmlich mit im Kreislauf geführten, nicht umgesetzten Restprodukten, wobei die zum Kreislauf benutzten Mengen an verschiedenen Stellen des Reaktionssystems entnommen und zugeführt werden können.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in mehreren Stufen, und zwar vorzugsweise unter Verschärfung der Polymerisationsbedingungen durchgeführt wird.