

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtte, Ko.

Oberhausen-Holtte, den 3. Juli 1936

003520 592

Herrn Professor Dr. Martin,
Herrn Direktor Waibel

je besonders!

Betr.: Polymerisation von Olefinen.

Zusammenfassung.

Die katalysatorlose Umsetzung von propylen- und butylenhaltigen Gasen wird nach zwei Verfahren untersucht

- 1.) hoher Druck, 100 atü und mittleren Temperaturen 460 - 520°
- 2.) niedriger Druck, 5 - 20 atü und hohen Temperaturen 600 - 700°

Während nach Verfahren 2 infolge erhöhter Methanabspaltung die Ausbeuten nur etwa 50 - 55 % betragen, gelingt es nach Verfahren 1, in 3 stufiger Umwandlung, die Olefine zu 94 % in Flüssigkeiten umzuwandeln. Die Raumzeitausbeuten betragen 1000 l Benzin / m³ Reaktionsraum / h. Pro m³ Ausgangsgas (Ruhrgasol - Ruhrchemie) werden 1,52 l Benzin erzeugt. Die gesättigten KW-Stoffe bleiben praktisch unverändert, so daß die Ausbeuten pro m³ Ruhrgasol nach Spaltung der ges. KW-Stoffe und Polymerisation der bei der Spaltung entstehenden Olefine weiter erhöht werden können.

Die Polymerbensine haben die bekannten Eigenschaften hohe Oktanzahl und hoher Blendwert.

Durchsicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HL V/Ko.

003630

Oberhausen-Holten, den 3. Juli 1936

593

Polymerisation von Olefinen.

Einleitung.

Die Polymerisation von gasförmigen Olefinen mit vorwiegend 3 und 4 C-Atomen zu Benzin hat in den letzten drei Jahren große Bedeutung erlangt; besonders in Amerika wird über dieses Gebiet intensiv gearbeitet. Im wesentlichen sind es zwei Gesichtspunkte, die die Polymerisation als wünschenswert erscheinen lassen:

1. Ersparnis an Rohöl.

Da die beim Kracken anfallenden Gase (etwa 20 Gew. % des Einsatzes) zu flüss. Treibstoffen umgesetzt werden, kann die entsprechende Menge an Rohöl eingespart werden.

2. Erhöhung der durchschnittlichen Oktanzahl.

Die bei der Polymerisation anfallenden fl. Produkte haben eine O.Z. von 80-85 und eine Misch-O.Z. von 105-125, sodaß ihre Zumischung eine erhebliche Erhöhung der durchschnittlichen O.Z. herbeiführt. Nach Egloff könnte man, bei restloser Umsetzung aller verfügbaren Krackgase zu Polymerbenzin, die O.Z. der Benzine ohne Bleitetraäthylzusatz von 59 auf 74 steigern und mit Bleisatz von 66 auf 78.

In der amerikanischen Zeitschrift National Petroleum News sind in Heft 47 vom 20. Nov. 1935 eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, die zusammenfassend über den Stand der Polymerisation berichten. Es handelt sich um Artikel von A.L. Foster; G. Egloff; Cooke, Swanson und C.R. Wagner; Keith und Ward. Unter Benutzung dieser Artikel und neuerer Veröffentlichungen ergibt sich für den Stand der Polymerisationsfrage folgendes:

Zu gemeinsamer Verwertung der Polymerisationserfahrungen haben sich in Amerika 3 Firmengruppen gebildet. Unter dem Namen Polymerisation Process Co. haben sich 5 Firmen zusammengeschlossen: Phillips Petr.Co, Standard Oil Co of Indiana, Standard Oil Development Co (of New Jersey), The Texas Co., The M.W. Kellogg Co. Einen weiteren Zusammenschluss bilden The Pure Oil Co und die Alco Products Co. Diesen beiden Gruppen, die nach ähnlichen, nichtkatalytischen Verfahren arbeiten, steht allein gegenüber die Universal Oil Products Co., die nach einem katalytischen Verfahren arbeitet.

Durchschrift

- 2 -

Nach sämtlichen Verfahren kann man propylen- und butylenhaltige Gase verarbeiten, wobei die Ausbeute in ℓ Bensen pro m^3 Ausgangsgas mit dem Olefingehalt ansteigt. Die olefinhaltigen Gase, die je nach ihrer Entstehung 15-50 % Propylen und Butylen enthalten können, werden entweder direkt polymerisiert oder erst nach Anreicherung des Olefingehaltes verarbeitet. Diese Anreicherung kann nach üblichen Methoden durch fraktionierte Kondensation bzw. Verdampfung oder durch Auswaschung mit Lösungsmitteln erreicht werden. Die Abtrennung von Inertgasen (H_2 , CH_4 , N_2 s.F. auch C_2H_6 und C_2H_4) ergibt Reichgase mit 60-80 % Propylen und Butylen. Die Verwendung der angereicherten Gase belastet zwar die Gesamtanlage mit den Abtrennungskosten, bedeutet aber für die reine Polymerisation eine wesentliche Ersparnis, sowohl hinsichtlich Betriebskosten - durch Verringerung der Gasmenge geringere Kompressionskosten - als auch Anlagekosten, da aus dem gleichen Grunde wie vorhin sämtliche Teile der Polyme-Anlage kleiner gehalten werden können. Ein weiterer Vorteil der Reichgase besteht in der höheren Ausbeute an flüss. Produkten bezogen auf Olefine.

Die Polymerisation verläuft unter Volumenverminderung, ist also druckabhängig und wird in der Praxis bei sämtlichen Verfahren unter erhöhtem Druck vorgenommen. Im Einzelnen unterscheidet man 3 Hauptverfahren

- 1) Umsetzung über Katalysatoren bei niedrigen Temp., 150-230°C und niedrigen Drücken, 7-14 atü
- 2) Umsetzung ohne Katalysatoren bei hohen Drücken, 50-350 atm, bevorzugt 70-200 atm, und mittleren Temperaturen, 400-540°C
- 3) Umsetzung ohne Katalysatoren bei niedrigen Drücken, 3-6 atü und hohen Temp. 600-900°C bevorzugt ∇ 600-725°C.

Das katalytische Verfahren ist von der Universal Oil Products Co. (Egloff, Ipatieff) ausgearbeitet worden, während die beiden nichtkatalytischen Verfahren von den beiden anderen Gruppen bearbeitet werden (C.R. Wagner, The Pure Oil Co, Cooke und Swanson, Alced Products Inc. und Keith und Ward, The M.V. Kellogg Co.)

Die Katalysatoren für Verfahren 1 bestehen nach dem Vorbild der Universal Oil Products Co im wesentlichen aus Phosphorsäure mit Aktivatoren, Trägern und Bindemitteln. Die Aktivatoren bestehen aus den Oxyden Hydroxyden und Haloiden von Zink, Aluminium und den alk. Erden mit Ausnahme von $AlCl_3$. Als Träger-

Durchschrift

material wird genannt: Kieselgur, Silicagel, und natürliche oder künstliche Al-Silikate (Bentonit, Montmorillonit, Tonsil u.a.) Die Bindemittel sind org. Natur und sollen zur Verbesserung der physikalischen Beschaffenheit des Kontaktes (Widerstand bei Zerkleinerung und Porosität nach Erhitzung) zugesetzt werden, z.B. Cellulose, Stärke, Zucker, Leim, Gelatine, Mehl, Melasse, Asphalt, Teer.)

Von anderer Seite sind noch folgende Katalysatoren vorgeschlagen worden deren Eignung aber noch nicht praktisch gesichert zu sein scheint: Koks, Kohle, feuerfeste Massen, Eisen, Silicium, Bor, Chrom, Molybdän, Wolfram, Zinn, Blei, Nickel, Vanadium, Uran, Kobalt, Kupfer, Natrium, Kalium, Selen, Quecksilber, Cadmium, Mangan. Von sämtlichen Metallen sind auch die Oxyde und Halocide genannt.

Die Ausbeuten bei der katalytischen Polymerisation nach dem Verfahren der Universal Products Co betragen bis 95 % des eingesetzten Propylen und Butylen bei einmaligem Durchgang durch mehrere untereinander geschaltete Reaktionstürme. Schwierigkeiten bereitet lediglich die Haltbarkeit des Kontaktes, obwohl wenig darüber zu erfahren ist. In F.P. 773 654 (Universal Oil Products Co) wird gesagt an einer Stelle gesagt, daß sich die Kontakte länger als 6 Tage halten. Dagegen können sie leicht regeneriert werden, durch Ausblasen mit Luft oder Stickstoff bei 300°.

Im Gegensatz zum katalytischen Verfahren, bei dem hohe Reaktionstürme, gefüllt mit Masse, als Reaktionsraum dienen, werden bei den nichtkatalytischen Verfahren Rohrschlangen verwendet, durch die das vorher erhitzte Gas strömt. Die Polymerisation ist ein exothermer Vorgang und verläuft unter selbsttätiger Temperatursteigerung (50-60°C Temp.-Erhöhung nach Egloff), so daß die Reaktionschlangen etwas gekühlt werden müssen, um keine zu hohe Temp. zu erhalten. Bei einmaligem Durchgang werden nach C.R. Wagner etwa 60-70 % Umsatz erreicht; durch Anwendung von Umlaufverfahren kann die Gesamtausbeute auf 80-90 % gesteigert werden. Im allgemeinen sind die Ausbeuten bei dem Hochdruck-Mitteltemperaturverfahren etwas besser als bei dem Tiefdruck-Hochtemperatur-Verfahren. Dieser Nachteil wird aber s.T. wieder ausgeglichen durch die bessere Qualität des nach Verfahren 3 erzeugten Benzins.

Von Keith und Ward wird berichtet, daß sie bei ihren Versuchen nach Verfahren 2, bei 50-100 atm und 500-550° Flüssigkeits-

ausbeuten von über 100 % bis 450 %, auf die Olefine bezogen, erhalten hatten. Das kann nur dadurch erreicht werden, daß ein Teil der im Gas enthaltenen gesättigten KW-Stoffe unter sich oder mit den Ungesättigten direkt reagiert. (Alkylation). Bei unseren Versuchen, ebenso bei den üblichen Versuchen von C.R. Wagner, ist Ähnliches nie beobachtet worden. Bei genauer Überprüfung der Versuchsdurchführung von Keith und Ward ergibt sich, daß deren Ausgangsgase stark butanhaltig gewesen sind, so daß es möglich ist, daß die hohen Flüssigkeitsausbeuten auf eine Reaktion von Olefinen mit Butan zurückzuführen sind. Diese Reaktion wird von uns noch näher untersucht, wenn wir butanhaltige Gase zur Verfügung haben.

Die Endgase der Polymerisation enthalten neben unumgesetzten Olefinen meist große Mengen gesättigter KW-Stoffe, die auch, nach Krackung, zur Erhöhung der Flüssigkeitsausbeute herangezogen werden können. Die Krackung von Äthan, Propan und Butan kann katalytisch bei 500-600° und nichtkatalytisch bei 600-900° durchgeführt werden. Nach Egloff soll es möglich sein durch katalytische Spaltung beispielsweise Propan zu 90 Gew. % in Propylen überzuführen. Näheres ist über diesen Prozess der Universal Oil Products Co nicht in Erfahrung zu bringen. Die anderen Firmen arbeiten anscheinend auch bei der Gasspaltung nicht katalytisch und bekommen dabei 50-60 Gew. % der ges. KW-Stoffe in Form von Ungesättigten, von denen allerdings ein sehr großer Prozentsatz aus Äthylen besteht.

Die vollständige Umwandlung der in Gasen enthaltenen gasförmigen KW-Stoffe in fl. Produkte besteht daher aus den zwei Einzelverfahren, Polymerisation und Gasspaltung.

Jeder KW-Stoff hat ein bestimmtes Temperatur-Druckgebiet, bei dem Spaltung und Polymerisation am günstigsten verlaufen und mit fallender C-Zahl klaffen die beiden Gebiete ^{einander} ~~auseinander~~ auseinander, beispielsweise ist für die Spaltung von Äthan ein wesentlich höheres Temperaturgebiet bei hohem Druck erforderlich, als für die Polymerisation von Äthylen notwendig ist, während bei flüssigen KW-Stoffen Spaltung und Polymerisation schon annähernd im gleichen Gebiet ablaufen.

Die C₄-KW-Stoffe, die mit C₃ zusammen die Hauptmenge der polymerisierbaren gasförmigen KW-Stoffe bilden, liegen etwa in der Mitte dieser Reihe. Nach den Untersuchungen von Keith und Ward wird Butan schon aufgespalten bei Temp., bei denen Butylen

noch ohne Zerfall polymerisiert werden kann; dagegen liegen die Temp.-Druckgebiete der Einzelreaktionen für C_2 noch weit auseinander. Bei dem in der Praxis vorkommenden Mischungen von C_2 und C_4 hat daher jede ihr bestimmtes Temp.-Druckoptimum für Polym. und Spaltung, so daß es nach der Meinung ^{ausere Sachverständiger} (u.a. Egloff) unweckmäßig erscheint beide Verfahren in einem einzigen Arbeitsgang durchzuführen. Dagegen sind die Verbundverfahren ^(Katalytisch-Verfahren) sehr aussichtsreich, bei denen das Gas in mehreren Stufen restlos aufgearbeitet wird. Beispielsweise arbeitet man folgendermaßen bei Verwendung eines Kackgases mit 48-50 % Olefinen und 45-50 % ges.KW-Stoffen.

1. Stufe. Hochdruck-Mitteltemperatur Polymerisation der in Gase enthaltenen Olefine
2. Stufe. Hochtemp.-Spaltung der im Restgase enthaltenen ges.KW.-Stoffe.
3. Stufe. Hochtemp.-Tiefdruck-Polymerisation der in der 2. Stufe gebildeten Olefine.

Die 3 Stufen können je nach Betriebsbedingungen auch nach einem der anderen Verfahren durchgeführt werden.

Auf dem gleichen Wege können auch Naturgase in fl. KW-Stoffe übergeführt werden;

1. Stufe. Spaltung, der meist nur ges. KW-Stoffe enthaltenen Naturgase
2. Stufe. Polymerisation der in der 1. Stufe gebildeten Olefine.

Die Kombination von Polymerisation und Gasspaltung ermöglicht erst, KW-Stoffgase restlos in Bensen überzuführen.

Die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Bensen unterscheiden sich zwar hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit, sind aber ausnahmslos außerordentlich kloppfest.

Die bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Drücken nach dem katalytischen Verfahren hergestellten Bensen haben ein spez. Gew. von 0,72 und einen Dampfdruck nach Reid von 0,70. Der Siedebeginn liegt bei ca. 45°C, der 50 % Punkt bei 100° und der Endpunkt bei 210°C, höhersiedende Anteile 1,5 %, Teerbildung tritt nicht ein, in chemischer Hinsicht ist die Zusammensetzung im wesentlichen olefin-, naphthen- und paraffinischer Natur.

Bei den nach nichtkatalytischen Verfahren hergestellten Bensen steigt das spez. Gew. an auf ca. 0,75 bei Verfahren 2

und 0,8 und mehr bei Verfahren 3. Demgemäß ist die chem. Zusammensetzung auch eine andere, der Aromatengehalt steigt an von 25 % bei dem Hochdruckverfahren auf 80 und mehr Prozent bei dem Hochtemperatur Verfahren; da der Dampfdruck mit steigendem spez. Gewicht abnimmt, wirken beide Veränderungen in gleicher Richtung, so daß das nach Verf. 3 hergestellte Polymerbenzin qualitativ höherwertig ist.

Für O.Z. in Mischungen mit anderen Treibstoffen gibt Egloff einige Zahlen an. Danach entspricht ein Zusatz von 4 % Polymerbenzin etwa 0,1-0,15 cm³ Bleitetraäthyl oder 21 % Polymerbenzin erhöhen die O.Z. von 60 auf 70 und 24 % von 57 auf 70 d.h. 2 % Polymerbenzin erhöhen die Oktanzahl um 1 Einheit bei einem Absolutwert der O.Z. von ca. 60. In Fig. 1 ist ein von Egloff angegebene Mischkurve mit einer von uns erhaltenen verglichen. In Tabelle 1 sind die entsprechenden Zahlen zusammengestellt. Danach sieht man, daß bei einem Benzin mit niedriger O.Z. eine stärkere Erhöhung eintritt. Zum gleichen Ergebnis kommt man bei Betrachtung der Misch-Oktan-Zahlen, die bei größerer Menge von Polymerbenzin stark abfallen. Ein Vergleich der beiden Kurven von Fig. 1 ergibt, daß die von uns erhaltenen Benzine als Antiklopffmittel die gleich günstigen Eigenschaften haben wie die der Amerikaner.

Von den sonstigen Eigenschaften der Benzine ist noch zu erwähnen, daß sie starke Harabildner enthalten, also nur mit Inhibitor gefahren werden können.

Über die Kosten der Polymerisation gehen die Meinungen sehr auseinander. Die ^{amerikanischen} anerkannten Sachverständigen geben 3,5-5 cents pro Gallone an, d.h. 3,9-5,5 Pfg. pro l (1 Doll.=4,2 Em). Nach Egloff liegen die Kosten wesentlich niedriger, ohne daß er feste Zahlen angibt. Ohne genaue Unterlagen ist es sehr schwierig sich ein einwandfreies Bild von der Höhe der Kosten bei den einzelnen Verfahren zu machen.

Literatur
Im Anhang ist die gesamte ~~literatur~~ Literatur, Veröffentlichungen und Patente, soweit sie in den amerikanischen Zeitschriften und im Chem. Zentralblatt festzustellen war, zusammengestellt. A.L. Foster gibt eine Liste von 138 Patenten an, davon 81 mit Katalysatoren, 57 ohne Katalysatoren. Wenn auch die Grundprinzipien der Polymerisation geschützt sind, ist nach Foster eine Vorkursage über die Weiterentwicklung der Polymerisations-Verfahren zur Zeit noch nicht möglich, da das Gebiet noch zu jungen Daten

Durchsicht

ist.

In den vorliegenden Versuchen über Polymerisation beschränkten wir uns darauf, die katalytische Umsetzung zu untersuchen, da frühere Versuche (s. Bericht Dr. Schaller im Anhang) ergeben hatten, daß die Hochdruckpolymerisation im leeren Rohr große Vorzüge hat.

Wir haben daher nach Verfahren 2 und 3 gearbeitet, d.h. ohne Kontakte in leeren Röhren bei hohen Drücken und mittleren Temp. und tiefen Drücken und hohen Temp. Als Ausgangsgas wurde Ruhrchemie-Rohrgasol benutzt, etwa folgender Zusammensetzung

CnHm	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	H ₂
62,0 %	1,0 %	0,1 %	0,2 %	0,6 %	35,3 %	1,0 %

Die C-Zahl der ges. KV-Stoffe betrug 2,8-3,0, das Ltr.-Gewicht des Gases schwankte von 1,9-2,1 bei 20°.

Der Olefingehalt des Ausgangsgases ist nur insofern von Bedeutung, als Gase mit niedrigem Olefingehalt höhere Umsetzungs-temp. erfordern als Gase mit hohem Olefingehalt. Man kann daher mit den von uns angewandten Apparaturen Gase mit beliebigem Olefingehalt umsetzen, so daß unsere Ergebnisse auch auf andere zusammengesetzte Ausgangsgase übertragen werden können.

Versuchsordnung.

Die von uns angewandte Versuchsanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Mit Hilfe von hochkompr. Stickstoff wurde das flüssige Rohrgasol in den Reaktionsraum geprest, setzte sich dort bei erhöhter Temp. um und verließ den Reaktionsraum nach Entspannung gasförmig. Bei der Entspannung schied sich ein Teil der Reaktionsprodukte flüssig ab; durch Tiefkühlung (-20°) und Aktivkohle wurde der Rest aus dem Endgas entfernt. Die Konstanz des Einsatzes wurde durch dauernde Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit der Endgasmenge erreicht. Die Gesamtmenge des eingesetzten Rohrgasols ergab sich aus Endgas und Flüssigkeitsausbeute.

Der Reaktionsraum bestand aus Eisenrohr mit 10 und 34 mm Ø, das auf einer Strecke von etwa 650-700 mm mittels Bleies erhitzt wurde. Die direkte Beheizung des Reaktionsrohres war prinzipiell auch durchführbar, doch ergaben einige Versuche, daß die Konstanthaltung der Temperatur sehr schwierig war, da sich kleine Stromschwankungen infolge der geringen Masse sofort auf die Temp.

Durchschrift

des Reaktionsraumes auswirkten und dadurch Überhitzung und C-Abscheidung bewirkten.

Bei den meisten Versuchen war das Innere des Reaktionsrohres zur Vermeidung von C-Abscheidung versinnt. Einige abschließende Versuche wurden in versinnten Röhren durchgeführt.

Bei einmaligem Durchgang durch ein Reaktionsrohr ließ sich günstigstenfalls 60-65 % Umsatz erzielen. Zur Vergrößerung des Umsatzes wurde ein zweites und drittes Ofen mit erhöhter Temp. dem ersten nachgeschaltet. Dabei stellte sich, wie bei den Versuchen zu ersehen, die Notwendigkeit heraus, im zweiten und dritten Ofen den Querschnitt zu verengen, um C-Abscheidung zu vermeiden. Die bereits gebildeten flüssigen Produkte wurden zwischen dem 1. und 2. bzw. 2. und 3. Ofen nicht entfernt; ihr Charakter blieb durch die mehrfache Wärmebehandlung unverändert.

1. Hochdruck-Mitteltemperatur-Versuche.

Die Hochdruckversuche wurden bei 100 atü durchgeführt. Sie ergaben, daß es durch stufenweise Erhöhung der Temp. möglich ist, die Ausbeute an flüssigen Produkten auf 94 % des Olefingehaltes zu steigern; dabei tritt keine nennenswerte Zersetzung von KW-Stoffen unter Kohlenstoffabscheidung ein. Die Druckabhängigkeit der Reaktion wurde nicht untersucht, da aus Arbeiten anderer Autoren (s. Literaturverzeichnis) als sicher feststeht, daß erhöhter Druck die Polymerisation bei niedrigerer Temperatur ermöglicht, während Erniedrigung des Druckes Erhöhung der Reaktions temp. erfordert, um zu gleicher Ausbeute zu kommen (vgl. auch Tabelle 5 V. 13-15).

Die Versuche sind in Tabelle 2-4 im einzelnen aufgeführt; V. 10 und V. 13 sind, wenn nichts anderes bemerkt, bei 100 atü und 50 l Endgas/h durchgeführt worden, V. 11 und 12 bei 100 atü und 400-500 l Endgas/h. In Tabelle 2 haben wir die Versuche gruppenweise zusammengefaßt, da die Unterschiede in der Versuchsdurchführung dann klarer erkannt werden.

Die ersten Versuche wurden in einem Einzelofen durchgeführt, um die Versuchsanordnung möglichst einfach zu gestalten. Durch Erhöhung der Temperatur auf 465° gelingt es, bei einmaligem Durchsatz die Ausbeute auf 64 % zu steigern (B 3), ohne daß C-Bildung in größerem Umfang eintritt. Der Olefingehalt ist bis auf 41,0 % gefallen, während die C-Zahl nur unwesentlich herabgesetzt gegangen ist. Die Gesamtmenge an ges. KW-Stoffen in Rahrgasol

Durchschnitt

und Endgas ist in Übereinstimmung mit dem leichten Abfall der C-Zahl fast unverändert geblieben.

Erhöht man die Temperatur auf 500°, (V.4) so steigt zwar die Ausbeute etwas an, auf 74 %, aber die C-Zahl fällt stark ab und die Gesamtmenge der ges. KV-Stoffe ist im Endgas höher als im Ruhrgasol; da auch die Abscheidung von Kohlenstoff etwa auf das 11-fache gestiegen ist, bedeutet die Ausbeute-Erhöhung keinen Vorteil.

Führt man die Temp.-Erhöhung auf 500° C in zwei Stufen durch (V5 u. 6) so wird die C-Bildung zurückgedrängt, während die Ausbeute nicht weiter ansteigt; auch die 3-stufige Umsetzung bei 465, 500 und 520° (V 7-9) bringt, kaum trotz weiteren Abfalls des Olefingehaltes im Endgas auf 12 % (V9), keine Ausbeute-Erhöhung, sondern nur vermehrte Kohlenstoffbildung, die sich besonders bei Versuch 8, der mit erhöhter Aufenthaltsdauer (25 l Endgas/h) gefahren wurde, bemerkbar macht.

Die Erhöhung der Kohlenstoffbildung durch Verlängerung der Aufenthaltsdauer bei (V8) ließ den Schluss zu, daß durch Vergrößerung der Gasgeschwindigkeit die C-Bildung zurückgedrängt werden könnte. Die Erhöhung der Gasgeschwindigkeit durch Verengung des Querschnitts ist um so mehr notwendig, als bei der bisherigen Anordnung mit drei gleichgebauten Öfen die bei der Polymerisation auftretende Kontraktion unberücksichtigt blieb. Diese Kontraktion beträgt bei 60 % Umsatz etwa 20 % und bei 80 % Umsatz etwa 25-30 %. Bei den Versuchen 5-9 ist demnach die Aufenthaltsdauer von Ofen 1 bis Ofen 3 angestiegen (s. Tabelle 4), so daß die C-Bildung schon aus diesem Grunde verständlich wird. Die blätterige Form des Kohlenstoffs deutete weiter darauf hin, daß bereits gebildete Benzine in Ofen 2 und 3 zerstört wurden. Durch Vergrößerung der Gasgeschwindigkeit brachte man die Benzine schneller aus den Zonen erhöhter Temp., sodaß die Flüssigkeitsausbeute sich steigern lassen mußte, ohne daß der Olefingehalt weiter abfiel. Das konnte auch dadurch erreicht werden, wie aus (V10) hervorgeht, daß der Querschnitt von Ofen 3 um 35 % verringert wurde, während Ofen 2 unverändert blieb. Die Aufenthaltsdauer war in Ofen 2 am größten und in Ofen 3 von der gleichen Größe wie in 1. Die Versuchsbilanz ergab, daß 94 % der Olefine zu Flüssigkeiten umgesetzt waren bei einem Olefingehalt von 11 % im Endgas; in Ofen 1 und 3 hatten sich nur geringe Mengen abgeschieden, während in Ofen 2 in Übereinstimmung mit der längeren Aufenthalts-

Durchschnitt

dauer ein Teil der Benzine zerstört worden war.

Die Versuche wurden dann in vergrößertem Masstab fortgesetzt in einem Reaktionsrohr von 34 mm ϕ = 9,1 cm² Querschnitt. Die Durchsatzmenge wurde entsprechend gesteigert bis auf das 10-fache = 500 l/h. In zwei Versuchen (11 u. 12) wurde gefunden, daß die im 10 mm Rohr gefundenen Ergebnisse auch auf die weiteren Rohre übertragbar waren. Bei einmaligem Durchgang bei 465°C betrug die Olefinausbeute 60 %, der Endgehalt an Olefinen 46 % und C-Zahl und Gesamtmenge der ges. KW-Stoffe blieb unverändert (VII). Berücksichtigt man die durch die Reaktion entstehende Kontraktion durch entsprechende Verringerung des Querschnitts in Ofen 2 (25 % Verengung auf 6,8 cm²), so gelingt es in einem 2stufigen Umsatz bei 465 und 500° 80 % der Olefine ohne größere C-Bildung in flüssige Produkte zu verwandeln.

Zum Abschluss dieser Versuchsreihe wurde ein unverzinnertes Eisenrohr von 10 mm ϕ untersucht (V13). Dabei ergab sich, daß die Verzinnung nicht notwendig ist; man erhält im Eisenofen die gleichen Ausbeuten ohne C-Abscheidung wie im verzinneten Ofen.

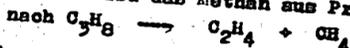
In Tabelle 4 sind einige für die technische Durchführung des Verfahrens wichtige Daten zusammengestellt, Aufenthaltsdauern und Ausbeutezahlen. Die Aufenthaltsdauern betragen pro Stufe etwas mehr als 1 Minute, also bei dreistufigem Verfahren 3-4 Minuten insgesamt. Der stündliche Durchsatz an Ruhrgasol betrug bei 94 % Umsatz 1362 kg/m³ Reaktionsraum, die Ausbeute an Flüssigprodukt 1,52 l/m³ gasf. Ruhrgasol und ca. 1000 l / m³ Reaktionsraum / h. Die Reaktionswärme der Polymerisation haben wir bei unseren Versuchen nicht messen können, da wir die Temp. stets außerhalb des Reaktionsraumes im Bleibad gemessen haben. Nach Egloff beträgt die Temp.-Erhöhung im Verlaufe der Reaktion etwa 50-60°, doch wird diese Zahl vom Olefingehalt des Ausgangsgases abhängig. Bei einer Polymerisation in größerem Masstab muß auf jeden Fall der Reaktionsraum gekühlt werden.

Tiefdruck - Hochtemperatur- Versuche.

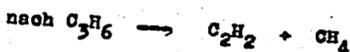
Eine zweite Versuchsreihe wurde zwischen 600 und 700° bei 5-20 atü durchgeführt. (Tabelle 5 u. 6). Bei diesen Versuchen sind die Flüssigkeitsausbeuten im allgemeinen nicht so groß wie bei dem Hochdruckverfahren, da die Temp. bereits so hoch sind, daß man in das Gebiet der Methanabspaltung aus unges. und ges. KW-Stoffen kommt. Demgemäß findet man bei allen Versuchen mit

Durchschnitt

Flüssigkeitsausbeuten über 35 % außerordentlich niedrige C-Zahlen 1,5 - 2,0 und einen großen Überschuss von ges. KW-Stoffen im Endgas gegenüber Ruhrgasol (vgl. die drei letzten Spalten in Tabelle 5). Der Reaktionsmechanismus der Methanbildung ist in Einklang mit obiger Überlegung ein ganz anderer, als bei den Hochdruckversuchen, da bei diesen die Verringerung der C-Zahl konform ging mit Kohlenstoffbildung, während bei den Hochtemperatur-Versuchen zwar Feer, aber kein Kohlenstoff abgeschieden wurde. Wahrscheinlich wird das Methan aus Propan



und Propylen



gebildet.

Das primär gebildete Acetylen wird sofort zu Aromaten polymerisiert und das Äthylen bleibt z.T. unverändert (vgl. Tab. 6, z.T. bis 10 % Äthylen im Endgas) z.T. polymerisiert es sich und spaltet dann ebenfalls unter Aromatenbildung Wasserstoff ab (vgl. Tabelle 6, V.14, 20-22, hoher H_2 -Gehalt). In Übereinstimmung damit findet man bei den Flüssigkeiten mit steigender Reaktionstemperatur erhöhten Aromatengehalt.

Im Einzelnen ergibt sich aus Tabelle 5 und 6 bei Gruppenweiser Zusammenfassung der Versuche folgendes: Versuch 14-16 sind bei 600° und etwa 50 l Endgas/h durchgeführt worden bei verschiedenen Drücken (20, 10 und 5 atü) und demnach auch verschiedenen Aufenthaltsdauern 24,13,6 und 5,7 sec. Die Ausbeute steigt mit Erhöhung des Druckes von 25 auf 44 % an, die C-Zahl fällt aber infolge der verlängerten Aufenthaltsdauer stark ab von 2,73 auf 2,05 und der Überschuss an ges. KW-Stoffen im Endgas wird größer.

Vergleicht man V 16,18,20 einerseits und 17,19,21 andererseits, die bei 5 atü und 50 l bzw. 10 l Endgas/h und 600, 650 und 700° durchgeführt wurden, so ergibt sich, daß bei gleichbleibender Temperatur die Ausbeute an fl. Produkten bei Verringerung des Durchsatzes ansteigt; der Überschuss an ges. KW-Stoffen steigt in gleicher Richtung an, während die C-Zahl abfällt mit Ausnahme der beiden Versuche bei 700°, bei denen die C-Zahl trotz Vergrößerung des Überschusses an ges. KW-Stoffen konstant geblieben ist. In beiden Reihen wirkt sich steigende Temp. beinahe gleichmäßig dahin aus, daß die Ausbeute an fl. Produkten und der

Durchschnitt

003641
607

Überschuss an ges. KW-Stoffen im Endgas ansteigt, während die C-Zahl abfällt.

Im günstigsten Fall wurden bei einmaligen Durchsatz 53 % der Olefine in fl. Produkte umgewandelt, wobei der Olefingehalt des Endgases 13 % Propylen und 10 % Äthylen betrug. Die C-Zahl ist dabei auf 1,62 heruntergegangen. (Vgl. Fig 4)

Untersuchung der flüssigen Produkte.

Die flüssigen Produkte wurden nach verschiedenen Richtungen hin untersucht.

- a) spez. Gewicht
- b) Gehalt an Ungesättigten
- c) Siedeverlauf
- d) Oktanzahl in Mischung mit Fischer-Bensin

a) In der folgenden Tabelle 7 sind die spez. Gewichte der bei den Versuchen 1-22 erhaltenen Flüssigkeiten zusammengestellt.

Tabelle 7.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
ρ_{20}^0	0,831	0,807	0,772	0,775	0,787	0,787	0,786
	8	9	10	11	12	13	
	0,833	0,811	0,807	0,760	0,767	0,768	
	14	15	16	17	18	19	20 21 22
	0,848	0,810	0,763	0,760	0,815	0,804	0,902 0,856 0,941

In der ersten Versuchsreihe beträgt das spez. Gew., abgesehen von einigen Versuchen bei niedriger Temp. oder C-Abscheidung 0,76 - 0,79

Die Benzine der Hochtemp. - Polymerisation sind wesentlich schwerer, ein deutliches Zeichen ihres stärkeren Aromatengehaltes. In Abhängigkeit von Temp., Druck und Aufenthaltsdauer ergeben sich Zahlen von

0,76 - 0,94 ,

wobei das spez. Gewicht mit steigender Reaktionstemp. deutlich ansteigt.

b) Gehalt an Ungesättigten.

Der Gehalt an Ungesättigten wurde mittels Phosphorperoxyd-Schwefelsäure nach Kattwinkel bestimmt. Bei den Hochdruckversuchen wurden

55 - 65 Vol. % gefunden,
Durchschnitt

während sich bei den Hochtemperaturversuchen 85-100 % ergaben. Auch hier deutet der höhere Gehalt an Unges. auf eine stärkere Aromatisierung hin.

c) Siedeverlauf.

Der Siedeverlauf der Benzine beider Versuchsreihen (Fig. 3 und 4) ist für jede Reihe ziemlich einheitlich, wie aus den Siedekurven hervorgeht. Beim Vergleich beider Kurvenreihen fällt der besonders steile Verlauf der Kurven der Hochtemp.-Benzine im Bereich 70-110° auf, ein neuer Hinweis auf den hohen Aromatengehalt der Benzine. Bei den Hochdruckbenzinen ist ein Unterschied im Siedeverhalten bei mehrmaligem Durchgang der Benzine durch die heiße Zone kaum feststellbar. Wenn vorhanden, werden die Benzine höchstens leichter flüchtig. Im Mittel ergibt sich aus den beiden Versuchsreihen folgender Siedeverlauf

	Hochdruck- benzin	Hochtemperatur- benzin
Siedebeginn	33°	50°
50 % Punkt	122°	100°
bei 200°	73 %	70-90 %
Siedeschluss	300-320°	230-360°
Rest	3,7 %	7,5 %
Sieverlust	4,3 %	3,2 %

Die beiden Benzintypen unterscheiden sich in ganz charakteristischer Weise voneinander, während das Hochdruckbenzin entsprechend seinem geringeren spez. Gew. mehr leichtsiedende Anteile und höheren Dampfdruck hat, liegt bei dem Hochtemp.-Benzin trotz späteren Siedebeginns der 50 % Punkt schon bei 100° gegenüber 122° bei dem Hochdruckbenzin. Der Anstieg von 120° an bis zum Siedende ist entsprechend der höheren Entstehungstemperatur bei dem Hochtemperaturbenzin wesentlich flacher und der Destillationsrückstand größer als bei dem Hochdruckbenzin. Diese Charakteristik der Polymerbenzine befindet sich in Übereinstimmung mit den Angaben amerikanischer Autoren.

d) Oktanzahl.

Die Oktanzahl der von uns hergestellten Polymerbenzine wurde in Mischung mit Fischer-Benzin ermittelt (s. Fig. 1 und Tab. 1) wie schon in der Einleitung besprochen, entsprechen die Antiklopf-eigenschaften denen amerikanischer Polymerbenzine.

Anlagen.

Dat. I. V.

Durchschrift

Klein

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

ROSEAS
603

Tabelle 1

Oktanzahlen von Mischungen mit Polymerbenzin.

1) nach Egloff

% Polymerbenzin	100	0	5	10	15	20	25
Oktanzahlen	81	44	48	52	56	59	62
Misch.-O.Z.			124	124	123	119	116

2) Polymerbenzin eigener Herstellung (Fraktion -185°)

100 atü 470 - 500 $^{\circ}$

Benzin: A-Kohle Benzin P.S.

Fraktion bis 145 $^{\circ}$ - 150 $^{\circ}$

% Polymerbenzin	100	0	12,5	25	50
Oktanzahlen	85	45	55	59	67
Misch.-O.Z.			125	104	89

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 2

608522
607

Hochdruck- Mitteltemperatur - Versuche
100 atü , 400 - 520°

I. Versuche in Verzinneten Rohren.

10x24 mm ϕ (0,78 cm² Querschnitt 50 l Endgas/h)

Nr.	Temp.	Versuchs- dauer Std.	Endgas		Flüssig- keit g	Ausbeute		C-Ab- schei- dung v. Oief.	C-Zahl Ruhr- gasol	C-Zahl End- gas
			1	g		Ruhr- gasol	Oief.			
a) Ein Ofen										
1	400	13 h	637	1197	165	12,1	17,3	0,04		
2	430	10 h	500	935	181	16,2	23,3	0,06		
3	465	8 h	430	715	524	42,0	64,0	0,09	2,78	2,64
4	500	7 h	380	605	531	46,0	74,0	1,08	2,78	2,41
b) Hintereinanderschalten von 2 Öfen (ohne Einbauten)										
I II										
5	462 467	29 1/2	1703	3040	1730	36,2	55,0	0,19	2,78	2,69
6	482 500	19	1141	2064	1530	42,5	65,4	0,48	2,78	2,55
c) Hintereinanderschalten von 3 Öfen (ohne Einbauten)										
I II III										
7	460 500 520	10 1/2	525	830	514	38,4	61,8	nicht best.	2,78	2,44
8	460 500 520	20 3/4	665	1025	560	34,0	55,8	6,02	2,72	2,26
			1) 25 l Endgas / h		2) C-Abscheidung in Ofen II 2,0% Ofen III 4,0%		3) davon Ofen 1 0,5%, Ofen 2 0,8%, Ofen 3 2,1%			
9	470 500 520	13	733	1142	811	40,7	67,0	3,12	2,72	2,39
d) Hintereinanderschalten von 3 Öfen In Ofen 3 durch Einbauten Querschnittsverengung (Querschnitt: Ringraum von 0,5 cm ²)										
I II III										
10	470 500 520	3	152	208	300	57,9	94,0	3,34	3,05	2,33
			4) C-Abscheidung nur in Ofen 2, Ofen 1 und 3 frei							
II. Versuche in verzinneten Rohren mit 34 mm ϕ (9,1 cm ²) mit vergrößertem Durchsatz 400 u. 500 l/Endgas/h										
a) Ein Ofen										
11	465	6	2601	4975	2990	37,0	59,7	-	3,04	2,97
b) Zwei Öfen; Ofen II mit Querschnittsverengendem Einbau (Querschnitt: Ringraum von 6,8 cm ²)										
12	455 495	7	2775	4900	5213	51,5	80	0,18	3,04	2,73
III. Versuche in nicht verzinneten, eisernen Rohren mit 10 mm ϕ										
13	470	8 3/4	450	835	544	39,4	63	0,1	2,78	2,69

Durchschrift

003845 608

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 3

Endgas-Analysen für Hochdruck-Mitteltemperatur-Versuche.

Nr.	CnHm	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	CnH _{2n+2}	N ₂	C-Zahl	Dichte bez. auf Luft	litr.Geg. bei 20°
1	59,2	0,8	0,5	0,5	0,3	37,5	1,2	1,46	1,77	1,83
2	59,5	0,5	0,4	0,6	0,6	35,7	2,7	-	1,45	1,75
3	41,0	1,5	0,2	0,3	1,4	53,1	2,5	2,64	1,365	1,66
4	20,9	1,0	0,4	0,3	2,4	73,0	2,0	2,41	1,31	1,585
5	46,0	1,0	0,5	0,4	0,1	48,0	4,0	2,69	1,40	1,69
6	19,7	1,1	0,5	0,5	0,9	73,2	4,2	2,55	1,396	1,69
7	15,0	1,2	0,4	2,2	0,8	76,0	4,4	2,44	1,28	1,55
8	17,0	0,6	0,4	0,4	0,7	76,1	4,8	2,26	1,29	1,56
9	11,8	1,0	0,0	0,3	0,9	80,0	6,0	2,39	1,29	1,56
10	10,7	0,8	0,2	0,6	2,5	82,4	2,8	2,23	1,128	1,37
11	46,4	0,6	0,5	0,5	0,6	47,8	3,6	2,97	1,645	1,99
12	24,8	0,7	0,5	0,8	0,7	71,5	1,0	2,75	1,45	1,756
13	38,5	1,6	0,5	0,0	1,3	54,6	3,5	2,69	1,53	1,85

Durchschrift

003846600

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 4

Nr.	Aufenthaltsdauern Ofen			Gesamt	Durchsatz kg m ³	Reaktions- Std.	Flüssigk. Ausbeute	
	I	II	III				Ruhrg. Kontakt/h	kg/m ³
1	2'10"	-	-	2'10"	2275		240	276
2	1'56"	-	-	1'56"	2420		324	393
3	1'25"	-	-	1'25"	3370		845	1425
4	1'17"	-	-	1'17"	3550		930	1650
5	1'22"	1'37"	-	1'59"	1760		724	637
6	1'10"	1'20"	-	2'30"	2065		850	877
7	1'43"	1'58"	2'8"	5'44"	930		765	335
8	2'53"	3'10"	3'18"	9'21"	575		682	196
9	1'25"	1'39"	1'45"	4'49"	1108		815	452
10	1'15"	1'30"	1'11"	3'56"	1362		1156	788
11	2'6"	-	-	2'6"	2270		795	845
12	1'58"	1'45"	-	3'43"	1406		1028	721
13	1'22"	-	-	1'22"	3435 3222		790	1350

Durchschnitt

003847

610

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 5

Tiefdruck- Hochtemperatur-Versuche.
in 10 mm Rohren.

Nr.	Temp.	Druck atü	Versuchs- dauer l/h 1.Std.	Endgas Ltr.	Flüssigkeit		
					g	g	
14	600	20	8 3/4	50	443	620	25,3
15	600	5	3	50	164	286	52
16	600	5	6 1/2	50	306	535	114
17	600	10	12	40	485	839	229
18	600	5	14 1/2	50	200	303	73
19	650	5	3 3/4	50	190	298	76
20	650	5	16 3/4	50	204	242	96
21	700	5	13 1/2	50	685	842	298
22	700	5	27	10	337	339	176

Nr.	Ausbeute % Ruhr- gasol	Unge- sättigte	Aufent- halte- dauer in sec.	C-Zahl		g ges. KW-Stoffe		
				Ruhr- gasol	End- gas	Ruhr- gasol	Endgas	
14	27,0	44,6	24	3,02	2,03	242	330	+ 37 %
15	14,5	23,6	5,7	3,02	2,73	94	96,5	-
16	17,6	27,0	5,9	3,02	2,65	180	178	-
17	21,4	33,0	13,6	3,02	2,57	296	295	-
18	19,4	31,3	21,9	2,72	2,24	107	126	+ 18 %
19	20,3	31,3	5,6	2,72	2,13	98	112	+ 15 %
20	28,4	43,6	27,6	2,72	1,67	94	122	+ 30 %
21	26,1	40,2	6,2	2,72	1,55	316	400	+ 26 %
22	34,2	52,6	27,6	2,72	1,62	143	210	+ 47 %

Durchschnitt

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

003848611

Tabelle 6

Endgas-Analysen für Hochtemp.-Tiefdruck-Versuche.

Nr.	CH ₄	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	CnH _{2n+2}	H ₂	C-Zahl	Dichte bez. a. Luft	1-Geg. b. 20°
14	27,8	6,0	0,5	0,4	2,9	59,2	3,2	2,03	1,156	1,40
15	41,2	2,8	0,4	0,2	0,9	31,0	23,5	2,57	1,334	1,615
16	56,5	2,3	0,6	0,4	0,8	35,1	4,3	2,73	1,443	1,746
17	54,5	2,8	0,2	0,3	0,5	35,7	6,0	2,65	1,445	1,749
18	41,9	6,2	0,4	0,3	0,9	45,5	4,8	2,24	1,25	1,513
19	43,0	7,0	0,5	0,4	0,8	44,3	8,0	2,135	1,295	1,566
20	21,8	10,7	0,3	0,3	5,5	56,5	4,9	1,67	0,981	1,186
21	26,5	1,2	0,3	0,6	6,0	58,9	6,5	1,55	1,015	1,228
22	13,0	10,5	0,6	0,3	8,2	60,4	7,0	1,62	0,83	1,005

Durchschrift

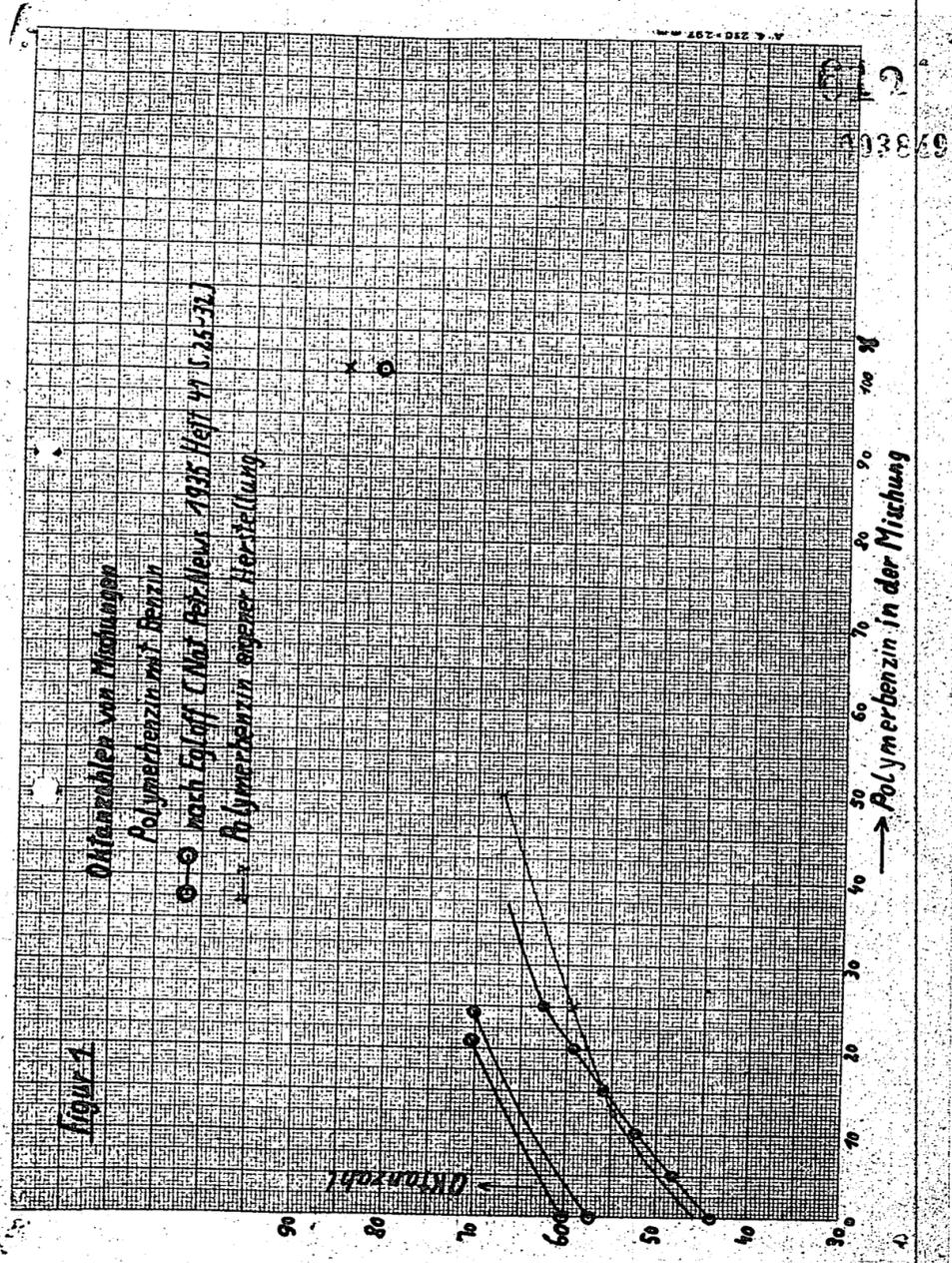
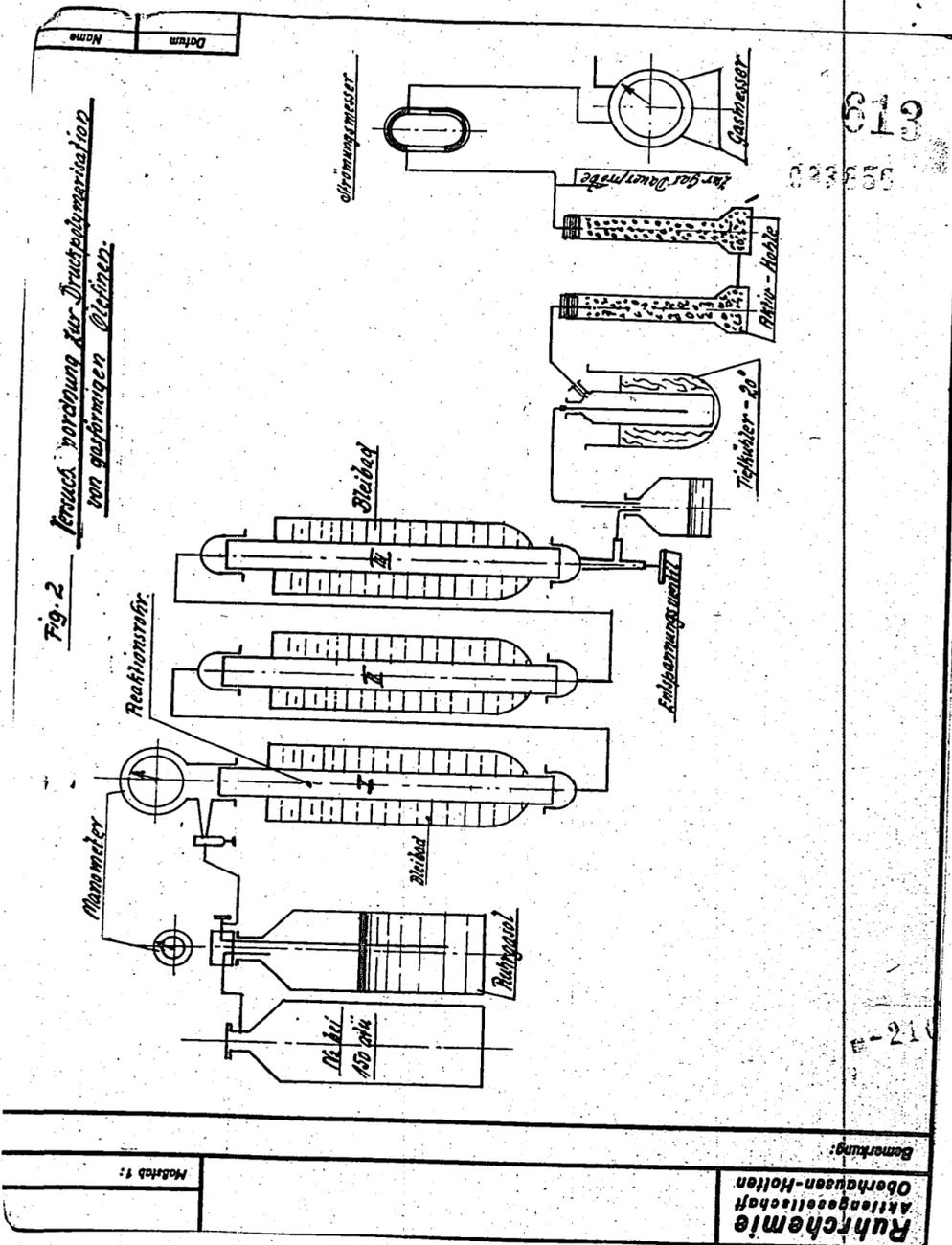


Fig. 2 Versuchsvorrichtung zur Druckpolymerisation von gasförmigen Olefinen.



019

023550

21

Bemerkung:
 Ruhrchemie
 Aktiengesellschaft
 Oberhausen-Holten

Maßstab 1:

Name

Datum

