

000384 000381

Oberhausen-Holten, den 18. Juli 1939

Herrn Prof. M a r t i n
" Dr. H a g e m a n n
" Dir. A l b e r t s
" Dipl. Ing. W i l k e

Schriftverkehr	
Eingang:	20.7.1939
Lfd. Nr.:	2118
Beantw.:	/

Betr.: Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der

- | | | |
|---|---|-------------------------|
| 1.) C_3 - Fraktion, | } | Unter Zugabe von Wasser |
| 2.) C_4 - Fraktion, | | |
| 3.) $C_3 + C_4$ -Mischung | | |
| 4.) Selektive Polymerisation von Iso- C_4H_8 in Gegenwart von C_3+C_4 -Gemisch mit H_2O - Zugabe. | | |

Die Arbeit hatte den Zweck, die Unterschiede der entstehenden verschiedenen Polymerbenzine in Bezug auf ihre Eigenschaften festzustellen und die günstigsten Versuchsbedingungen bei Anwendung der einzelnen Gas-Fractionen zu finden.

Die Arbeitsweise und Apparatur war dieselbe, wie sie in dem Bericht vom 12.5. d.J. geschildert wurde.

Um während der Katalyse eine Wasserabgabe aus dem Kontakt zu verhindern, wurde bei allen Versuchen ca. 1 Mol. H_2O , bezogen auf das durchgesetzte Gasel zugegeben. Der Ofen wurde immer mit einem Druck von 60 at gefahren. Die Durchsätze wurden so gehalten, dass eine 90 - 95 %ige Polymerisation stattfand. Es wurden folgende Temperaturen angewandt:

150°-160°	bei der Polymerisation von 1 - C_4H_8
180°-190°	" " " " C_4H_8
195°-200°	" " " " C_4H_8
205°-215°	" " " " $C_3H_6+C_4H_8$
	" " " " C_3H_6

Von jedem Produkt wurden 10 - 15 l hergestellt. Es wurde sowohl die Fraktion bis 165 °C als auch bis 200 ° in hydrierten und nicht hydrierten Zustand untersucht und mit und ohne Pb-Zusatz die Oktan-Zahlen der 4 Benzine bestimmt.

1.) Polymerisation der C_3 - Fraktion.

Bedingungen: 205 - 215 °C, 60 at, 400 cm³/h.

Die Eigenschaften der Benzine sind folgende:

Tabelle I

000385

	Roh	-165°dest nicht hydr.	-200°dest nicht hydr.	- 165 °dest hydriert	-200 °des hydriert
d ₂₀	0,730	0,717	0,725	0,713	0,721
nd ₂₀	1,4252	1,4109	1,4198	1,4024	1,4061
Reid-Dr.	0,41	0,15	0,20	0,0	0,0
Unge.s.M.K%	84 %	88 %	80 %	Jed-Z. 0,7	J-Z. 2,1
O.F.R.					
O.-Z-Motor	-	81	81	63,7	59
" " MPb	-	87,5	85,7	84,3	82,7
S.B.°C	44°	48°	43°	81°	82°
S.E.°C	230°	178°	204°	182°	204°
10 %	87°	90°	81°	95°	99°
T 50 %	138°	120°	125°	119°	130°
95 %	212°	167°	187°	168°	190°

Das Einsatzgas, das dazu verwendet wurde, hatte eine G-Zahl von 3,1 und wurde durch Destillation von Gasol mittels Druckdestillationskolonne, die in der Arbeit vom 21.6. beschrieben worden ist, erhalten. Die Siedekurven der einzelnen Produkte liegen auf Beiblatt 1 vor.

2.) Polymerisation der C₄ - Fraktion.

Bedingungen: 180°-190°C, 60 at, 400 ccn/h

Die Tabelle II zeigt die Eigenschaften dieser Benzine:

Tabelle II

	Roh	-165°dest n.hydr.	-200°dest n.hydr.	-165°dest hydriert	- 200°dest hydriert
d ₂₀	0,729	0,722	0,734	0,712	0,718
nd ₂₀	1,4254	1,4270	1,4212	1,4021	1,4054
Reid-Dr.	0,47	0,33	0,11	0,17	0,1
Unge.s.M.K%	88 %	89 %	89 %	J.Z.=2,5	J.Z.= 0
O.F.R.					70
O.Z-Motor	80,3	81	80	72,6	72,4
" " +Pb	-	85	85	87,5	86
S.B.°C	34°	35°	38°	54°	60°
S.E.°C	227°	182°	195°	187°	194°
10 %	41°	91°	98°	102°	107°
T 50 %	116°	113°	117°	116°	123°
95 %	210°	171°	184°	175°	184°
S.K.Z.	-	Durchschnitt	124	123	132

Das Einsatzgas hatte eine C-Zahl von 3,98 und wurde ebenso wie die C₃-Fraktion durch Destillation gewonnen. Die Siedekurven sind auf Beiblatt 2 wiedergegeben.

Beim Vergleich der beiden Tabellen ist nur ein wesentlicher Unterschied bei den Oktanzahlen im hydrierten Zustand festzustellen. Die Abnahme beträgt bei der C₄-Fraktion 8 - 10 O-Z. (von 80 auf 70), während sie bei der C₃-Fraktion 18 - 20 O-Z. (von 80 auf 60) ausmacht. Die Bleiempfindlichkeit der hydrierten C₃-Fraktion ist jedoch so gross, dass mit Blei-Zusatz wieder ein gewisser Ausgleich (84, 87) stattfindet.

3.) Polymerisation der C₃+C₄-Mischung.

Bedingungen: 195-200°, 60 at, 300-400 cm/h.

Eigenschaften der Benzine:

Tabelle III

	Roh	-165° dest. n.hydr.	-200° dest. n.hydr.	- 165° dest. hydriert	-200° dest. hydriert
d ₂₀	0,729	0,733	0,738	0,727	0,734
nd ₂₀	1,4198	1,4193	1,4213	1,4166	1,4214
Reid-Fr.	0,35	0,2	0,1	0,1	0,0
Ungea.n.K%	90 %	93 %	91 %		
Jod-Zahl	-	295	294		
O.Z.-Motor	-	80,2	80,0		0,7
OPR	-			69,9	70,5
" " +Pb	-	84,5	85		
B.E.°C	29°	51°	63°	85	86,2
S.E.°C	234°	180°	192°	58°	62°
10 %	-	100°	103°	103°	193°
T 50 %	127°	116°	122°	101°	102°
95 %	190°	170°	178°	112°	119°
				167°	175°

Zu dieser Polymerisation wurde gewöhnliches Gasol verwendet.
Zusammensetzung:

	Einsatzgas	Dauerprobe von Abgas
CO ₂	2,1	2,9
C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈	30,7	3,8
C ₂ H ₄	1,6	1,8
O ₂	0,5	0,8
CO	0,3	0,4
H ₂	0,5	0,8
C _n H _{2n+2}	49,7	68,7
N ₂	14,6	20,8
C-Zahl	3,6	3,3

Es liegt in diesem Falle eine 91 %ige C₃-C₄-Polymerisation und eine geringe C_n-Polymerisation (ca. 184%) vor. Die Abnahme der C-Zahl wird durch die grosse Löslichkeit von Butan in Polymer-Benzin verursacht.

4.) Selektive Polymerisation von 1-C₄H₈
in Gegenwart von C₃H₆

Bedingungen: 150 - 160°C, 60 at, 200 cm/h.

Es wurde als Einsatz Gasol genommen, das 2 - 4 % 1-C₄H₈ enthielt. Die Polymerisation wurde beim ersten Versuch so geführt, dass sie dass sie 10-20 % höher lag, als die doppelte Menge 1-C₄H₈. Die Eigenschaften des erhaltenen Bensins gibt die Tabelle IV wieder:

Tabelle IV

88	Roh	-165° dest. n.hydr.	-200° dest. n.hydr.	-165° dest. hydriert	-200° dest. hydriert
d ₂₀	0,716	0,728	0,732	0,717	0,724
nd ₂₀	1,4200	1,4198	1,4215	1,4064	1,4109
Reid-Dr.	0,78	0,27	0,23	0,11	0,1
Unges.K%	88 %	90 %	90 %	♦	0
O.Z.Res.	95	95	95,2	-	94
O.Z.(CFR)	80,5	80,2	80,2	84	83
Motor					
O.Z.Mit Res.	-	82,0	-	Üb. 100	Üb. 100
Pb(CFR) Mot.	-	97	-	90,5	89,5
S.B.	31°C	40°C	40°C	38	42
S.B.	215°C	166°C	186°C	177°C	201°C
10 %	-	93°C	97°C	101°C	102°C
T 50 %	110°C	108°C	109°C	109°C	113°C
95 %	187°C	150°C	168°C	151°C	172°C
S.K.Z.	113	110	114	113	120

Da das $1-C_8H_{16}$ hier bereits das Übergewicht erhalten hat, tritt beim Hydrieren eine Oktan-Zahl-Erhöhung ein. Bei späteren Versuchen wurde die Polymerisation so eingesteuert, dass 1 Teil $1-C_4$ mit 1 Teil $n-C_4$ reagiert. Die Oktanzahlen erhöhten sich folgendermassen:

Poly.-Benzin aus	O.Z. C.F.R. Research	O.Z. C.F.R. Motor
$1-C_4H_8$, unhydr.	97,2	84
$1-C_4H_8$, hydr.	90,5	89,1
$1-C_4H_8$, hydr. + 0,9 Pb	100	99,2

+) Es ist in diesem Falle interessant, wie die R.O.Z. beim Hydrieren abfällt, während die M.O.Z. gleichzeitig ansteigt.

Diskussion der Siedekurven.

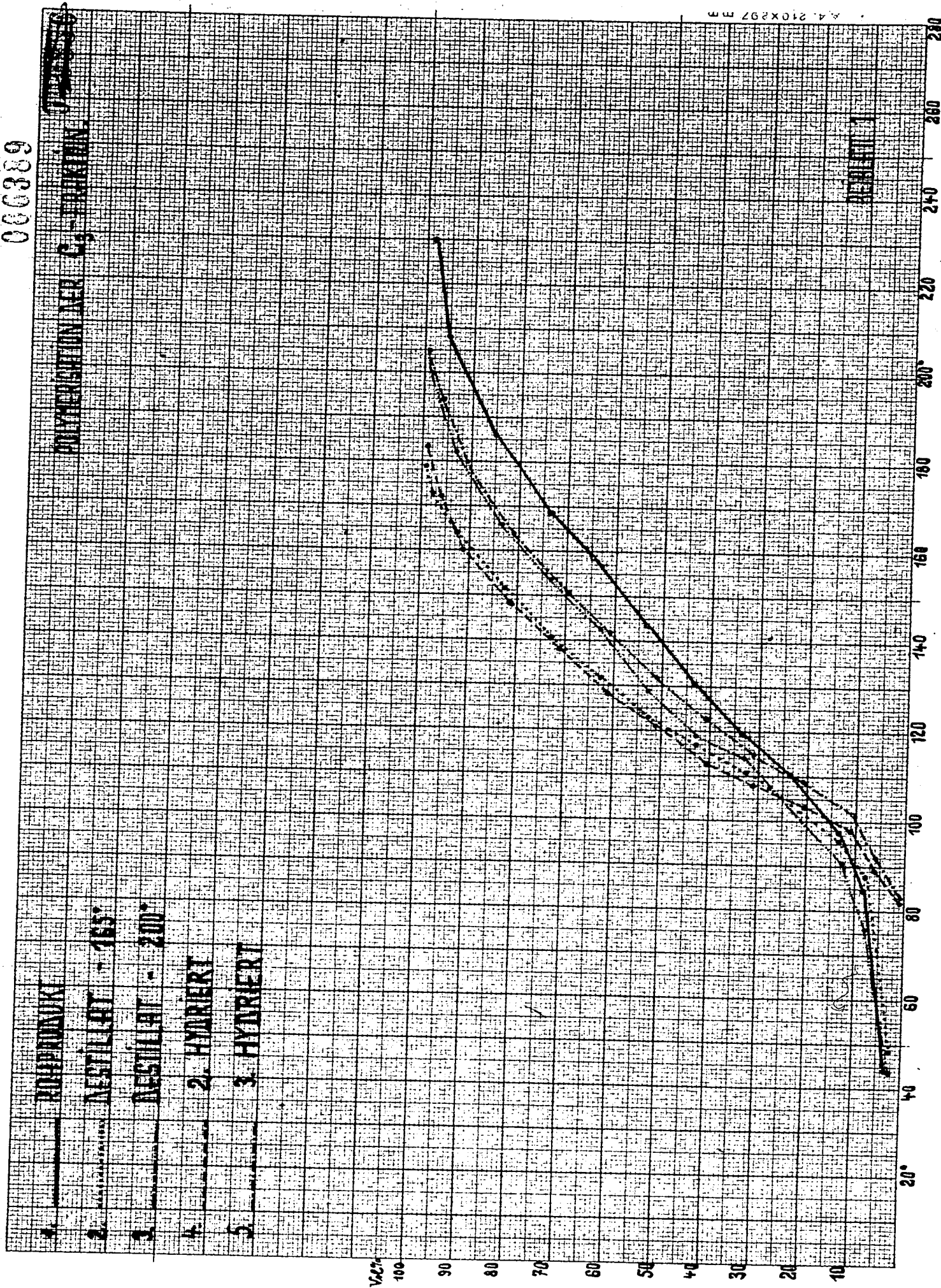
Auf den Beiblättern 1-3 sind die Siedekurven der C_3-C_4 - Fraktion und des Gemisches C_3+C_4 wiedergegeben. Es ist daraus zu erschen, dass in allen Fällen beim Rohprodukt mehr als 90 Vol% bis $200^\circ C$ übergehen. Wenn nicht mehr als 10-15 % Poly.-Benzin zu dem Fertig-Benzin zugemischt werden, kann wahrscheinlich das gesamte Produkt zum Zusetzen verwendet werden, denn die über $200^\circ C$ siedenden Bestandteile machen dann in der Mischung weniger als 1 % aus. Da es sich um Produkte handelt, die ein Siedeende von $220 - 230^\circ C$ haben, ist dies um so leichter möglich. Demnach entstehen in Bezug auf Verwendung als Autobenzin praktisch keine Verluste. Beiblatt 4 zeigt die Siedekurven des Produktes bei der selektiven Polymerisation von $1-C_4$. Durch die milden Bedingungen bei dieser Polymerisation gehen bis $165^\circ C$ 90 Vol% über, die als Fliegerbenzin verwendbar sind.

Für den Zusatz zu unseren F.-T.-Produkten ist das verhältnismässig hohe spez. Gewicht von durchschnittlich 0,73 und der hohe Blendwert von 110 (bei 10-15 % Poly.-Benzin-Zusatz) von besonderem Vorteil.

Heinrich Lücke

000389

POLYMERIZATION OF C₃-FRACTION



000390

1. ROHPRODUKT

2. DESTILLAT - 165°

3. DESTILLAT - 200°

4. 2. HYDRAT

5. 3. HYDRAT

POLYMERISATION DER C₁₂-ERAKTION

Vol%

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

20°

40

60

80

100

120

140

160

180

200°

220

240

260

280

REKURIV

3 210x297 3



006391

POLYMERISATION DER C₃-+C₄-MISCHUNG

006391

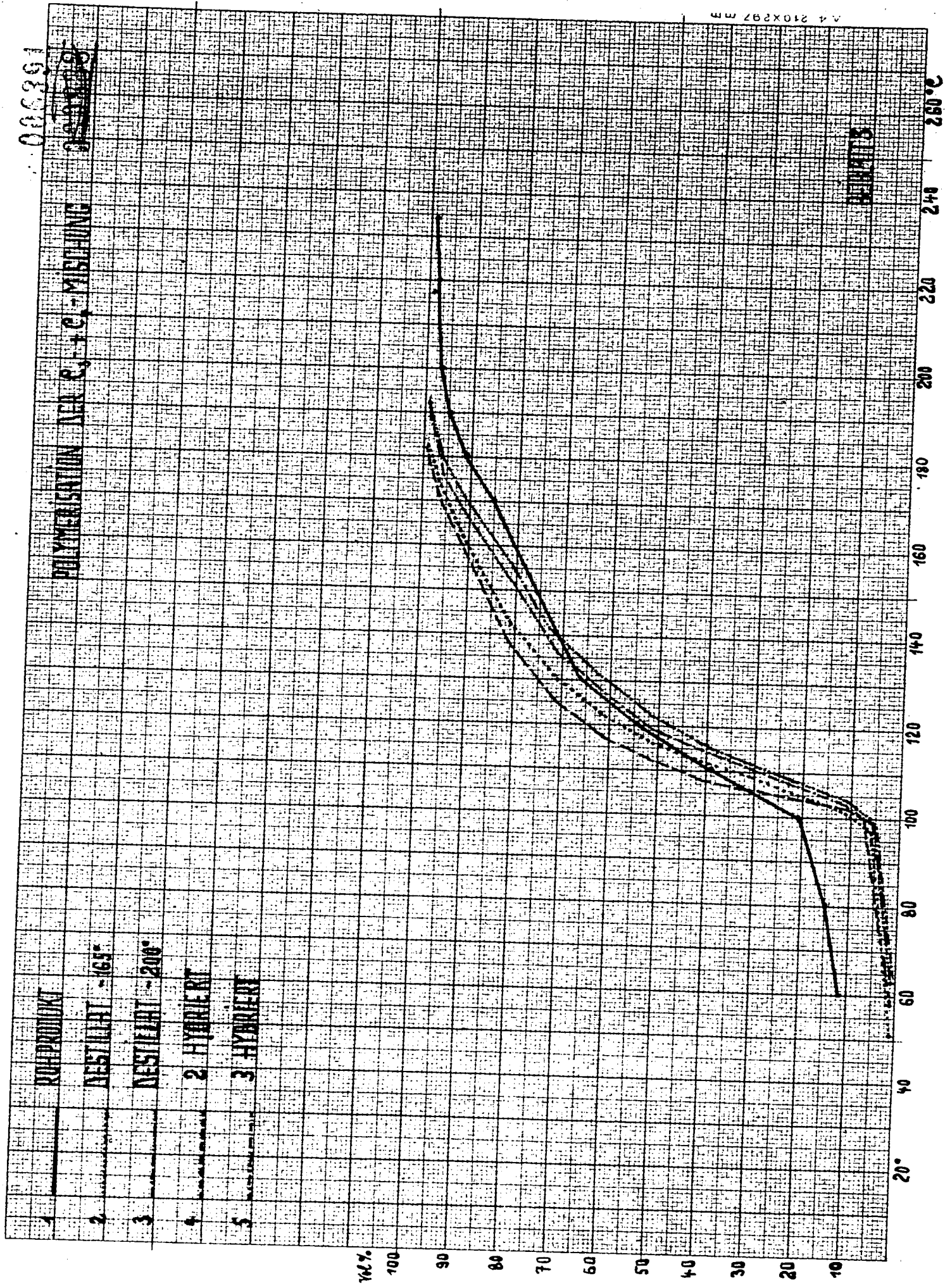
ROHPRODUKT

DESTILLAT -165°

DESTILLAT -200°

2 HYDRAT

3 HYDRAT



006392

006392

SELECTIVE POLYMERIZATION IN SO_2

ROHPPRODUKT

1. NESTILEN - 165°

2. NESTILEN - 200°

3. HYDRIERT

4. HYDRIERT

5. HYDRIERT

Vol %

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

20°C

40

60

80

100

120

140

160

180

200

220

240

260

280°

HERNITZ

AA 210x202 33

