

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
6. FEBRUAR 1943

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 730 995

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1<sup>06</sup>

R 102113 IV d/12<sup>o</sup>

918

Dr. August Hagemann in Duisburg-Meiderich  
und Dr. Heinrich Tramm in Mülheim, Ruhr-Speldorf

sind als Erfinder genannt worden.

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

Verfahren zur Herstellung benzinartiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Polymerisation von Olefin-Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 17. April 1938 an  
Patenterteilung bekanntgemacht am 24. Dezember 1942

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Es ist bekannt, Olefinkohlenwasserstoffe unter Anwendung von Katalysatoren zu benzinartigen Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren. Bei dieser Reaktion ist die Anwendung mäßiger Drucke vorteilhaft, weil auf diese Weise eine zu weitgehende Bildung hochsiedender, als Motortreibstoff nicht mehr verwendbarer Kohlenwasserstoffe vermieden wird.

Es zeigte sich nun, daß unter Anwendung von Druck und Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen zu Benzinkohlenwasserstoffen unnötige Temperatursteigerungen innerhalb des Reaktionsraumes vermieden werden müssen, da sie zur Bildung unerwünscht schwerer Polymerisate führen. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird die Poly-

merisation der Olefine derart geleitet, daß im unteren Teil des Reaktionsraumes die Olefinumsetzung nur unvollständig verläuft und erst beim Durchströmen der oberen Teile des Reaktionsraumes vervollständigt wird. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Kohlenwasserstoffströmungsgeschwindigkeit von der Eintritts- zur Austrittsstelle der Apparatur fortschreitend verkleinert, indem der Strömungsquerschnitt in gleicher Richtung ständig, z. B. stufenweise, erweitert wird.

Im Gegensatz zur rein thermischen Polymerisation ist bei einer gleichartigen katalytischen Kohlenwasserstoffumwandlung die Strömungsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Wird sie erfindungsgemäß durch Querschnittserhöhung vermindert, so steht dem

durchlaufenden Kohlenwasserstoffgemisch gegen Ende der Umwandlungsperiode eine wesentlich erhöhte Kontaktmenge zur Verfügung. Die in diesem Reaktionsabschnitt besonders große Kohlenstoffabscheidung verteilt sich daher auf einen größeren Kontaktmasseraum, wodurch eine erhöhte Ausbeute an Polymerbenzin möglich ist.

Eine zur Ausführung des neuen Verfahrens geeignete Vorrichtung ist aus der beiliegenden Zeichnung ersichtlich.

Die Vorrichtung besteht aus einer Anzahl übereinander angeordneter und jeweils sich vergrößernder Abteilungen *A*, *B*, *C* und *D*, die am Boden jeweils ein Gaseintrittsrohr  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  bzw.  $E_4$  haben und mit einem Abflußrohr  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  bzw.  $F_4$  versehen sind. Die Reaktionsräume *A*, *B*, *C* und *D* sind mit Katalysatormasse angefüllt. Die umzusetzenden Olefine treten bei *G* in die Vorrichtung ein, durchströmen die im Reaktionsraum befindliche Katalysatormasse und gelangen jeweils über das nächsthöhere Gaseintrittsrohr in den nächsthöheren Reaktionsraum von größerem Querschnitt. Die sich kondensierenden Kohlenwasserstoffe werden durch die Rohre  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  bzw.  $F_4$  abgezogen, wäh-

rend die nicht kondensierten Kohlenwasserstoffe die Vorrichtung durch die Leitung *H* verlassen. Im nachgeschalteten Kühler *K* werden die Reaktionsgase kondensiert. Die Polymerbenzine werden bei *Z* abgezogen, während die nicht kondensierten Gasbestandteile durch die Leitung *J* entweichen. Die den Umsetzungsprozeß verlassenden Gase, welche gegebenenfalls noch nicht umgesetzte Olefine enthalten, können zusammen mit frischen Olefingasen bei *G* in den Verfahrenskreislauf zurückkehren.

Die mit Hilfe des Verfahrens erzielbare Ausbeute ist dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel zu entnehmen.

#### Ausführungsbeispiel

Durch einen 100 kg Phosphorsäurekontakt enthaltenden Reaktionsapparat, der beiliegender Zeichnung gemäß aus vier Einzelabschnitten bestand und an der Kohlenwasserstoffaustrittsstelle (Abteilung *D*) einen viermal größeren Querschnitt besaß als an der Kohlenwasserstoffeintrittsstelle (Abteilung *A*), wurden bei 200° und 60 atü stündlich 200 kg Gasol geleitet, das folgende Bestandteile ent-

	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	N <sub>2</sub>	
30	2,1	30,7	1,6	0,5	0,3	0,5	49,7	14,2	80

Das dem Reaktionsapparat entweichende Abgas hatte folgende Zusammensetzung:

	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	N <sub>2</sub>	
35	2,9	2,8	1,8	0,8	0,4	0,8	69,5	21,0	85

Die vorhandenen Olefine wurden also zu annähernd 94% umgesetzt, während mit demselben Ausgangsmaterial bei überall gleichem Durchgangsquerschnitt eine nur etwa 80%ige Polymerisation zu erzielen war.

Neben dem Restgas entstanden stündlich 60 kg Polymerbenzin mit nachfolgenden Eigenschaften:  $d'_{20} = 0,729$ , Reid-Dr. = 0,35, Octanzahl = 95 (ROZ), Siedebeginn = 29°, Siedeende = 218°.

#### PATENTANSPRUCH:

45 Verfahren zur Herstellung benzolartiger Kohlenwasserstoffe durch katalytische Polymerisation von Olefinkohlenwasserstoffen oder diese enthaltenden Gas-

50 und erhöhten Temperaturen, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit der umzusetzenden Kohlenwasserstoffe mit fortschreitender Polymerisation der Olefine durch eine ständige, z. B. stufenweise Vergrößerung des Strömungsquerschnittes verkleinert wird.

100

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 730 995  
Kl. 120 Gr. I 06

