

Ruhrenwerke Aktiengesellschaft.
Oberhausen-Holtten.
Brau/Holz.

Oberhausen-Holtten, den 13.12.38

Verfahren zur katalytischen Polymerisation
Äthylenhaltiger Olefingemische

Es ist an sich bekannt, gasförmige Olefine durch Einwirkung von Kondensationsmitteln oder geeigneten Katalysatoren, wie z.B. Phosphorsäurekontakte, zu benzinartigen Kohlenwasserstoffen zu polymerisieren. Während die Polymerisation der Äthylenhomologen ziemlich glatt verläuft, wird das Äthylen bei mässigen Polymerisationstemperaturen nur sehr unvollständig polymerisiert, während bei einer Steigerung der Polymerisationstemperatur in beträchtlichen Mengen höher polymerisierte Produkte erhalten werden, deren Siedepunkte oberhalb der Siedepunkte der als Motorentreibstoffe verwendbaren Kohlenwasserstoffe liegen.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Polymerisation des Äthylens entweder für sich allein oder im Gemisch mit den Homologen des Äthylens, wie z.B. Propylen und Butylen in glatter Reaktion gelingt, wenn die Polymerisation in Gegenwart silberhaltiger Phosphorsäurekatalysatoren vorgenommen wird, wobei es sich ferner als zweckmässig erwiesen hat, den Katalysator während der Reaktion mit geeigneten Benzinen, wie z.B. hydrierten Polymerbenzinen oder gewöhnlichen Benzinen von geeigneter Siedelage zu berieselern. Als Berieselungsflüssigkeit kann z.B. ein hydriertes Polymerbenzin oder ein bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallendes Kondensatbenzin in der Siedegrenze von 140-200° verwendet werden.

Die Reaktion kann in der Weise ausgeführt werden, dass das Olefingemisch unter geeigneten Druck- und Temperaturbedingungen z.B. bei 250° und 100 atm Druck, über einen Silber-Phosphorsäure-Katalysator geleitet und die nicht umgesetzten Olefingase, die im wesentlichen aus Äthylen bestehen, im Kreislauf in den Reaktionsraum zurückgeführt werden. Es ist von Vorteil, den Katalysator während der Reaktion mit einem geeigneten Benzin zu berieselern, wodurch einerseits die Bildung zu hoch siedender Polymerisate vermieden und die Lebensdauer des

1. Dies ist / Geheim
nach § 23 R.G.B.
2. Weitergabe nur nachbessern, bei Post
3. Auf...
Empfänger...
Verantwortung des
Strech...

Katalysators verlängert wird. Die Rückführung des Äthylens ist aber nur dann angebracht, wenn die Azegangase die Äthylenhomologen, wie Propylen und Butylen im Überschuss enthalten. Bei nicht ausreichendem Überschuss an Äthylenhomologen ist es zweckmäßiger, das in der ersten Stufe nicht umgesetzte Äthylen in einer besonderen Stufe zu polymerisieren, wobei es angebracht ist, den Katalysator mit geeigneten Benzinen zu berieseln.

Die Erfindung sei anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1 :

Über einen mit Silber aktivierten Phosphorsäurekatalysator wird bei einer Temperatur von 250° und einem Druck von 100 atm ein aus Äthylen, Propylen und Butylen bestehendes Gasgemisch geleitet und gleichzeitig der Katalysator mit einem hydrierten Polymerbenzin von der Siedegrenze $140-200^{\circ}$ berieselt. Die Menge des eingeführten Polymerbenzins ist annähernd gleich der Gewichtsmenge der eingesetzten Olefingase. Bei einmaligem Durchgang wird das Propylen und Butylen zu etwa 90-95% polymerisiert, während das Äthylen nur zu etwa 35 % umgesetzt wird. Aus den Reaktionsgasen werden die entstandenen Polymerbenzine durch Kondensation entfernt und das Restgas, das im wesentlichen aus Äthylen besteht, im Kreislauf zusammen mit den frischen Gasölen wieder in den Reaktionsraum eingeführt. Durch die Rückführung des Äthylens im Kreislauf wird auch dieses restlos aufgearbeitet. Das erhaltene Polymerbenzin siedet in den Grenzen von $35-240^{\circ}$.

Beispiel 2 :

Über einen Silber-Phosphorsäure-Katalysator, der sich in einem liegend angeordneten Eisenrohre befindet, wird bei einer Temperatur von 200° und einem Druck von 100 atm ein Äthylen- Propylen- Butylengemisch geleitet. Das im Gasgemisch enthaltene Propylen und Butylen wird bei einmaligem Durchgang zu annähernd 90% polymerisiert. Die Restgase werden durch einen Kühler geleitet und die flüssigen Kondensate abgetrennt. Das Restgas, das vorwiegend aus Äthylen besteht und ausserdem die nicht polymerisierten Reste des Propylens und

und Butylens enthält, werden in einer 2. Verfahrensstufe bei einer Temperatur von 250° und einem Druck von 100 atm über den gleichen Silber-Phosphorsäure-Katalysator polymerisiert, wobei der Katalysator mit einer gleich grossen Menge eines bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden gesättigten Kondensatbenzins in der Siedegrenze von $160-200^{\circ}$ berieselt wird. Aus den Reaktionsgasen werden die entstandenen Polymerbenzine durch Kondensation entfernt und das Restgas im Kreislauf zurückgeführt.

Um eine zu grosse Verdünnung des Äthylens an Wasserstoff oder Inertgasen, die entweder infolge von Nebenreaktionen während der Polymerisation entstehen oder von vornherein in dem Ausgangsolefingemisch enthalten waren, zu vermeiden, kann es unter Umständen zweckmässig sein, aus den Restgasen das Äthylen durch an sich bekannte Massnahmen, z.B. durch eine Ölwäsche abzutrennen und erst ein an Äthylen angereichertes Gas in den Polymerisationsprozess zurückzuführen.

Die entstandenen Polymerisate können z.B. durch fraktionierte Destillation von den zur Berieselung des Katalysators verwendeten Kohlenwasserstoffgemischen abgetrennt werden.

Gegebenenfalls ist es zweckmässig, die erhaltenen Polymerbenzine noch einer Hydrierung zu unterwerfen, um ein bleiempfindlicheres Benzin zu erhalten, das nach Zusatz von Bleiäthyl z.B. als Fliegerbenzin geeignet ist.

Patentansprüche.

Anspruch 1.

Verfahren zur katalytischen Überführung von Äthylenhaltigen Olefinkohlenwasserstoffgemischen in Polymerbenzin unter Anwendung von Druck und erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einer oder mehreren Stufen durchgeführt und als Polymerisationskatalysator für das Äthylen silberhaltige Phosphorsäurekatalysatoren angewandt werden.

Anspruch 2.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in der 1. Stufe nicht umgesetzte Äthylen, gegebenenfalls nach vorheriger Anreicherung im Kreislauf in der Reaktionsraum zurückgeführt wird.

Anspruch 3.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass das in der 1. Stufe nicht umgesetzte Äthylen in eine oder mehreren weiteren Verfahrensstufen polymerisiert wird, wobei der Silber-Phosphorsäure-Katalysator zweckmässig mit einem Kohlenwasserstoffgemisch von geeigneter Siedelage z.B. mit einem hydrierten Polymerbenzin oder einem bei der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnenen Kondensatbenzin berieselt wird, worauf das nicht umgesetzte Äthylen, gegebenenfalls nach vorheriger Anreicherung im Kreislauf in die oder eine der nachgeschalteten Verfahrensstufen zurückgeführt wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.