

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

2979

№ 726870

KLASSE 12^o GRUPPE 1 06

R 96288 IVd/12 0

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

Verfahren zur Umsetzung von gasförmigen Olefinen in flüssige Treibmittel

Patentiert im Deutschen Reich vom 12. Mai 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. September 1942

Die Polymerisation von Olefinen zu flüssigen Treibstoffen ist an sich bekannt und vielfach beschrieben. Es ist sowohl bekannt, die Kondensation der Olefine mit oder ohne Verwendung von Katalysatoren durchzuführen. Für die Umsetzung der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Olefine unter Anwendung hoher, in der Größenordnung von 50 bis 200 atü liegender Drucke hat sich herausgestellt, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, eine restlose Umsetzung der Olefine zu bewirken. Die bei der Polymerisation entstehenden Produkte sind verhältnismäßig temperaturempfindlich und neigen leicht zur Kohlenstoffabscheidung, wodurch Verstopfungen der Apparatur eintreten, die sich besonders dann bemerkbar machen, wenn die Umsetzungstemperatur so weitgehend gesteigert wird, daß eine über 50% der in den Ausgangsgasen enthaltenen Olefine hinausgehende Umsetzung erreicht wird. Es ist hierbei zu bemerken, daß der angegebene Zahlenwert von 50% nur einen Richtwert darstellt. Je nach dem Olefingehalt der zu bearbeitenden Gase und der Art der Olefine können die Kohlenstoffabscheidungen schon bei niedrigeren oder auch erst bei höheren Temperaturen einsetzen.

Es wurde nun erkannt, daß sich eine fast

restlose Aufarbeitung der Olefine unter Gewinnung eines hochwertigen flüssigen Treibstoffs durchführen läßt, wenn bei der nicht katalytischen Polymerisation von Olefinen, die in praktisch reiner Form oder in Mischung mit anderen Gasen verwandt werden können, das Volumen des umzusetzenden Gases mit fortschreitender Bildung der Polymerbenzine verkleinert wird. Arbeitet man so, daß stufenweise oder kontinuierlich der Strömungsquerschnitt entsprechend der eintretenden Polymerisation verkleinert wird, so kann die Strömungsgeschwindigkeit der Gase trotz eintretender Polymerisation praktisch konstant gehalten werden. Es hat sich herausgestellt, daß durch systematische Verkleinerung des Strömungsquerschnitts die Kohlenstoffabscheidung auf ein fast unmerkliches Maß zurückgedrängt werden kann. Die Umsetzung der Olefine kann in Apparäten von verschiedener technischer Ausgestaltung durchgeführt werden. Beispielsweise seien einige zweckmäßige Ausführungsformen aufgeführt:

Das Gas wird in Röhrenerhitzer eingeleitet, die aus parallel angeordneten Röhren bestehen. Beispielsweise werden in der ersten Umsetzungsstufe 100 parallel geschaltete Röhre angewendet, wobei die Umsetzung so geleitet wird, daß bei Verwendung beispiels-

weise eines Gases von 60 Volumenprozent Olefingehalt 50 bis 60% der Olefine umgesetzt werden. Ohne Zwischenabscheidung des Benzins wird das Gas dann in eine zweite 5 Umsetzungsstufe eingeleitet, in welcher an Stelle von 100 sich nur 60 bis 70 Rohre von gleichem lichte Durchmesser befinden. In diesem Teil der Apparatur werden wiederum noch 50 bis 60% der verbliebenen Olefine zur 10 Umsetzung gebracht. Das Restgas gelangt daraufhin in eine dritte Umsetzungsstufe, in welcher nur noch 30 bis 40 Rohre von gleichem Querschnitt vorhanden sind. In dieser dritten Stufe wird die Umsetzung dann praktisch vollständig durchgeführt. Bei anderen 15 Olefingehalten der Ausgangsgase müssen entsprechend der anderen Kontraktion in den einzelnen Umsetzungsstufen eine entsprechend größere oder kleinere Anzahl von Umsetzungsrohren angewendet werden. 20

Man kann auch so verfahren, daß die Olefine in einen geheizten Ringraum eingeleitet werden, der aus einem äußeren zylindrischen Rohr und einem inneren Einsatz gebildet 25 wird, der sich konisch verjüngt, so daß sich der Strömungsquerschnitt in der Richtung der strömenden Gase kontinuierlich verringert. Ferner kann auch in parallelen Rohren gearbeitet werden, deren lichter Durchmesser 30 kontinuierlich abnimmt, oder in Profilrohren, die konisch sich erweiternde Einsatzkörper haben, so daß Ringräume gebildet werden, deren freier Querschnitt sich allmählich verengt. Aber auch andere beliebige Ausführungsformen mit stufenweise oder kontinuierlich sich verringerndem Querschnitt können 35 verwendet werden.

Die erfinderische Maßnahme läßt sich auch unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung bei 40 fortschreitender Olefinpolymerisation durchführen. Dies erweist sich besonders dann als zweckmäßig, wenn die Gase nicht zu 100% aus Olefinen bestehen, sondern gesättigte Kohlenwasserstoffe oder sonstige an der 45 Umsetzung nicht teilnehmende Gase enthalten. Es wurde nämlich erkannt, daß die für die kohlenstofffreie Umsetzung der Olefine benötigte Umsetzungstemperatur vom Partialdruck der Olefine abhängig ist, der im wesentlichen durch das Verhältnis der anwesenden 50 Inertgase zu den anwesenden Olefinen bestimmt wird, und zwar muß die Umsetzungstemperatur um so höher gewählt werden, je niedriger der Partialdruck der Olefine ist. 55 Bei einem Olefingehalt von 60% beträgt die notwendige Reaktionstemperatur etwa 450 bis 460°, wobei zu bemerken ist, daß unter Olefinen im wesentlichen die Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül zu verstehen sind, wobei allerdings das Äthylen keineswegs ausgeschlossen

sein soll. Ein Gas mit etwa 40 bis 45% Olefinen wird am günstigsten bei etwa 500° umgesetzt, während ein Gas mit etwa 20 bis 25% Olefinen zweckmäßig bei 525° zur Um- 65 setzung gelangt. Es erweist sich somit als zweckmäßig, bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung die Temperatur entsprechend dem Heruntergehen des Olefingehaltes zu steigern. 70

Für Gase mit einem gleichzeitigen Gehalt an Bestandteilen, die an der Umsetzung nicht teilnehmen und sich infolgedessen im Verlaufe der Umsetzung anreichern, hat sich die Kombination beider Maßnahmen als besonders 75 zweckmäßig erwiesen, d. h. die Verringerung des Strömungsquerschnitts und die gleichzeitige Temperatursteigerung mit fortschreitender Reaktion.

An einem zahlenmäßig belegten Ausführungsbeispiel sei die kombinierte Arbeitsweise näher erläutert. Die Apparatur bestand aus einem dreistufigen Röhrenaggregat. In der 80 ersten Stufe wurden drei Rohre von 30 mm lichte Durchmesser und 12 mm Wandstärke verwendet. Durch diese Rohre wurde ein Gas mit 61% Propylengehalt bei einer Temperatur von 460° und einem Druck von 100 atü hindurchgeleitet. Die Rohre waren auf einer Strecke von 600 mm geheizt, und 85 je Rohr und Stunde wurden 1600 g Olefinhaltige Gase eingesetzt. Nach Passieren dieser drei Rohre gelangte das Gas in zwei parallel geschaltete Rohre von gleicher Abmessung, die auf 500° geheizt waren. Von dort 95 gingen die Restgase durch ein einziges Rohr, welches entsprechend dem verminderten Olefingehalt auf 525° geheizt war. Die anwesenden Olefine wurden zu 95% in flüssige hochwertige Benzine umgesetzt. Es wurde fest- 100 gestellt, daß ein Kohlenstoffabsatz nur in kaum meßbarer Menge erfolgte. Ferner zeigte es sich, daß eine Abspaltung von Methan o. dgl. nur in einem so geringen Umfange erfolgt, daß eine sichere Feststellung des Methans überhaupt nicht möglich war. Nach den 105 bisherigen Verfahren ist eine derartig glatte Umsetzung von Olefinen praktisch nicht möglich gewesen.

Die Erhöhung der Benzinausbeute und die 110 praktische Ausschaltung der Kohlenstoffabscheidung bei der nicht katalytischen Olefinpolymerisation ist bei Verkürzung der Aufenthaltsdauer einzig an die Anwendung der erfinderischen Maßnahme gebunden. Die 115 nachstehenden Vergleichsversuche lehren, daß die fortschrittliche Wirkung durch andere bekannte Maßnahmen der Abkürzung der Aufenthaltsdauer, z. B. durch entsprechende Verkürzung der Reaktionsrohre oder durch 120 entsprechende Durchsatzserhöhung, nicht erhalten wird.

Vergleichsbeispiele

I. Konstante Temperatur

a) Ein Gasol folgender Zusammensetzung:

5		Gasolanalyse							55
	C_nH_m (außer C_2H_4)	C_2H_4	O_2	CO	H_2	C_nH_{2m+2}	N_2		
10	62%	1,0%	0,1%	0,3%	0,6%	55,3%	1,0%	60	
		C-Zahl 2,80							

wird bei 100 atü und 465° in einer Menge von
 15 etwa 200 g je Stunde durch zwei hintereinander-
 andergeschaltete Rohre geleitet, die beide
 0,79 cm² Querschnitt haben und von denen
 das erste eine Heizzone von 700 mm und das
 zweite von 570 mm hat. Der Reaktionsraum
 20 beträgt im ersten Rohr 55 cm³, im zweiten
 Rohr 45 cm³. Hierbei wird ein Umsatz zu
 Polymerbenzin von 68 g = 55% der Olefine
 erreicht, entsprechend 34% auf das Gesamt-
 gasol bezogen. Die Kohlenstoffabscheidung
 25 in den Reaktionsrohren beträgt 0,25%, und
 die C-Zahl des Endgases geht auf 2,65 zurück.

b) Verringert man den Querschnitt des
 zweiten Reaktionsrohres entsprechend der
 voranschreitenden Reaktion auf 0,63 cm² und
 30 verlängert wieder die Heizlänge auf 700 mm,
 so daß der gesamte Reaktionsraum im zwei-
 ten Rohr wieder 45 cm³ beträgt, so erhält man
 unter sonst gleichen Bedingungen eine Benzin-
 ausbeute von 80 g/Std., entsprechend 40%,
 35 auf Gesamtgasol bezogen, oder 65% der Ole-
 fine. Die Kohlenstoffabscheidung beträgt
 0,05% und die C-Zahl des Endgases 2,73.

2. Erhöhung der Temperatur mit fort-
schreitender Reaktion

40 a) Ein Gasol mit der Zusammensetzung
 nach Beispiel 1 wird ebenfalls bei 100 atü mit
 200 g/Std. durch drei hintereinandergeschal-
 tete Reaktionsrohre geleitet, die alle einen
 45 Querschnitt von 0,79 cm² haben. Die Heiz-
 länge der drei Rohre beträgt 700 mm, 570 mm,
 450 mm, entsprechend 55 cm³, 45 cm³, 35 cm³
 Reaktionsraum; die Temperatur wird im
 Mittel im ersten Rohr auf 470°, im zweiten
 50 auf 500° und im dritten Rohr auf 520° ge-

halten. Dabei wird eine Benzinausbeute von
 82 g/Std., entsprechend 41% des Gasols oder 65
 67% der Olefine, erhalten. Die Kohlenstoff-
 abscheidung beträgt 3% und die C-Zahl der
 gesamten Kohlenwasserstoffe im Endgasol
 2,35.

b) Verringert man wieder wie im Fall 1 b) 70
 unter Beibehaltung der Größe des Reaktions-
 raumes den Querschnitt der Rohre entspre-
 chend der voranschreitenden Reaktion auf
 0,63 cm² im zweiten Rohr und 0,50 cm² im
 dritten Rohr, wobei die Heizlänge in jedem 75
 Fall 700 mm beträgt, so erhält man gegen-
 über Fall 2a eine wesentliche Verbesserung
 der Benzinausbeute, ohne daß die sonstigen
 80 Versuchsbedingungen geändert werden, d. h.
 die Temperatur wie unter 2a 470, 500 bzw.
 520°, der Durchsatz 200 g/Std. und der
 Druck 100 atü beträgt. Die Benzinausbeute
 steigt auf 110 g = 55% des Gesamtgasols,
 das sind 90% der Olefine, während die Koh-
 lenstoffabscheidung auf 0,3% zurückgeht und
 85 die C-Zahl der gesamten Kohlenwasserstoffe
 eine Verringerung nur auf 2,65 erfährt.

PATENTANSPRUCH:

90 Verfahren zur Umsetzung von gasför-
 migen Olefinen in flüssige Treibmittel
 unter Anwendung hoher Drucke und
 hoher Temperaturen ohne Verwendung
 von Katalysatoren, dadurch gekennzeich-
 95 net, daß entsprechend der voranschreiten-
 den Polymerisation der Strömungsquer-
 schnitt der Gase vermindert wird, wobei
 gegebenenfalls unter gleichzeitiger Er-
 höhung der Polymerisationstemperatur
 100 gearbeitet wird.