

TITLE PAGE

II. Hochdruckversuche Laboratories. Papers
on polymerization, alkylation, etc.
Files of Dr. Peters. Folder No.
S33/I-C-3.

1. Stand der Polymerisationsversuche.
Présent status of experiments
in polymerization.

Frame Nos. 162 - 176

10

Stand der Polymerisationsversuche.

Folgende Probleme wurden bearbeitet:

- I. Katalysatorprüfungen
- II. Druckeinfluß
- III. Wasserstoffeinfluß
- IV. Rolle des Ausgangsproduktes
- V. Beschaffenheit des Polymerproduktes
- VI. Fahrweise und Verfahren.

I. Katalysatorprüfungen.

Es sollte versucht werden, einen Katalysator zu finden, der hinsichtlich Umsatz, Leistung und Lebensdauer den bisher bekannten Katalysatoren überlegen ist.

Die Versuche gliedern sich in 5 Gruppen:

- 1) Holzkohle mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure
- 2) Holzkohle mit Phosphorsäure und Zusätzen
- 3) Phosphorsäurefreie Katalysatoren auf Holzkohle
- 4) H_3PO_4 auf Silikat-Trägern
- 5) Andere Katalysatorsubstanzen

1) A-Kohle mit verschiedenen Mengen Phosphorsäure.

Prüfung mit Propylen bei 100 Atm. mit Olefindurchsatz 0,8.

Kat.Nr.	g H ₃ PO ₄ /l	Schüttgew.	Verhalten
7085	100	0,23	bei 12 MV nur 75% Olefinumsatz a)
6825	173	0,33	Oppauer Katalysator, bei 10 MV ca. 86% Umsatz
7120	238	0,4	bei 10 MV 96- 97% Umsatz
7103	300		bei 9-10 MV fast 100% Umsatz
7127	500	0,62	bei 9-10 MV fast 100% Umsatz
7142	785	0,85	bei 9-10 MV fast 100% Umsatz (88% Bensa) b)
gestaffelt-100 - 785 ter Kont. Eing. Ausg.		-	bei 10,5 MV über 300 Stunden mit ca. 93-95% Umsatz c)
<u>M-Kohle + Phosphorsäure:</u>			
7173	500		bei 9,5 MV zunächst 95% Umsatz, im Laufe von 30 Stunden Abklingen

a) Dieser Katalysator 20 Stunden auf 275° erhitzt gab nur 25% Umsatz.

b) Maximale H₃PO₄-Menge, mit der die Kohle getränkt werden kann.

c) Nach 300 Stunden war keine merkliche Korrosion des Ofenmaterials (Ni) zu beobachten. Mit Olefindurchsatz 1,2 Zurückgehen des Umsatzes auf 88-89%.
Siehe auch IVd.

2) A-Kohle + Phosphorsäure mit Zusätzen.

Prüfung wie unter 1)

200°C

187-200°

Kat. Nr.	Zusatz	g H_3PO_4 /l	Verhalten
7089	5 % SnO_2	200	Umsatz fast 0, Produkt hochpolymer a)
7076	25 g/l <u>Cu-Pyrophosphat</u>	212	96-98% Umsatz. Wasserhelles Produkt b)
7113	40 g/l $Ag_2P_2O_7$	140	96% (Vergleich mit Oppauer Katalysator)
7112	15 % CrO_3 + 2 % V_2O_5	350	noch bei 11 MV Umsatz 0 c)
7119	200 g/l SnO_2	300	Umsatz 0

a) N-Kohle statt Holzkohle

b) Das Produkt enthielt 90% Benzin -200° , der Katalysator leistete über 250 Ltr. Benzin aus Propan-Propylen-Gemisch, pro Ltr. Katalysator, ohne merklich abzuklingen.

c) Ebenfalls N-Kohle (Großapparat-Katalysator) statt Holzkohle.

Kupferpyrophosphat als Zusatz bewirkt Anspringen des Katalysators schon bei wesentlich tieferen Temperaturen (in einem Fall trat schon bei 60° Polymerisation ein) und gibt schon bei $170-180^\circ$ etwa die gleichen Umsätze wie ein Katalysator ohne Zusatz, aber gleicher Gesamt-Phosphorsäuremenge bei etwa 20° höheren Temperaturen. Allerdings ließen sich die hohen Umsätze bei den niedrigen Temperaturen auf die Dauer nicht aufrechterhalten.

Silberpyrophosphat-Zusatz gibt im Vergleich zu Oppauer Katalysator deutlich höhere Umsätze bei gleicher Gesamt-Phosphorsäure.

Da sich mit höheren Phosphorsäure-Konzentrationen gleiche und bessere Umsätze erzielen lassen wie mit Metall-Pyrophosphat-

Zusätzen, ist ein besonders günstiger Effekt dieser Zusätze bisher nicht klar herauszustellen. Offen bleibt die Wirkung von Zusätzen bei optimalen - hohen - Phosphorsäure-Konzentrationen.

3) Phosphorsäurefreie Katalysatoren auf Holzkohle.

Geprüft mit Propylen bei 100 Atm. mit Olefindurchsatz 0,8.

Träger: Holzkohle.

Kat. Nr.	Katalysator-Substanz	Verhalten
7111	CrO ₃ 300 g/Ltr.	bis 11 MV kein Umsatz
7119	SnO ₂ 200 " "	" 10 MV " "
7128	SnCl ₂ 300 " "	" 21 MV " "
	Kupferbi- sulfat 300 " "	" 15 MV " "
7129	ZnCl ₂ 300 " "	bei 20 MV ca. 90% Produkt hochpolymer 1)
7170	As ₂ O ₅ 300 " "	bis 22 MV kein Umsatz
7146	Natriummetall 2)	bis 19 MV " "

1) Produkt: nur 68 % Anteile bis 200°, Endpunkt 318°

2) Katalysator von Herrn Dr. Meier hergestellt

Keiner der geprüften Stoffe war zur Polymerisation geeignet.

4) Phosphorsäure auf Silikatträgern.

Prüfung wie zuvor

Kat. Nr.	Träger	g H_2SO_4 /l	Verhalten
7084	Silikagel 158 g/100 g	740	bis 13 MV a) Umsatz 0
7096	Silikagel + Cu-pyro- phosphat 40 g/l- H_3PO_4	212	anfänglich bei 10 MV ca. 90% Umsatz, Abklingen innerhalb 24 h auf 30 %
7110	Silikagel gekörnt	740	anfänglich 75% Um- satz bei 11 MV, Abklingen innerhalb 24 Stunden b)
7095	Kieselgel 158 g/100 g	740	Umsatz fast 0 c)
7104	Al_2O_3 - SiO_2 aus Gel (Free) + 40 Cu-pyrophosphat	212	Ziemlich konstant 85% Umsatz bei 11 MV $57^{\circ}-200^{\circ}$ d)

- a) 3 Stunden bei 300° erhitzt
- b) 20 " " 275° " . Ebenso verhielt sich der Katalysator nach Nachbehandlung bei 275° mit Wasserdampf
- c) 20 Stunden bei 450° , 3 Stunden bei 275° mit Wasserdampf
- d) Nur 54% - 200° im Produkt, Anilinpunkt sehr hoch: $+65^{\circ}C$.

Alle Silikat-Katalysatoren waren weit schlechter in Umsatz als Kohleträger-Katalysatoren und zeigten Abklingen. Der einzige Katalysator, der konstanten Umsatz gab, lieferte ein zu hochpolymeres Produkt.

5) Andere Katalysatoren:

Kat. Nr.	Substanz	Verhalten
1341	Cu-chromat H ₂ -reduziert	bis 21 MV Umsatz 0
7139	Ni-Tetraborat	" 21 " " 0

II. Druckeinfluß.

Es liegen nur kurze Versuche vor. Ein Versuch mit einem Katalysator, der bei 100 Atm. 96% Olefinumsatz gab, erreichte bei 20 Atm. nur Umsatz 42%.

Ein anderer Versuch, der bei 100 Atm. konstanten Umsatz 95% gab, zeigte beim Umstellen auf 50 Atm. Zurückgehen auf 90%. Beim Zurückgehen auf den alten Druck stieg der Umsatz wieder an, außerdem war das Anfallprodukt nach der Druckerhöhung vorübergehend stark dunkel gefärbt, was auf Auswaschen der auf dem Katalysator niedergeschlagenen Hochpolymeren zurückgeführt werden könnte, eventuell aber auch auf Katalysator-Abrieb.

Zusammenfassend kann der Druckeinfluß dahingehend definiert werden, daß Drucke von 50 Atm. und darunter schlechteren Umsatz und geringere Katalysatorleistung bedingen, daß aber Drucke über 100 Atm. keine Vorteile zu bieten scheinen.

III. Wasserstoffeinfluß.

Wasserstoffzusatz gibt - entsprechend dem kleineren Produktpartialdruck - schlechtere Olefinumsätze. Hinsichtlich Lebensdauer scheint (nach Versuchen von Herrn Dr. Ebner) Wasserstoff günstiger zu sein als Stickstoff und Methan.

Zusammenfassend kann Wasserstoffeinfluß dahin definiert werden, daß ein deutlicher "Wasserstoffeffekt" nicht existiert.

Die bei Wasserstoffzusatz anfallenden Produkte sahen besser aus, entsprachen aber hinsichtlich des Gehalts an Ungesättigten und Anilinpunkt im wesentlichen den ohne H_2 erhaltenen Produkten.

IV. Rolle des Ausgangsprodukts.

Gefahren wurde:

- a) Propylen
- b) Propylen-Propan bzw. Propylen-Butan
- c) Propylen-Propan-Butylen-Butan (Gasol synthetisch)
- d) Michael Gasol.

Propylen und Propylen-Propan- bzw. Butan-Gemische verhielten sich nicht sehr verschieden hinsichtlich Verhalten in Ofen und Beschaffenheit der Polymerprodukte. Ein anfänglich verwendetes

synthetisches Gasol (P 1345) brachte Schwierigkeiten, die auf Spuren höherer Alkohole zurückzuführen sein dürften (Butylalkohol, aus dem das Butylen hergestellt war). Bei milder Vorhydrierung und bei Umdestillation ließ sich das Produkt einwandfrei fahren. Bemerkenswert ist, daß sich das ungereinigte Gasol, das über Oppauer Katalysator gefahren, Abklingen verursachte, über Cu-pyrophosphat -das selbst schwach hydrierend wirkt- ohne Abklingen gefahren werden konnte.

Michael-Gasol (84 Gewichts-% Olefine -davon 40% C₄=, 25% C₃=, 20% C₅=, 30% CO₂, Spuren Acetaldehyd) konnte ohne Schwierigkeiten und in einem Versuch von über 300 Stunden auch ohne Katalysator-Abklingen gefahren werden. Hinsichtlich des Olefinumsatzes wurden die mit synthetischem Gasol gefundenen Werte für die Umsätze der Einzelkomponenten annähernd bestätigt. Bei einem Propylenumsatz von 94-96% betrug der Umsatz an n-Butylen nur 72-77%. Diese Werte stimmen in der Größenordnung mit amerikanischen Angaben überein. Isobutylen, das nach amerikanischen Angaben sich ebenso leicht oder besser als Propylen umsetzt, wurde nicht gefahren.

V. Beschaffenheit des Polymerprodukts.

Polymerprodukte wurden erhalten aus:

- a) Propylen und Propylen-Propan bzw. Butan
- b) Propylen - Butylen
- c) Michael Gasol

Die Ergebnisse sind in folgender Übersicht zusammengestellt:

	a	b	c
	Propylen	$C_3 - C_4$	Michael Gasol
Spezifisches Gewicht	0,750	0,750 - 0,740	0,728
Anilinpunkt °C	50-53	46	44-46
% - 200°	83-90	88-92	95
Endpunkt °C	230-245	227-240	277-240
Jodzahl	180	180	187
<u>Polymerbensin:</u>			
Spez. Gew./A.P. °C	0,734/50		0,725/45
Siedebeginn °C	116	50	40-60
% - 100°	5	20	25
% - 150°	50-65	75	77
Endpunkt °C	195-200		
% Ungesättigte ca.	90	90	90
<u>Oktanahlen:</u>			
Motormethode	82	77,5	82
" + Pb			84,5
Researchmethode	96-97		97,5
Mischwert Res.-M. (20%)	137		126
Mot.-"	114-123	112	126
Bombentest	Abfall nach 3 St.		
Schalentest	3,6 - 372 ^x		

Aus den Werten der obigen Zusammenstellung geht hervor, daß bei der Propylen-Polymerisation in erster Linie Trimere anfallen (C_9, H_{18} , Spezifisches Gewicht 0,750-0,760, Siedepunkt 134-150°)

x) nach Oxydation in der Bombe.

Bei der Mischpolymerisation von Propylen + Butylen entstehen dagegen außer Di- und Trimeren der Einzelkomponenten auch Heptene (Spezifisches Gewicht 0,680 - 0,700, Siedepunkt 72-85°), der Siedebeginn des Polymerprodukts liegt demnach schon bei 50-70° gegenüber 100° beim Propylen-Produkt.

Hydrierung von Polymerprodukt.

Das Polymerprodukt aus Propylen wurde im 100 cm³ Gasphasenofen über Katalysator 6718 bei folgenden Bedingungen hydriert:

Druck	200 Atm.
Temperatur	12 MV
Durchsatz	1,0
Öl : Gas	1 : 2,5
(Ofen 11 vom 23.-29.12.1938)	

Das Ausgangsprodukt wurde in ^{/Siede-}seinen Eigenschaften durch die milde Hydrierung nicht verändert. Die Jodzahl ging von 180 auf 51 zurück, entsprechend einem Rückgang der Olefine von 90 auf 26%.

Das hydrierte Produkt wurde zerlegt in

Benzin	<u>-200°</u> :	90,6 %	-150°:	65,6 %
Mittelöl		9,2 %		25,1 %

Die Untersuchungen der Benzine und von 5 Fraktionen aus dem Benzin -200° ergeben folgendes Bild:

Hydrierung von Polymerprodukt aus Propylen (Vergleich mit dem Ausgangsprodukt):

	nicht hydriertes Polym.-Bi-200° Ausgangsprod.	Hydriert über Ni-W-Katalysator		Fraktionen aus 200° Benzol (hydriert)				
		abgeschnitten -200°	-150°	24-125	125-137	137-143	143-188	>188
Benzin:								
Spez. Gew./AP.	0,734/50	0,732 50°	0,722 68°	0,696 65°	0,729 69°	0,734 69°	0,746 72°	0,776 79°
Flammpunkt °C	-	-	-	-	+13	+21,5	+30	+61
Jodsahl	180	51,2	55	59,6	73,2	51,6	45,4	38,4
% Olefine	90	26	28					
Siedebeginn °C	116	76	68	53	124	133	142	188
% - 70°		-	-	11				
% - 100°	5	4	6	48				
% - 150°	60	66	97			96	35	
% - 170°		85	-					
% - 200°		98	-					
Endpunkt °C	205	202	158	142	149	160	192	280
Dampfdruck			0,2					
Oktanahlen:								
Motormethode	82	75	77,5	79,5	77,5	75,8	71,8	59,5
" + Pb	85	89	91	92,8	90,5	89,8	87,5	79,0
Researchmethode	96	71,5	74,5	81	76	72	68	50
Mischwert: Motor- methode (20%)	137	kein Wert	-					
desgl. (40%)	-	61,5	-					
Bombentest:								
Gumtest		nach 38td. Abst.						
Gumtest								
		2,6mg						
Mittelöl:								
Spez. Gew./AP			0,758/ 75°					
Flammpunkt °C			+40,5					
Jodsahl			42					
Oetensahl			65					

Hydrierung von Polymerbenzin aus Michael-Gasol.

Eine kleine Probe des bei 200° abgeschnittenen Polymerbensins aus Michael-Gasol wurde in einer B-Bombe vollständig hydriert (Katalysator 6718 Ni-W, 150 Atm., 245°). Dabei ging die Jodzahl von 180 auf 2,5 zurück.

Die Untersuchung ergibt folgendes Bild:

	Polymerbenzin -200° aus Gasol-Michael	Hydriertes Poly- merbenzin -200°
% Olefine	90	1,2
Spez. Gew./Ap. °C	0,725/45°	0,714/I: 72,5 II: 73,8
Siedebeginn °C	50	44
% - 100°	25	28
% - 150°	77	77
% - 180°	90	90
Oktanzahlen:		
Motormethode	82	69
Motormethode + Pb	84,5	<u>83,5</u>
Researchmethode	97,5	67

VI. Fahrweise und Verfahren.

Versuche wurden angestellt hinsichtlich:

- a) Strömungsrichtung im Ofen
- b) Zwischenabscheidung
- c) Wassereinsatz
- d) Fahren mit gestaffelten Katalysator
- e) Umwälzen

a) Strömungsrichtung im Ofen.

Es war kein Einfluß einer Strömung von unten nach oben oder von oben nach unten festzustellen.

b) Zwischenabscheidung.

Es wurde versucht, in zwei Öfen mit zwischengeschalteten Abscheidern zu polymerisieren. Der Betriebsdruck betrug 100 Atm., die Ofentemperaturen 9-10 MV. Noch bei 12 MV Abscheidertemperatur (= 235°C) enthielt das aus dem Abscheider herausgezogene Produkt ca. 40-50% gelöstes Gas, es war demnach keine einwandfreie Trennung von Propan-Propylen vom Polymerprodukt möglich.

c) Wassereinsatz.

Ein kurzer Versuch bei 100 Atm. mit Katalysator 7076 (Holzkohle-Cu-Pyrophosphat) zeigte keinen Effekt beim Sättigen des Einspritzproduktes (Propan-Propylen) bei 20-40° mit Wasser hinsichtlich des Umsatzes; eine Entscheidung über Wirkung des Wassereinsatzes auf die Lebensdauer des Katalysators konnte nicht gefällt werden.

d) Fahren mit gestaffelten Katalysator.

Ein längerer Versuch von 310 Betriebsstunden bei 100 Atm. über einen Holzkohle-Katalysator mit zum Ofenende hin zunehmenden Phosphorsäuremengen (100-800 g pro Liter) ergab bei Olefindurchsatz 0,8 annähernd konstanten Umsatz von 93-95%.

Die Ergebnisse waren im einzelnen folgende: (Druck 100 Atm.)

Katalysator: 100 cm³, davon je 33 cm³ Kat. 7085, Kat. 7103, und Kat. 7142.

Einspritzprodukt	P r o p y l e n			Propan-Propylen 1:1
	10,5	10,5	10,5	
Temperatur	10,5	10,5	10,5	11
Olefindurchsatz	0,8	1,2	1,6	0,8
Olefinumsatz	95	89	88	95
% - 200°	88-92			89

Nach 300 Betriebsstunden zeigte der Katalysator kurz nach dem Umstellen auf ein Propan-Propylengemisch 1 : 1 starkes Abklingen, was vielleicht auf das Eindringen von Luft zurückgeführt werden kann. Der ausgebaute Katalysator sah gut aus, das Hg-Material des Ofens war nicht angegriffen.

e) Umwälzen (Versuche von Dr. Donath).

Der Umwälzofen (316) wurde in einem Versuch von 310 Stunden für die Polymerisation eingesetzt. Verwendet wurden 300 cm³ Katalysator 2127 (Holzkohle + 500 g H₃PO₄ pro Liter Katalysator), davon 200 cm³ im Umwälzofen und 100 cm³ in einem nachgeschalteten normalen Gasphaseofen.

Die Bedingungen waren:

Druck	100 Atm.,
Temperatur	9 → 11,5 MV (184° → 226°C)
Wasserstoffumsatz	20 Ltr./h durch Motorgehäuse in Ofen gedrückt, um Verunreinigung des Motors mit Produkt zu verhindern.
Einspritzprodukt:	Propan - Propylen 1 : 1
Olefindurchsatz	0,5-0,6

Das anfallende Produkt enthielt 88-90% Bensen und war in allen Eigenschaften gleich dem in normalen Öfen erhaltenen.

Der Olefinumsatz schwankte zwischen 86 und 94%, betrug aber im Mittel des Versuchs 91%. Die Temperaturen wurden dabei im Verlaufe von 9 auf 11,5 MV vorgefahren. Während somit die Umsätze nicht besser sind als in normalen Öfen, lag die Temperatur wesentlich ruhiger und war ganz leicht zu beherrschen, sodaß man den Umwälsofen für technische Polymerbenzinanlagen sehr ernsthaft in Betracht ziehen sollte.

Gemeinsam mit:

ges. Mohr.

Dr. Donath,
" von Püner,
" Peters,
" Graßl,
" Oettinger,
" Fürst,
" Hirschberger,
" Michael.

20.12.38
Mohr, Do, Oh

Polymerisation von Michael Gasol.

Gasol von Dr. Michael wurde über A-Kohle H_2PO_4 - Katalysator polymerisiert. Das Hauptprodukt enthält etwa:

CO_2	30 Vol.-%
Ethylen	1 Gew.-%
Ethan	5 "
Propylen	29 "
Propan	6 "
Butylen	41 "
Butan	5 "
O_2	17 "

Bei 100 Atm. Druck, Glafindurchsatz 0,5 bis 0,7 und 10 - 11 KV fiel dabei mit über 90 % Umsatz und Leistung 0,54 kg/Ltr. Kat./Std. ein helles Produkt von spez. Gewicht 0,74 an, das 95 % Benzol - 200° enthält. Die Klopffwerte des Polymer-Benzins waren:

97,5 (n.Ben.H.), 122 Mischwert (205) n.Ben. 51 Met.H. 54,5 Met.H.+Pn. Der Versuch läuft fast 300 Stunden, davon 210 mit Michael Gasol. Die Temperatur wurde, um besseren Umsatz zu erzielen, i. St. auf 11/12 KV vorgefahren (gestaffelt).

Polymerisationsofen mit Umdrehung.

Der Umdrehofen (200 cm^3) wurde mit einer Mischung von Propylen und Propan 1 : 1 angefahren. Die Bedingungen waren dabei:

- Katalysator: A-Kohle + Cu - Pyrophosphat + H_2PO_4
- Druck: 100 Atm.
- Temp.: 9 - 10 KV
- Glafindurchsatz: 0,5 - 0,8

Der Glafindurchsatz dabei betrug nur 52 %, die Temperatur im Ofen lag ruhig.