

TITLE PAGE

3. Catalytic polymerization of
gaseous olefins to motor fuel.

Frame Nos. 177 - 204

Phillips Petroleum Comp.
Report 263-38
12. Januar 1938.

177

Catalytic polymerization of gaseous olefins to motor fuel.

Beim Kracken von Erdölen entstehen grosse Mengen olefinischer Gase. Propan und Butan können nach Umwandlung in Olefine an Benzol polymerisiert werden.

Verschiedene Herstellungsarten gemischter Oxide wurden für die Polymerisation von Propylen ausprobiert. Das mechanisch festeste war ein hartes glasartiges Si-Gel, das durch Tonerde aktiviert war. Das Gel war entweder aus Wasserglas oder aus Si-Tetrachlorid hergestellt. Nach sorgfältigen Krackum-Waschen zur Entfernung des Säureüberschusses wurde das Gel in einer verdünnten Al-Salzlösung imprägniert. Verschiedene Al-Salze gaben nur geringe Aktivitätsunterschiede. Ein fast Cl-freier Katalysator hatte die normale Aktivität. Grössere Chloridmengen sind nicht schädlich, ausser dass sie die Koksablagerung begünstigen können. Sulfate sind vermutlich schädlich, wenn sie nicht völlig ausgewaschen werden.

Versuche wurden mit Äthylen, Propylen, 1-Butylen, Butylen-1 und Butylen-2 gemacht. Alle, ausser 1-Butylen, sind geradkettig. Mit dem derzeitigen Katalysator polymerisieren ausser Äthylen alle.

Ungefähre Reaktionsfähigkeiten (drucklos):

Propylen	330°C
1-Butylen	45°C
Butylen -2	220°C
Butylen -1	230°C

Der Propylenumsatz (drucklos bei 330°C) ging rapid zurück, sobald der Durchsatz über 1 ltr/g Kat/std. erhöht wurde. Drucksteigerung beschleunigt die Reaktion, gibt vollständigere Umsätze und vergrössert den Schwerölanteil.

Drei bestimmte Arbeitsweisen für die Ausführung katalytischer Reaktionen treffen aufeinander:

- 1) Reine Gasphase. Die Temperatur ist dann so hoch, dass die Dimeren oder primären Reaktionsprodukten von der Katalysatoroberfläche verdampfen.
- 2) Flüssige Phase, wobei Temperatur und Druck so sind, dass das benutzte Olefin flüssig ist.
- 3) Mischphase mit feuchtem Katalysator in einer Gasphase.

Die Polymerisation von 1-Butylen, drucklos bei 45°C ist ein Beispiel für Fall 3). Der Umsatz betrug hier 94 %, doch wurden wenig Dimere, vorzugsweise Trimere und höhere Polymerisate gebildet. Augenscheinlich verursacht die lange Berührungzeit des flüssigen Dimeren mit der Katalysatoroberfläche eine "Überpolymerisation". Ein Zentrifugalapparat ist für Arbeiten unter solchen "Taupunktebedingungen" entwickelt worden, der das flüssige Polymerisat vom Kontakt abschleudert, wobei der Gehalt an Trimeren abnimmt, der an Dimeren ansteigt. Die flüssige Phase (Fall 2) wurde ebenfalls untersucht, sie liefert vorzugsweise Dimere im Bensin-Siedebereich.

Informatorische Versuche mit den beiden kettenförmigen Butylen-1 und Butylen-2 ergaben befriedigende Ausbeuten an flüssigem Polymerisat mit verhältnismässig viel Dimeren.

Propylen neigt, entgegen den Butylenen, dazu, unter hohem Druck höhere Polymerisate zu geben. Bei Atmosphärendruck bilden sich Komplexe (durch Dissoziation der Polymeren).

Die Butan-Butylenfraktion von Katakasen wurde über Si-Al-Katalysator unter 131 at polymerisiert. Im Vergleich zu niederen Drucken hatte der Katalysator lange Lebensdauer, und es wurde eine aussergewöhnlich gute Polymerisation der vorhandenen Olefine mit begrenzter Bildung von Polymerisaten über dem Bensin-Siedebereich erreicht.

Erhöhte Drücke beeinflussten die Reaktion stark. Bei Propylen wurde der Betrag der flüssigen Umwandlungsprodukte von 36 % bei Atmosphärendruck auf 85 % bei Drucken von mehreren 100 lb/square inch erhöht. Die Menge Polymerisat betrug 38 g flüssiges Produkt/g Katalysator/Stunde. Das Verhältnis von Bensin zu schwereren Ölantteilen variierte im Falle des Propylens von 0,1 : 1 bis 6 : 1. Mit Butylen wurde ein Verhältnis in Höhe von 17 : 1 erhalten bei gleichzeitigen Anwachsen der Menge Flüssigprodukt.

Weitere Arbeiten wurden über Polymerisation in flüssiger Phase von Propylen, Butylen-1, 1-Butylen und Pentylen-1 ausgeführt.

Einige allgemeine Gesichtspunkte, die auf flüssige Phase Anwendung finden können, sind wie folgt:

- 1) Unter Flüssigphase-Tieftemperaturbedingungen treten weniger komplizierte Sekundärreaktionen ein, die für Si-Al-Katalysator charakteristisch sind, als unter Hochtemperatur-Niederdruckbedingungen.
- 2) Während der Flüssigphase-Polymerisation und im Anfangsstadium der Olefinumsetzung bilden sich in der Hauptsache Dimere. Dies bleibt auch weiterhin so bei 1-Butylen, Butylen-1 und Pentylen-1. Propylen verhält sich anders, es bildet vorwiegend Trimere und einige höhere Polymere, selbst wenn die Polymerisation erst einen beschränkten Umfang hat.
- 3) Lässt man die Polymerisation so weit verlaufen, dass das Ausgangs-Olefin verbraucht wird, so tritt eine sekundäre Polymerisation ein. Aber der Betrag an höheren Polymeren ist im Durchschnitt geringer als die vorhergegangene Dimerisierung. Wenn die Reaktion noch weiter ausgedehnt wird, geht die Polymerisation sehr langsam weiter, wenn erst hohe Polymerisate gebildet sind. Die Siedekurven der Hochpolymeren zeigen weitgehende Ähnlichkeit und man sieht keinen Unterschied mehr bei verschiedenen Ausgangsolefinen.
- 4) Bei den letzt erwähnten Umsetzungen mit langer Verweilzeit an Kontakt gibt die Anwendung höherer Reaktionstemperatur, bis zu mindestens 225°C, höhere Durchschnitts-Molekulargewichte.
- 5) Die Molekulargewichtsverteilung im Produkt hängt mehr von der Reaktionstemperatur als von der Charge ab.
- 6) Unter gewissen Bedingungen, vor allem bei Gemischen von Hochpolymeren mit Monomeren kann die Addition von Polymer und Monomer beträchtlich werden, wodurch das Molekulargewicht des Produktes ansteigen kann.
- 7) Die Reaktionstemperatur für gleiches Umsatzverhältnis verschiedener Olefine in flüssiger Phase mit langer Kontaktzeit sind annähernd:

Propylen	170°C
Butylen-1	145-150°C
Pentylen-1	145°C
1-Butylen	60-70°C

8) Butylen-1 scheint bei der Polymerisation über Si-Al-Katalysator in Butylen-2 umgewandelt zu werden,

9) Weniger teerartiges Produkt mit hohem Molekulargewicht wird am Katalysator gebildet und weniger färbende Anteile treten im Polymerisat auf, wenn am Katalysator flüssige Phase aufrecht erhalten wird.

10) Wie die Struktur des Dimeren im Falle des Butylen-1 zeigt, ist das Kohlenstoffskelett des entstehenden Oktylens hauptsächlich durch Sekundärreaktionen entstanden. 1-Butylen ergibt Di-1-Butylen mit vorwiegend 2,2,4-Trimethylpentylen-Struktur.

11) Bei geringer Konzentration an reaktionsfähigem 1-Butylen gibt das weniger reaktionsfähige Propylen versuchsweise Heptanbildung.

ges. Free

Poly K

Report on Catalytic Gas oil cracking
no 4

Standard Oil Development Co

Rep No P.O. 70.38

October 20. 38

Project No 15536

Propylene
8
GOC12

Summary Punkt 10.

Wenn Propylen bei 290 - 420° über
GOC12 bei gewöhnl Druck geleitet wird, so
wird Gasöl, C₃, C₄ und Gas gebildet.
Bezüge auf C₃ = Eingang ^{bei allen Temperaturen} wird dieselbe
Koks menge gebildet nämlich 8%

bei 50% C₃ Umsatz

bei hohen Temp C₃ mit hoh 0.2 und weniger
angesäuft

Serie 14

	Ausbeute Gew % vom Eingang		Ausbeute Gew % vom Umsatz	
C ₃ 20°	23.5	19.4	37.9	36.4
höher Poly	1.7	1.3	2.3	2.5
Gas	18.2	12.2	24.6	22.9
C ₄	22.4	12.3	30.4	23.0
Koks	8.0	8.1	10.8	15.2
Nicht poly C ₃	26.2	46.7	—	—
1°C			380°	280°
0.2. C ₃			88.3	83.3

17. Juni 1939
182 Poly K

U. pieige Kontakte zur Herstellung von
Poly Pz

Ammonlabor Op. 21.5.1938 / T
W. Hagen

- I. Talentliteratur Allgemeines
- II. Herstellung v. H_2PO_4 Kign - Kontakte
- III. Vergleich Kieselpulver - Alko - Phosphorsäure
- IV. Tonsil - H_2PO_4 Kontakte
- V. Tonsil ohne H_2PO_4

1. Versuche mit Q_3 = brüchlos
2. Gleiches als Träger: Kontakte weniger ab
länger aktiv u. mechanisch fest
3. Tonsil H_2PO_4 nach Entfernung eines Teils des
Al mit ~~starken~~ Säuren aktiver ohne Ver-
minderung der mechan. Festigkeit
4. Tonsil ohne H_2PO_4 nach Behandeln mit Säure
bei 300° ebenso aktiv wie H_2PO_4 haltige Kat.
Schnelles Abklingen (3-4 Tage); viel niedrig-
siedende im Produkt.
5. K.O.P. u. Oppan Alko Kat bei 25°
Temp. - Senkung doppelte Lebensdauer.
Struktur verschieden, Endp. gleich

Pitz

Lead Inseptibilities of Polymer Gasoline
Before and After Hydrogenation.

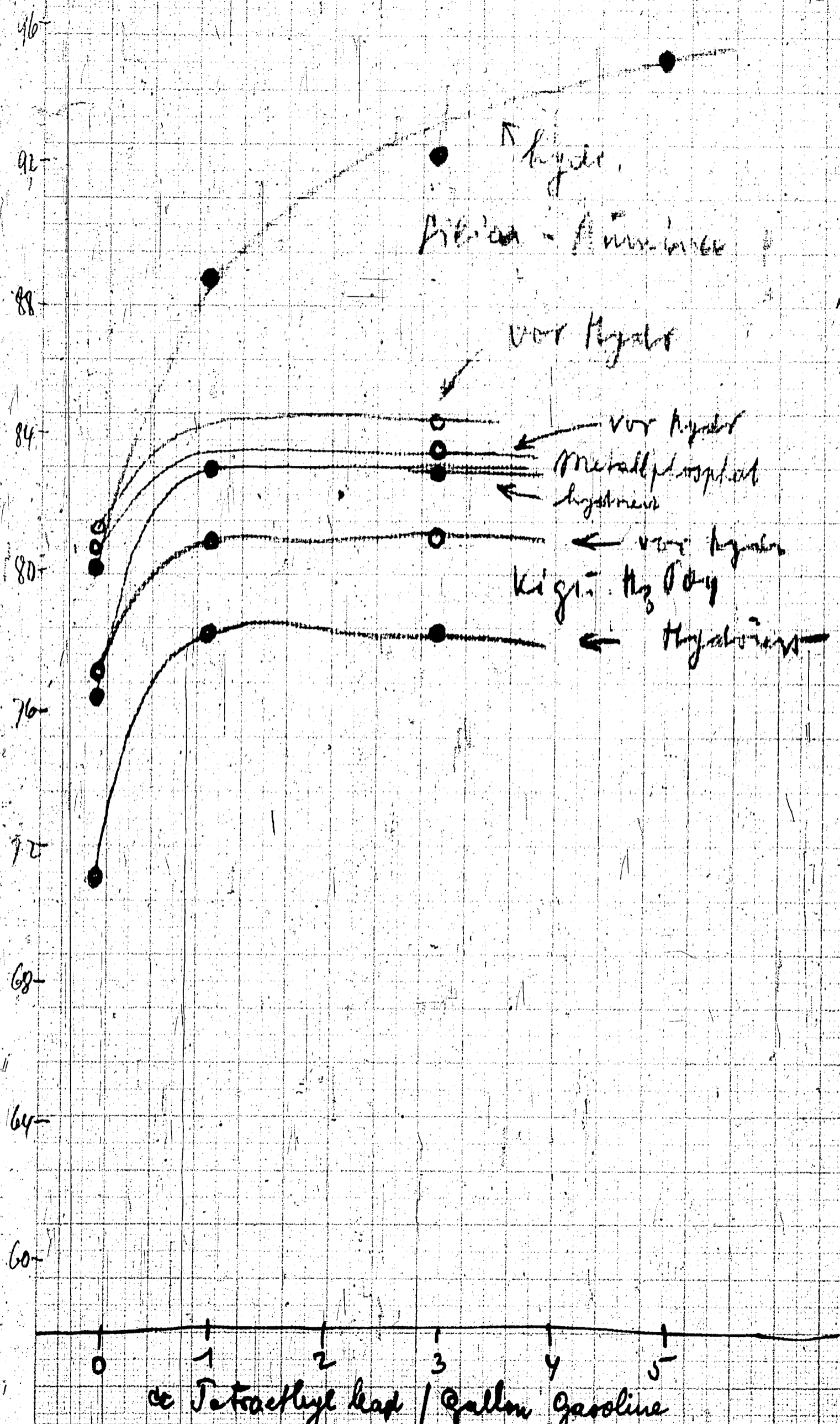
March 29, 1938

M. W. Kellogg Company
Laboratory II

Polybi		%	
		Anilichte	
1. an Kieselgür Phosphorain	} 84-133 atü 200-207° C	47	
2. an Metallphosphaten		49	
3. Silica - Alumina (Philips)		32	
	0.2. vor	0.2. nach	0.2. Verlust
	Hydriering		
Dampf-Phase Katalyt. Polymer	78,8	61,5	17,3
Dense-Phase "			
mit Kign H ₂ O ₄	77,0	71,1	5,9
mit Metallphosphat	80,5	76,2	4,3
mit Silica Alumina	81,0	80	1,1

Schlussfolgerung:

Benutzbares Filbi nur aus Propylen-
Butylen über Silica-Alumina Kontakt
in dense-phase



15. Mai 1939 Sa.

*W. J. ...*Polymerbenzinanlage in Port Arthur/Texas.

Bericht Nr. 2 der Texas Co.

In der Anlage werden verarbeitet ca. 212 000 m³ Gas pro Tag aus der Stabilisierung und Entbutanisierung mit folgender Zusammensetzung:

Methan	3,8%	Äthylen	0,5%
Äthan	12,7%	Propylen	15,5%
Propan	40,6%	Butylen	11,5%
Butan	14,7%	Ungesättigte gesamt	27,5%
Pentan	0,7%		
Gesättigte gesamt	72,5%		

Die Anlage besitzt 4 Reaktionstürme (je 1525 mm Ø), von denen jeder mit 11,8 t Kontakt gefüllt ist. Der Kontakt besteht aus 70 Gew.-% Phosphorsäure und 30 Gew.-% Kieselgur. Es wurde so gearbeitet, dass jeweils 3 Türme zur Polymerisation abwechselnd in Betrieb waren, während im 4. Turm die Regeneration des verbrauchten Kontaktes erfolgte. - Die Betriebszeit eines Turmes soll nicht mehr als 500 Stunden betragen. Während dieser Zeit bleibt der Kontakt hinreichend aktiv und die für die Regeneration des Kontaktes im 4. Turm jeweils zur Verfügung stehende Zeit von 167 Stunden hat sich als ausreichend herausgestellt.

Die Arbeitsweise der Anlage war befriedigend. Hinsichtlich der Lebensdauer und der Aktivität des Katalysators sind jedoch noch Verbesserungen erforderlich. Man verspricht sich gute Erfolge von der Regeneration des verbrauchten Kontaktes mit ca. 15 bis 20% flüssiger, 85%-iger Orthophosphorsäure. Die Kosten einer Aktivierung mit Säure

betragen nur 5% der Kosten von neuem Kontakt.

Von den Ungesättigten werden maximal 65-70%, durchschnittlich 40-50% umgesetzt. Hierbei werden in der Anlage maximal 4,6 m³ Benzol (mit Dampfdruck 0,7 Atm.) pro Stunde (durchschnittlich 2-2,7 m³/Stunde) gewonnen. Sobald 250 bis 290 Ltr. Polymerbenzol pro kg Kontakt gebildet worden waren, liess die katalytische Wirkung rasch nach.

Die Anlage arbeitet bei einem Druck von ca. 13-14 Atm. und bei einer Temperatur von 260°C. Eine Erhöhung der Temperatur hat keinen Erfolg gebracht.

Den zu polymerisierenden Gasen wird 1-2 Vol.-% Wasser zugegeben, um eine Hydratation des Kontaktes aufrecht zu erhalten. Bei höherem Wassergehalt besteht die Gefahr, dass Kontakt weich wird.

Die Verweilzeit der zu polymerisierenden Gase am Kontakt beträgt 50 bis 60 Sekunden, während die UOP 100 Sekunden empfiehlt. Da die lineare Geschwindigkeit der Gase durch den Kontakt bereits an der unteren Grenze von 46 cm/Sekunde liegt, besteht die einzige Möglichkeit zur Erhöhung der gegenwärtigen durchschnittlichen Verweilzeit von 60 auf 100 Sekunden in einer Erhöhung der Kontaktschicht um 1,8 m im Turm.

Die Eigenschaften des erhaltenen Polymerbenzols waren folgende:

Dampfdruck Reid	0,69 Atm.
10%	58°C
50%	100°C
E.P.	200°C
Schwefel %	0,66
O.S. CFM	78,5
Mischwert 10%	81,8
" 1,5%	ca. 110

Eine Schwierigkeit, die noch nicht behoben ist, liegt ferner in dem Druckabfall in den Türmen. Man hofft, dieser Schwierigkeit durch eine bessere Regeneration des Kontaktes begegnen zu können.

Man hat die Regeneration bereits durch folgende Maßnahmen verbessert:

- 1.) Temperaturmessungen an 6 Stellen im Kontakt, um Übertemperaturen zu vermeiden.
- 2.) Die Geschwindigkeit der Erhöhung des O₂-Gehaltes im Regenerationsgas ist auf 1% pro Stunde erniedrigt worden, wodurch plötzliche Temperaturanstiege vermieden werden (empfohlen von UOP).
- 3.) Vor der Regeneration werden 24 bis 48 Stunden O₂-freie Gase über den Kontakt geleitet, um die leichtsiedenden Polymere zu vertreiben (empfohlen von einem UOP-Vertreter, der die Anlage besichtigte).
- 4.) Aufrechterhaltung von 315-370°C in den Heizmänteln der Türme, sodass der Kontakt auch an den Wänden gründlich ausgebrannt wird.

gez. W. Jüchh

Kelly

21. Oktober 1938.

Ref. Holz

f. M. M. 1938

Kellogg - Bericht vom 15. Februar 1938.

Katalytische Polymerisation von Propylen und Butylen
über Si - Al - Katalysatoren.

Ein Gasol enthaltend 23% Propylen, 21% Propan, 31% Butylen,
25% Butan wurde über Phillips Silikagel - Aluminium - Kontakt poly-
merisiert.

Bedingungen: Druck 84 Atm.
Temp. 175-200°C
Olefin-Durchs. ca. 0,5

Ergebnisse:

Umsatz an Ungesättigten 83 %
Gew. % Flüssigprodukt auf
Ungesättigte im Eingang 84 %

Eigenschaften des Polymerprodukts:

spez. Gewicht 0,760
s - 100° 5
s - 200° 67
Endpunkt 290°C

Je höher der Umsatz und um so geringer der Gehalt an Unge-
sättigten im Eingangsgas war, um so mehr höher siedende Anteile ent-
standen. Es konnten nur maximal 67% der Ungesättigten zu unter 200°C
siedenden Anteilen polymerisiert werden. Beim Rückführen der nicht
umgesetzten Anteile konnten 74 %, unter 200° = 39% Benzol, bezogen
auf Gesamt-Eingangsgas, erhalten werden.

Oktansahl des Benzins nach O F R: 80 - 81.

Die maximale pro kg Kontakt erhaltene Menge Polymerprodukt betrug
250 Ltr; der Kontakt war danach noch nicht am Ende seiner Leistungs-
fähigkeit.

J. Müller

Kellokk - Bericht vom 29. 4. 1938.

Thermische Spaltung und katalytische Polymerisation von Propan und Butan.

Der vorliegende Bericht vergleicht die thermische Polymerisation (Unitary Process) mit dem zweistufigen Verfahren nach U.O.P., bei dem gesättigte Kohlenwasserstoffe gespalten werden und die ungesättigten C_3 - C_4 -Anteile katalytisch polymerisiert werden.

1) Thermische Spaltung von Propan.

Die folgenden Zahlen wurden für dieses Referat durch Auswertung der Original-Versuchsergebnisse errechnet. Ermittelt wurden die Bedingungen für maximale Ausbeuten an ungesättigten Kohlenwasserstoffen: 1) für C_3 und höhere einschl. Polymerbenzin, 2) für Äthylen, 3) für Gesamt-Ungesättigte bis zum Butylen einschließlich.

Zusammenfassend zeigen die Zahlen der Anlage I

- 1) Optimale Bedingungen für die Propanspaltung auf Ungesättigte über C_3 sind: Atmosphärendruck, $800^{\circ}C$, 0,6 Sekunden Verweilzeit.
- 2) Durch Erhöhung der Verweilzeit geht die Spaltung auf Kosten des Propylens zum Äthylen weiter.
- 3) Durch Temperaturerhöhung entstehen absolut mehr Ungesättigte, aber nicht mehr Propylen, sondern nur Äthylen (Fall 3).
- 4) Durch Druckerhöhung nimmt die Spaltung zum Äthylen ab, die zu höheren Ungesättigten nimmt zu, es entstehen zunehmende Mengen Polymerbenzin, man kann also bei hundertfachen Verweilzeiten und 200° niedrigeren Temperaturen mit guten Umsätzen und Ausbeuten arbeiten.

Durch Druckerhöhung nimmt dagegen der Gehalt an Äthan im Ausgangsgas bis auf das fünffache zu.

2) Thermische Spaltung von Butan.

a) n-Butan:

I) Optimale Bedingungen für Spaltung auf Ungesättigte einschließlich Bensen oberhalb C_3 : Atmosphärendruck, $760^\circ C$, 0,4 Sekunden Verweilzeit.

Dabei betrug der Umsatz an Kohlenwasserstoffen 81%, 40 % bezogen auf umgesetzte Kohlenwasserstoffe gingen als C_2 und leichtere Anteile verloren, 39 % fielen als C_3 und höhere Ungesättigte an.

II) Druck wirkte sich wie beim Propan aus. Die C_1-C_2 -Anteile gingen bei höheren Drucken gleichzeitig mit dem Gesamtumsatz zurück, sodaß Druck bei Rückführung der nicht umgesetzten Anteile keine besonderen Vorteile bietet. Dagegen stieg durch Druck der Polymerbenninanteil, bezogen auf Eingangsgas, bis auf 17 %, also mehr als doppelt so hoch wie beim Propan an.

b) Isobutan.

I) Optimale Bedingungen: Atmosphärendruck, $732^\circ C$, 0,6 Sekunden Verweilzeit.

Dabei betrug die Ausbeute an C_3 und höheren Ungesättigten 55 %, der Verlust durch C_1-C_2 20 %.

II) Für hohen Druck fehlten vergleichbare Versuche bei höheren Temperaturen.

c) Vergleich Propan - n- und i-Butan.

Im Folgenden sind die optimalen Bedingungen und die damit erhaltenen Ergebnisse gegenübergestellt (Kellogg-Versuche):

Kohlenwasserstoffe	Propan	n-Butan	i-Butan	Propan-Butan-	
				24%	76%
				Gemisch	
Druck	Atm.	Atm.	Atm.	14	
Temperatur °C	800	760	732	704	
Verweilzeit: Sekunden	0,6	0,4	0,6	0,54	
% Umsatz an Kohlenwasserstoffen	80	81	78	46	
Ausbeute in Gewichts-% des Eingangsgases an C ₃ und höhere Ungesättigte einschl. Benzol	22	39	55	27,7	
Äthylen	41	19	7,0	5,9	
Gesamt-Ungesättigte ausschl. Benzol	63,5	58	55	28,6	
Polymerbenzol	0	0	7,0	5,0	
Verluste an H ₂ , C ₁ u. C ₂ incl. C ₂ H ₄	37	40	20	18,5	
% Ungesättigte + Benzol bei C ₃ -C ₄ -Rückführung	78 incl. C ₂ H ₄	72	79	60	

Die besonders hohen Ausbeuten im Falle des Isobutans sind darauf zurückzuführen, daß bei dem Reaktionsablauf Dehydrierung und Demethylierung bevorzugt erscheinen gegenüber der Spaltung zu Äthylen und Äthan.

Bei den Propanversuchen entstand nur wenig oder kein Butylen. Aus n-Butan entstand etwa die zwei- bis vierfache Menge Propylen wie Butylen (1), beim i-Butan war es umgekehrt, von der zwei- bis fünffachen Menge Butylen war der überwiegende Anteil Isobutylen.

3) Thermische Spaltung mit anschließender katalytischer Polymerisation.

Die Versuche wurden in einer zweistufigen Anlage durchgeführt. In der ersten Stufe wird thermisch gespalten, das entsteht-

hende Gasgemisch in einer Kolonne in Anteile unter und über O_2 zerlegt. Die Äthan- und Äthylen-freien Anteile werden in einer zweiten Stufe über U_2O_5 -Katalysator polymerisiert, das Polymerbenzin auf 0,7 Atm. Dampfdruck stabilisiert und die überschüssigen Butane zurückgeführt. Die Ergebnisse und Ausbeuten für verschiedene Bedingungen zeigt Zahlentafel 2.

Für die Verarbeitung von n-Butan wurden folgende Schlüsse gezogen:

- 1) 4-5% mehr Flüssiganfall könnten durch thermische Spaltung bei 105 - 175 atü gegenüber 0 - 21 atü erzielt werden.
- 2) Die Vorteile höheren Druckes beruhen auf der grösseren Polymerisation des Äthylens in der ersten Stufe. Bei 50% Butanumsatz sind die Nettoausbeuten an Äthylen z. B.:

<u>Druck</u>	<u>Gewichts-% Äthylen</u>
Atm.	25
21 atü	9,2
105 "	2,9
175 "	1,0

Wenn es möglich wäre, Äthylen katalytisch zu polymerisieren, so würde die Anwendung niedriger Drucke vorteilhafter sein, als die Fahrweise bei hohen Drucken, bei der zwar wenig Äthylen, dafür aber viel Äthan entsteht.

- 3) Bei einer Gegenüberstellung der thermischen Polymerisation und des Zweistufenverfahrens erscheint das thermische Verfahren immer dann günstiger, wenn große Äthylenmengen entstehen, d. h. zu einem gewissen Grade beim n-Butan, vor allem aber beim Propan, bei dem durch Anwendung von 110 atü durch thermische Polymerisation etwa doppelt soviel Polymerbenzin entsteht als bei thermischer Spaltung bei niedrigem Druck und anschließender katalytischer Polymerisation.

Thermische Spaltung mit anschließender katalytischer Polymerisation

	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur °C	704	593	550	550	760	593	593
Druck Atm.	Atm.	21	105	175	Atm.	7	21
Eingangsgas		n-Butan			i-Butan		Propan
% Umsatz	59	50	50	50	50	50	25
<u>I. Stufe:</u>							
Thermische Spaltung							
Anfall Gew. %							
Propylen	20,3	18,9	9,7	7,4	16,8	12,0	15,7
Butylen	9,5	8,8	7,5	7,6	25,0	24,3	0,6
Nettoausbeuten der I. u. II. Stufe bez. a. Eingangsgas der I. Stufe							
H ₂ + CH ₄	17,2	15,5	17,7	16,6	14,4	19,3	29,7
C ₂ H ₄	25,0	9,2	2,9	1,0	5,4	2,5	28,0
C ₂ H ₆	7,5	3,8	17,2	17,4	0,8	1,3	14,2
C ₃ H ₆	3,8	4,0	3,9	4,0	3,4	3,8	-
C ₃ H ₈	4,6	10,4	6,8	9,8	1,0	6,5	-
Benzin	42,1	46,7	47,9	47,9	73,0	66,4	28,1
Ausbeute an Flüssigprodukt pro Durchgang	21,2	23,7	24,0	25,6	38,6	34,1	6,7
% Ungesättigte, die pro Durchgang in II. Stufe umgesetzt wurden	83,0	81,2	65,1	58,4	90,5	87,6	54,7

Shenrock-Anlage

Das zweistufige Verfahren wird in einer 86-to/Tag-Anlage technisch durchgeführt.

Die wichtigsten Angaben:

Eingangsgas: 3,6 t/h Butane, 4,08 t/h Rückführung in Crackstufe.

Spaltofen: 35 atü, 575° Schlangentemperatur.

Anfall an thermischem Polymerbenzin: 267 kg/h.

Eingang in II. Stufe: Demethanisiertes Gas + süßliches Gas aus einer Dubbs-Stabilisierkolonne (11,5 cbm pro Tag).

Vorheizung auf ca. 250°, danach Eintritt in 2-4 in Serie geschaltete Kontaktöfen bei 227-216°, Durchsatz: 13,5 kg pro cm². Stabilisierung bei 7,5 atü. Anfall an katalytischem Polymerprodukt 1050 kg/h.

<u>Produkteigenschaften</u>	<u>Katalytisches Polymerprod.</u>	<u>Thermisches Polymerprod.</u>
Dampfdruck	0,61	0,60
Spezifisches Gewicht	0,720	0,792
Siedebeginn °C	35	33
50 % Punkt	99	104
Endpunkt °C	250	295
% < 200°	93	87

Kontaktlebensdauer:

Ca. 280 Ltr. Polymerprodukt pro kg Kontakt. Die kurze Lebensdauer wird auf Vergiftung mit thermischen Polymerprodukt zurückgeführt. Die Kontakttürme sind bei 1 m Durchmesser 7,6 m hoch und enthalten 6,8 t Kontakt.

Kontaktreaktivierung:

Abbrennen mit Gas-Luftgemisch, wobei die Temperatur nicht über 480° gehen soll, danach Ausdampfen bei 260°. Unmittelbare Reaktivierung mit Dampf bei 177° schädigt die Kontakthaltbarkeit.

Gaszusammensetzung:

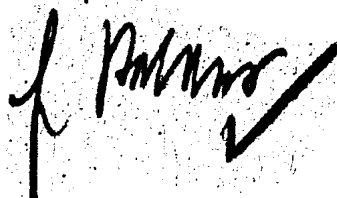
Nach amerikanischen Erfahrungen sollte das Eingangsgas für die Kontaktöfen nicht über 30 % Ungesättigte enthalten, das Restgas wird bei wirtschaftlicher Fahrweise immer noch 5 % Ungesättigte enthalten.

ges. Mohr.

Anlage: 2 Tabellen.

14	550	106	90	49	24,4	2,7	21	10,5	32	46	Kellogg
15	550	195	96	43	24,0	1,5	8,4	17,0	15	59	"
<u>Isobutan.</u>											
16	732	0	0,6	78	55	7,0	55	7,0	20	79	Kellogg
17	650	1	39	69	40	3,0	41	2,0		62	Egloff
18	650	7	26	70	41	2,3	38,4	4,7	22	61	"
19	550	175	308	50	17	-	5,0	12,0	19	34	Phillips
<u>Propan - Butan - Mischungen.</u>											
<u>24% Propan + 76% Butan</u>											
20	704	14	0,54	46	27,7	5,9	28,6	5,0	18,5	60	Kellogg
<u>42% Propan + 57% Butan</u>											
21	720	0	0,61	57	27,8	14,6	42,4	-	29	48,9	Kellogg
<u>70% Propan + 30% Butan.</u>											
22	673	0	0,76	30,4	18	6,8	24,8	-	12,5	58,8	Kellogg

1) darin : H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆



Kellogg-Bericht vom
1. Sept. 1938.

Polymerisations - Katalysatoren

I. Kupferpyrophosphat:

Herstellung des bisher aktivsten Kupferpyrophosphat-Katalysators:

Es zeigte sich, daß es wichtig ist, die Bildung des an sich wasserlöslichen Doppelsalzes: $x Cu_2 P_2O_7 \cdot y Na_4 P_2O_7 \cdot 7 H_2O$ durch Arbeiten ohne Natriumpyrophosphat-Überschuß zu vermeiden, da sich das Doppelsalz aus dem einmal gefällten Kupferpyrophosphatniederschlag nicht mehr vollständig entfernen läßt. Die Farbe des reinen Katalysators soll fast rein weiß sein, Beimengungen an Doppelsalz bewirken bläuliche Färbung und deuten auf verminderte Kontaktaktivität. Der so hergestellte Katalysator war schon bei $150-160^\circ$ voll aktiv, während das verunreinigte Pyrophosphat höhere Temperaturen erforderte. Das Schüttgewicht betrug 570 g je Liter .

Fahrbedingungen:

Kinspritsprodukt:	Butan	50 %
	Butylen	42 % (26% n-Butylen)
Temperatur		$150 - 160^\circ \text{ C}$
Druck		100 atm.
Reaktionsvolumen		51 cm ³
Wassermenge		keiner
Durchsatz		2000 Ltr./Ltr.Kat./h
Olefinumsatz		2,0

Ergebnisse:	Gesamt-Olefinanteile	65 %
	Isobutylanteile	96 %
	n-Butylanteile	47 %

Polymerprodukt:

spezifisches Gewicht	0,739		
η - 105°	40	-120°	92% (!)
- 200°	97		
Schmelzpunkt °C	224		
Konzentration	134		

Mit einem Gasgemisch (Propylen 23 %, Propen 20 %, Butylen 26 %, Butan 30 Volumen-%) wurden mit kleinerem Durchsatz (Olefindurchsatz 1,1) bei 200° C folgende Ergebnisse erhalten:

Olefinanteile	94 %
i-Butylanteile	99 %
n-Butylanteile	87 %
Propylanteile	98 %

Polymerprodukt:

spezifisches Gewicht	0,729
η 50 % Punkt	115°
Schmelzpunkt	184°
Ortenzahl C.F.R.-Meth.	82,5

Auf Einspritzung fielen demnach 47 % (Gew.) an Flüssigprodukt an. Der Kontakt war nach Produktion von 170 Ltr. Polymerprodukt sehr weich und gummiartig geworden, was auf Grund von Verwehungen die Anwesenheit von C₂-Kohlenwasserstoffen zurückgeführt wird, (besonders auf die damit verbundene höhere Temperatur).

Versuche bei verschiedenen Durchsätzen:

Einspritzprodukt:	Butan	60 %
	Butylen	40 % (216 g/l)

Bei 100 Atm., Temperatur 105° C und Olefindurchsatz 1,7 war der Olefinanteil 83 %, der Anteil an stabilisiertem Polymer 82 % bei Einspritzung. Bei Olefindurchsatz 1,2 ging der Olefinanteil von

46 %, der Produktanfall auf 19 % zurück. Das Polymerprodukt ging zu über 90 % bis 120° über (!), es wies nach der Hydrierung C.F.R.-Oktanzahl 93 auf.

Versuchsbedingungen:

1. Keine schlechteren Ergebnisse mit Kontakt aus techn. $CuSO_4$, wasserfreiem Natriumpyrophosphat und Leitungswasser.
2. Nur einmal (statt viermal) ausgewaschener Kontakt sprang erst bei 200° an.
3. Digerieren bei 70° (2 Stunden unter Rühren) nach dem Fällen war sehr vorteilhaft für die Aktivität.

II. Versuche mit Kupferpyrophosphat mit Bindemitteln:

Gepulvt wurden:	a) Gelit:	schlechte Aktivität,
	b) Aktive Ferrerde:	" " "
	c) Silikagel:	" " "

III. Versuche mit primärem Kupferpyrophosphat:

Nur mit $K_2H_2P_2O_7$ hergestelltes Pyrophosphat war aktiver als ein Kontakt, bei dem nur die Hälfte des notwendigen Kupfers als $CuSO_4$ verwendet wurde, und die restlichen K_2 mit H_2SO_4 neutralisiert wurden. Indessen besaß der Kontakt nur sehr mangelhafte Festigkeit und zerfiel im Ofen vollständig.

IV. Andere Metall-Pyrophosphate:

Geringe Aktivität zeigten: Mn, Mg, Al, Fe

Keine " " " : Ca, Zn

sonst. Mehr.

M. P. P.

26. Juli 1979

Vielster - Kautschuk-Syntheseverfahren

ANWENDBARKEIT: Ethan, Propan, Butan.

1. Stufe: Thermische Spaltung in FF 30 - Rohr 700-900° Drucklos, 30-35% Olefine im Endgas (bei Propan 24% Äthylen + 14% Propylen = 45 Gewichts-%).

2. Stufe: Thermische Polymerisation unter Druck bei 500°C und 100 at. (Alkylierung). Vorkarige Entfernung von Diolen und Acetylen durch katalytische Hydrierung erforderlich.

ANLEITUNG: Je m³ Ethan 690 g flüssiges Produkt = 65 Gewichts-%.

Bei Propan in der 2. Stufe 125% Kautschuk, bezogen auf Olefine.
Kautschukreaktion C₁₄-Mischung

(In gleicher Durchgang aus 100 kg Propan 50,5 kg Kautschuk und 14 kg Propylen)

Bei Butan in der 2. Stufe 125% Kautschuk, bezogen auf Olefine).

1) vgl. Polyacetylen, Bericht Nr. 17.3.10/125 III/1.8

A) Herstellung von Olefinen aus gasförmigen Paraffin - Kohlenwasserstoffen in Röhrenöfen (1. Stufe)¹⁾

Rohr: Chromstahl Nr 30, 5 m lang, 20 mm I.D.

Leucht-Gas	Äthan	Propan	n+1-Butan	n-Butan	i-Butan
Vorb.-Dauer Tage	50	112	40	6	2
Max. Heizgas-Temp.	890° C	890° C	810° C	810° C	810° C
Durchsatz l/Std.	1000	1000	900	800	800
Vol.-Vermehrung	75%	82-84%	98-100%	90%	80%
Erzeugung:					
Vol.% C ₂ H ₄	34,2	26-30	12,0	21,0	10,0
C ₃ H ₆				15,0	14,0
C ₄ H ₈			12,0	4,0	11,0
höhere Olefine	1,9	9-12			
CH ₄				27,0	35,0
C ₂ H ₆					
C ₃ H ₈		5-9	12,5		5,0
C ₄ H ₁₀			12,5	13,0	9,0
H ₂				10,0	18,0
Gesamt Olefine					
Gew.% v. Ringung	61	53-54			
" v. Umsatz	79,5	67-69			
" d. Theorie	86				
Flüssigkeitssiedepunkt:					
g bis 200° C	70	60	?	?	?
g über "	5	?			?

B) Aktivierendes Material

¹⁾ Auszug aus Abhandlung I.V. von G. 195 / 14.2.30/20.11.30

Nach Ergebnissen des in der Versuchsanlage No 115¹⁾ durchgeführten Versuches²⁾ zur Spaltung eines Äther-Äthyl-Genisches in 77 30-Schleife von 80 mm ϕ mit Spiraleinsatz, Länge 6,2 m; Vorwärmer: 20 m 77 30 Schlinge 25 mm I.V., Vorheizung auf 300°C, im Gegenstrom erhitzt auf 375°C. 7 Tage störungsfreier Betrieb (12.-19.3.39). Durchsatz 27 m³/h. ϕ 760 mm.

Eingangs-Gas: 73-80 Vol.-% C₂H₆
 12-17 " C₂H₄
 3-8 " C₂H₄ + C₂H₆
 6,3-1 " C₂H₂

vor der Spaltung durch 2-Kohle geleitet.

Erhaltung 27-30 Vol.-% Äthyl-Äther

30-32,5 Vol.-% Acetaldehyd ohne C₂H₂

Aus C₂H₄ + C₂H₆

	80 mm 77 30-Schleife	70 mm 77 30-Schleife
--	-------------------------	-------------------------

bei einmaligen Durchgang:

Gew.-% C ₂ H ₄	33-37	40,5
" Acetaldehyd	35-38	42

bei 100%-iger Erhaltung des nicht umgesetzten C₂H₄ + C₂H₆ (100% Wirkungsgrad)

Gew.-% C ₂ H ₄	74-78	79,7
Acetaldehyd	78-81	82,5

1) L.V. Vers. No 100/11.4.39 (Durchsatz No. 34 763/11.4.39)

2) 600.

c) Herstellung von Polymerbenzin bei hohem Druck und hoher Temperatur ohne Katalysator (2. Stufe)¹⁾.

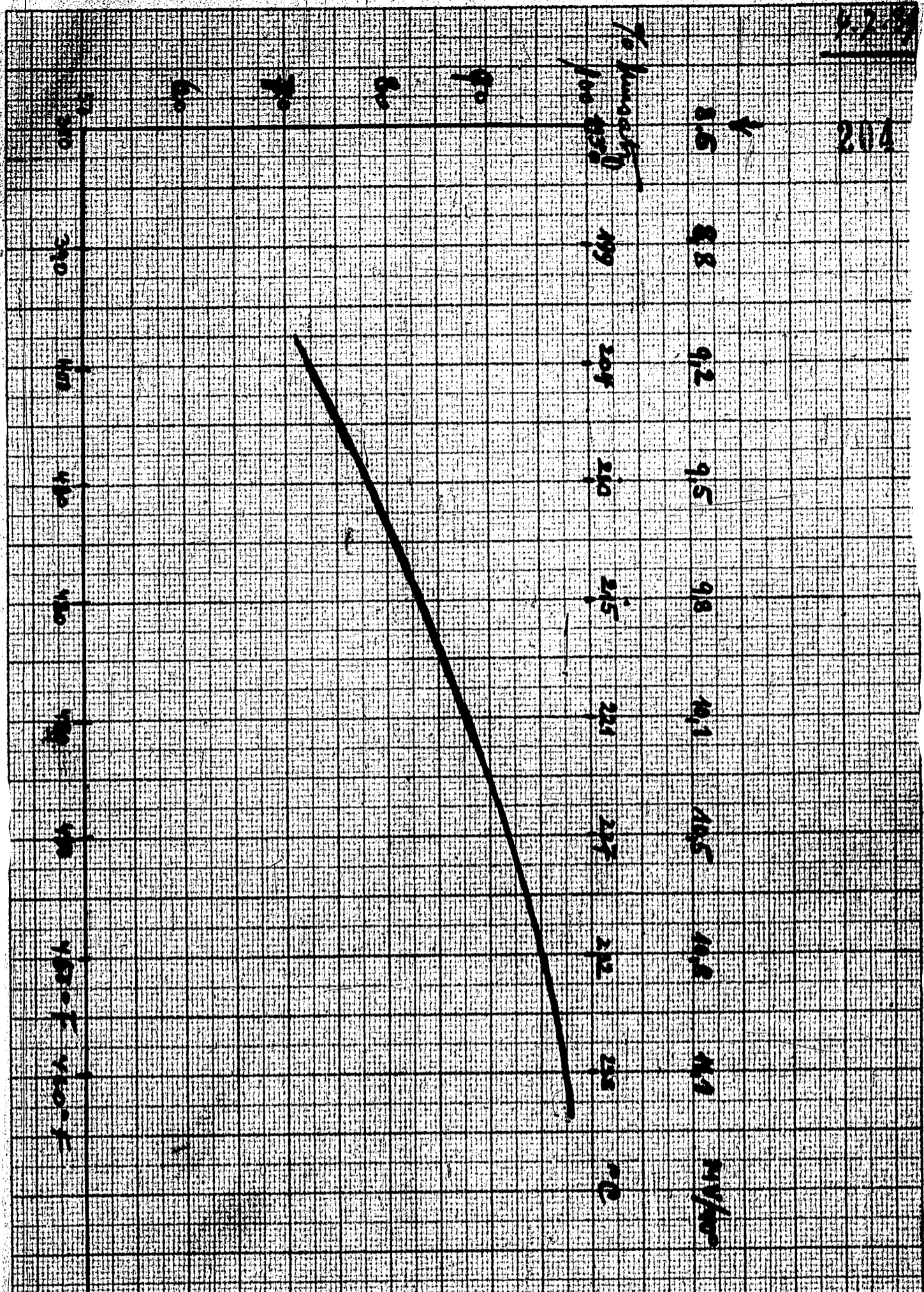
Rehr: Vgt-extra mit "Si"-Kugeln gefüllt bzw. Einsätze aus PP 30-Blockspirale, 6 m lang, 16 mm ϕ ; 2 m im Gegenstrom, ca. 4 m Gleichstrom, mit überhitztem Dampf beheizt.

Polymerbenzin aus	1. Ethan-Spaltgas	2. Propan-Spaltgas	3. Gasol ²⁾ Rubland
Rehr	Si-Kugeln	Si-Kugeln	PP 30-Spirale
Versuchsdauer Tage	10	21	14
Höchsttemperatur °C	530	545	560
Druck atü	120	120	130
Durchsatz Ltr./Std.	1040	820	910
Frischgas: Rückgas	1:3,6	1:4,6	1:2 bis 1:3
Rehbenzin:			
Gew.% von Eing.Gas	54,2	58 bzw. 67,7	79
" d. Chlorineing.	93,5	100 " 126	139
" v. Chlorinmmts	98,5		
spez. Gewicht	0,726	0,726	0,712
Jodsahl	157	142	123
Gew.% bis 100°C	57,4	53,0	50,0
" " 200 "	93,8	90,0	89,0
Benzin bis 200°C			
% bis 100°C			62
Jodsahl			105
spez. Gewicht			0,716
% Aromaten	7	10	4
% Olefine	61	2	53
% Naphthene	9	28	25
% Paraffine	27	60	30
Ortszahl bez. Meth.			
" " + 0,1% Pb	70	54,5	75
		79,8	82

¹⁾ Auszug aus Aktennotiz E.V. vom 19.2.50/Dr. Kuhnert
²⁾ Das verwendete Gasol "Rubland" hatte folgende Zusammensetzung:

Gasol	Vol.%	Gew.%
Gasol	3,0	1
Gasol	20,0	15
Gasol	24,0	20
Gasol	24,0	20
Gasol	29,0	24
Gasol	29,0	24
Gasol	29,0	24
Gasol	29,0	24
Gasol	29,0	24
Gasol	29,0	24

49,8 Gew.%



Ant. Shanty in Eger

Woch. Woch. News

21.5.39

R-204

*By Arny
M.O.P.*

J. Müller

23. Juni 1959. Ha/Oo.

**Thermische Polymerisation von Buten - Propan
zu Benzol.**

(nach Nat.Petr.News von 17.5.1959 Nr 194 ff¹.)

Grundlagen:

Es werden Angaben über die thermische Polymerisation von Propan und Buten gemacht, die eine Kostenberechnung ermöglichen. Das Verfahren wird in 3 Anlagen in USA technisch durchgeführt. Die Anlage-Größe der kleinsten Anlage ist 17 000 gal Benzol/Tag (= ca. 16 000 Jate Benzol), die Anlage von Phillips erzeugt 900 bbl Benzol/Tag (= 35 000 Jate Benzol), die der Humble Oil in Baytown 2 500 bbl Benzol/Tag (= 100 000 Jate Benzol).

Die angegebenen Benzolmengen hängen von Marke je Durchgang ab, es werden für 110 Atm. Druck und etwa 550° folgende Zahlen angegeben:

Ausgangs-Material	Propan			n-Butan		
	5	7	9	6	12	15
% Benzol/Durch- gang Benzolmenge mit 0,7 Atm. Druck 550°	51,7	30,0	40,2	67,6	61,4	55,2

Propan lässt sich schneller umsetzen als n-Butan (100 zwischen 5-9, und 6y), es benötigt eine 3,3 mal größere Vorwärmung im Reaktor.

1) Die angegebenen Zahlenwerte sind auf der 12. Versuchsreihe des Humble Oil basierend.