

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Kolten, den 10.6.46
Abt. III.-Spk/Beu
J.Nr. 43/6/5.

Herren: Prof. Dr. Martin,
Dir. Dr. Ragemann
Dir. Alberts
Dipl.-Ing. Spiske
Dipl.-Ing. Knöllinger

100189 K
001539

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über die
Herstellung verschiedener Polymerisationskatalysatoren.

Eine Vervielfältigung der im Bericht angeführten
Kurven ist wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten nicht
vorgesehen worden, der wesentliche Inhalt der Kurven geht aus
dem Text bereits hervor. Die Kurven können in Hauptlaboratorium
eingesehen werden.

Dr. Trautz

Oberhausen-Holtten, den 10.6.43
Abt. HL.-Spk/Dec
J.Nr. 43/6/5

Herren: Prof. Dr. Martin
Dir. Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dipl.-Ing. Spinke
Dipl.-Ing. Knöllinger

100198

001540

Betr.: Herstellung verschiedener Polymerisationskatalysatoren.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Zusammensetzung von Versuchsgegebenen, die den Zweck verfolgten, einen Polymerisationskatalysator zu finden, der vor allem gegenüber den Patenten der Univ. Oil Prod. Chicago lizenzfrei hergestellt werden kann. Die U.O.P.C. ging bei ihren ersten Anmeldungen bzw. Patenten von einem Gemisch von Kieselzrdehaltigen Materialien und H_2PO_4 aus, das durch verschiedene Zusätze wie MgO , ZnO , $MgCl_2$ etc. aktiviert und durch organische Substanzen wie Leim, Gelatine oder Stärke plastifiziert und durch eine Trocknung bei $180-250^\circ$ in feste Form gebracht wurde. Die weitere Entwicklung scheint auf alle diese Zusätze zu verzichten, da in den neueren Patenten davon nicht mehr die Rede ist. Eine Zusammenfassung der wesentlichsten Merkmale hat die U.O.P.C. in der deutschen Anmeldung U 12617 IV d/12c/1/36 gegeben. In dieser heißt es: Verfahren zum Polymerisieren von niedrigeledenden Olefinen bei erhöhter Temperatur mit Hilfe eines Phosphorsäure und ein aus Kieselzrdehaltigen Stoffen bestehendes festes Adsorbens enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von Katalysatorformkörpern bewirkt wird, in denen der Phosphorsäureanteil den Adsorbensanteil überwiegt und die vor ihrer Anwendung durch Überführung einer innigen Mischung der Säure mit dem feinverteilten Adsorbens in eine harte Masse durch Erhitzen bei Temperaturen von 180° und darüber, insbesondere von $200-275^\circ$, erhalten wurden. Die wesentlichsten Merkmale dieses Kontaktes sind demnach 1.) der überwiegende Anteil der H_2PO_4 gegenüber dem Adsorbensanteil und 2.) die Überführung der feinverteilten Masse des Kontaktes in eine harte Masse durch Erhitzen auf Temperaturen $> 180^\circ$ vor ihrer Anwendung bzw. dem Patenten.

Um von dieser Anmeldung frei zu kommen, bestanden verschiedene Möglichkeiten. Es war zu prüfen: 1.) Ob nicht durch die Verwendung eines hochaktiven Trägers die H_2PO_4 in geringerer als der vorgeschriebenen Menge angewandt werden könnte, 2.) Ob nicht andere Säuren auch einen hohen Umsatzgrad - vielleicht bei noch niedrigeren Temperaturen - zeigen würden, 3.) ob Mischungen verschiedener Säuren einen Effekt hätten, 4.) ob ohne die vorgeschriebene Wärmebehandlung nicht auch feste Formkörper, die aktiv sind, erhalten werden können. Zur Klärung all dieser Fragen wurden verschiedene Versuchsgruppen durchgeführt:

- 1.) Aktivitätsprüfung verschiedener Trägermaterialien allein gegenüber einem Cracker von 80-12% Ubergang.
Es wurden Superillitrol, Granusil, Tonill, Bleicherde G und Bimstein (fein und grob) zur Aktivitätsprüfung in unsere Labor-Versuchsapparaturen (Vol. ~ 100 ccm) eingesetzt.

790191 001541

Trägermaterial	Temp. °C.	Gew. % Umsatz.
Granusil	200°	85%
Superfiltröl	200°	78.1 %
Tonsil	200°	82.3 %
Bimstein (fein)	200°	75 %
" (grob)	200°	72 %
Bleicherde G.	230°	26 %

Es zeigte sich, daß die Anfangsaktivität der Träger allein gegenüber hocholefinischen Produkten ziemlich hoch war und daß sie bei den verschiedenen Substanzen, mit Ausnahme der Bleicherde G, ungefähr die gleiche Größenordnung einnahm. Allerdings nahm die Anfangsaktivität in allen Fällen sehr schnell ab wie die folgenden Angaben zeigen. Das Superfiltröl gab bei 200°, 60 atü und einer Belastung von 1 : 0,7 nach 8 Stunden eine 78 %-ige Umsetzung, die nach 13 Stunden auf 74 % und nach 17 Stunden schon auf 62 % zurückgegangen war. Es handelte sich hier also um einen ausgesprochenen Oberflächeneffekt, der sehr schnell verschwand. Es sollte daher versucht werden durch kleine Zusätze die Aktivitätsverhältnisse zu stabilisieren:

2.) Zusätze von H₃PO₄, HPO₄, (P₂O₅, 24WCo, x H₂O) in geringer Menge zu den besprochenen Trägermaterialien.

Trägermaterial	Zusatz	Reakt.-Temp.	Gew. % Zusatz
Granusil	3% H ₃ PO ₄	110°	85 %
Superfiltröl	2% Wolfr-Phosph.-Säure	110°	65 %
" "	" "	150°	81.5 %
" "	10 % H ₃ PO ₄	110°	52 %
" "	" "	150°	63.5 %
Tonsil	5 % HPO ₄	110°	52 %
"	"	150°	63 %

Es kommt durch die kleinen Zusätze wohl zu einer geringeren Aktivitätserhöhung, doch sind auch hier die Erscheinungen der schnellen Aktivitätsabnahme zu beobachten. Das geht aus dem Kürzenblatt Nr. I und folgenden Zahlen hervor: Der Kontakt aus Granusil + 3% H₃PO₄ gibt bei 110° bei 9 Stunden 85 %, bei 15 Stunden 62 % und bei 32 Stunden nur noch 32.4 % Umsetzung.

3.) Zusätze von H₃PO₄ bis 50%.
 Es sollte nun versucht werden die Zusätze bis zu 50% zu steigern, aber diese Grenze aus den oben angeführten Gründen nicht zu überschreiten. Dabei zeigte sich folgende Erscheinung: Die hochaktiven Trägermaterialien verlieren bei Zusätzen von

50% H_2PO_4 alle ihre hohe Anfangsaktivität. Sie bringen bei 200° eine durchschnittliche Umsetzung von nur 4e-5e%, die sich dann bei weiterer Zugabe von H_2PO_4 weiter erhöht. Dieses Verhalten scheint darin seinen Grund zu haben, daß bei den Trägern allein oder mit kleinen Zusätzen die Spitzenaktivität, bedingt durch die erhaltene, hochporöse Oberfläche, noch - wenn auch nur für kurze Zeit - vorhanden ist, während durch den Zusatz von 50% H_2PO_4 die hochaktive Oberfläche verloren geht, der H_2PO_4 -Gehalt aber noch zu gering ist, um sich richtig auszuwirken. Die Kieselgur selbst gab bei einem Mischungsverhältnis von 60% H_2PO_4 zu 40% K.gur bei 150° eine 40%-ige, bei 65% H_2PO_4 eine 69%-ige und bei 70% H_2PO_4 eine ca. 90%-ige Umsetzung.

4.) H_2SO_4 - Zusätze.

Parallel zu diesen Versuchen wurden trockene H_2SO_4 - Kontakte hergestellt. Es wurden zu diesen Zwecke Tonill, Granusill, Superfiltröl und Kieselgur mit 90%-iger H_2SO_4 gemischt und nachher die teigförmige Mischung in dem Trockenschrank bei 140° ca. 12 Stunden trocken gelassen. Dabei entstanden aus verschiedenen Mischungsverhältnissen steinharte Kuchen, die nicht mit der Hand zerbrochen werden konnten und starken Säureüberschuß an der Oberfläche (Brennen auf der Zunge) zeigten. Sie polymerisierten alle schon bei $40-60^\circ$ C., die Umsetzung betrug dabei ca. 45-70%. Eine Temperatursteigerung im Laufe des Versuches auf $120-140^\circ$ C. ergab in den meisten Fällen eine geringe Erhöhung der Umsetzung, die nicht lange gehalten werden konnte. Die schnelle Aktivitätsabnahme - hier auch bedingt durch H_2SO_4 -Verluste - machte eine weitere Anwendung dieser Kontakte für technische Zwecke unmöglich. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung einiger H_2SO_4 -Kontakte mit den dazugehörigen Umsetzungen:

Träger - Gew.%	H_2SO_4 (100%)	$^\circ$	% Umsetzung	Kontaktalter
Superfiltröl-38,5%	61,5%	40°	47%	18 Stunden
"	"	60°	46%	34 "
"	"	110°	55%	68 "
"	"	120°	58%	84 "
"	"	120°	53%	162 "
"	"	120°	32%	184 "
Granusill - 43%	57%	65°	67%	10 "
"	"	100°	52%	41 "
"	"	140°	45%	116 "
Tonill - 39%	61%	80°	51%	21 "
"	"	110°	59%	26 "
"	"	140°	58%	29 "

Ungefähr gleiche Verhältnisse lagen bei Kontakten vor, die aus einer Mischung von H_2PO_4 + H_2SO_4 mit einem Träger hergestellt worden waren. Die erhaltenen Poly-Benzine hatten den typischen H_2SO_4 -Estergeruch. Während der ersten Reaktionsstunden

wurde überschüssige H_2SO_4 vom Kontakt abgeben. Die Aktivitätsabnahme ging ziemlich rasch vor sich. Im optimalsten Falle (Kontakt: 32% K.gur + 29% H_2SO_4 + 39% H_3PO_4) wurden in 256 Reaktionsstunden 322 l. Poly-Bi pro Kg. Kontakt erzielt. Der ganze Verlauf des Versuches ist im Kurvenblatt II graphisch dargestellt. 5.) Kontakte ohne vorherige Wärmebehandlung.

Um zu einem festen Formkörper ohne Wärmebehandlung der Kontaktmischung zugehen, wurde ein ganz leichter Stereamolstein in Kontaktkörner geforderter Größe (2-4 mm) zerschlagen und diese dann in eine Weithalsflasche mit Schliff gegeben. (Schüttgewicht 0.2) Zu diesen Stereamolsteinen (30 Gew.-Teile) wurden nun 70 Gew.-Teile einer 100%-igen Phosphorsäure zugegeben, worauf die Flasche sofort geschlossen und durch Rotieren die H_3PO_4 verteilt wurde, bis sie vollkommen aufgesaugt war (Kein Anhaften an den Glaswänden). Nach 2-3 Tagen war der Kontakt vollkommen trocken und wurde ohne jede weitere Wärmebehandlung zur Reaktion angewandt. Der Gesamtverlauf des Versuches ist auf den Kurvenblättern III wiedergegeben. Es wurde bei 120° begonnen, die Umsetzung war ca. 78%, bei einer Temperatursteigerung auf 130° wurde nach ca. 60 Reaktionsstunden bereits eine 94%-ige Umsetzung erzielt. Bei 140° wurden über 400 Reaktionsstunden durchgeführt, wobei die Umsetzung durchschnittlich zwischen 90-100% betrug. Bis zu einer Produktion von 1000 l. Poly-Bi/pro Kg. Kontakt in ca. 620 Reaktionsstunden lief der Reaktor vollkommen konstant (Umsetzung 85-90%). Dann musste die Temperatursteigerung in kürzeren Intervallen erfolgen und die Umsetzung lag zwischen 75-85%. Nach 924 Reaktionsstunden wurde der Versuch abgesetzt, nachdem er pro Kg. Kontakt 1360 l. Poly-Bi gegeben hatte. Die Umsetzung war trotz einer Temperatur von 200° auf ca. 50% herabgegangen. Die 3. Seite des Kurvenblattes III zeigt einen ziemlich unregelmäßigen Verlauf. Wir hatten technische Schwierigkeiten an der Besch.-Zuführungspumpe. Der Versuch wurde mit steigender Temperatur, konstantem Druck von 60 atü, einer durchschnittlichen Belastung von 1 : 1.4 und einer unreinen C4-Fraktion mit 92.5 Gew.% Olefinen als Einsatzgas durchgeführt.

Als nächster Kontakt wurde ein Stereamol, das auf dieselbe Weise wie der vorher beschriebene Kontakt hergestellt wurde, der aber mit 85%-iger H_3PO_4 getränkt worden war, eingesetzt. Der Kontakt wurde beim Stehen im geschlossenen Glas nicht ganz trocken. Seine Zusammensetzung war 66 Gew.-Teile (100%-ige H_3PO_4); 34 Gew.-Teile Stereamol. Im Kurvenblatt IV ist der gesamte Verlauf mit Umsetzung, Alter, Temperatur, Olefinengehalt und Produktion pro Kg. graphisch festgehalten. Erklärlicherweise brauchte dieser Kontakt eine höhere Temperatur (160°) um eine vollständige Umsetzung zu geben. Bei langsam steigender Temperatur konnte eine vollständige Umsetzung mit Ausnahme einer Zeitperiode während des ganzen Versuches erzielt werden. Nach 1072 Reaktionsstunden wurde der Versuch abgebrochen, nachdem pro Kg. Kontakt 1660 l. Poly-Bi erzeugt worden waren.

Als Vergleich soll in dem Kurvenblatt V ein Versuch mit einem H_3PO_4 -Kontakt aus unserer Poly-Anlage, der wie die UOPG-Kontakte zusammengesetzt ist, wiedergegeben werden. Dieser Versuch ist zwar als Probeversuch mit verschiedenen Belastungen und später erst als Dauerversuch unter konstanten Bedingungen gefahren worden, doch ist aus dem Vergleich zu sehen, dass mit unseren Kontakten auf der neuen Basis mindestens derselbe, wenn nicht ein besserer Effekt zu erzielen ist, denn wir haben auch mit Original-Isipatjoff-Kontakt niemals 1600 l. Poly-Bi pro Kg. Kontakt in unseren Versuchsrufen erhalten können.

Triske