

N1059 V8  
d

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Schh/Ma.

17. September 1940.

002350

~~Vorbereitung~~  
40/9/4

Wortfu  
Kopyma  
Ansch  
Albers  
Pottig  
Kulling

BEREITUNG.

Ann: National Petroleum News, 29. November 1939, S. 220.

Dehydrierung  
Polymerisation  
Hydrierung

Neuer katalytischer Prozess zur Erzielung n-hexanischer Kerosinfraktionen.

A.V. Gross, V.H. Ipatieff, Gustav Egloff und J.C. Marshall.

Katalytische Dehydrierung, ein neuer Prozess mit bisher 3 Fabriken im Aufbau, ist entwickelt worden, um gasförmige Paraffine, mit Ausnahme von Methan, in die entsprechenden Olefine und Wasserstoffe umzuwandeln. Die Olefine dienen dann als Rohmaterial für die Polymerisation. Wo immer Hoch-Oktan-Zahl Flugkraftbenzin erzeugt werden soll, wird an besten selektive Polymerisation mit nachfolgender Hydrierung angewandt.

Katalytische Dehydrierung von n- und iso-Paraffinen und von Propen stellt eine hochselektive Reaktion dar und erzeugt 85 - 95 % der theoretischen Ausbeute an Olefinen aus den Paraffinen. Dies ist analog einem Ertrag von nur 75 % durch thermische Spaltung von Gasen.

Das Reaktionsmaterial, das z.B. aus einem Gemisch von iso- und n-Paraffinen besteht, leitet man durch eine erhitzte Schlinge in einem Ofen, der auf 500°C erhitzt ist. Man postuliert die Gase einen der verschiedenen Reaktionen, die, wechselbar, entweder auf Reaktion oder Regenerierung gerichtet sind. Der Katalysator besteht aus Chromoxyd auf Aluminiumoxid. Die Gase verlassen das Reaktionsrohr bei einem Druck von nur wenig über 1 Atmosphäre und einer Temperatur von 607°C.

- 2 -

Durchschrift

Das Ethen-Butylacrylat-Gemisch und Wasserstoff aus dem Dehydrierungsapparat werden gemischt und auf 7 - 14 stl komprimiert und dann in einen Absorber geleitet, wo der Wasserstoff getrennt wird. Ein Abstreifer ist vorgesehen um das Ethen-Butylacrylat-Gemisch aus dem Absorptionsfl. zu entfernen, der gemischt wird und zum Absorber zurückgeleitet wird. Das Ethen-Butylacrylat-Produkt wird dann zur Polymerisationsanlage gegeben.

Die Dehydrierungs-Reaktoren sind von Wasserstoffsystem. Der Kontakt befindet sich in geschützten Röhren, die durch heiße Verbrennungsgase erhitzt und die Röhren innerhalb des Kontakts herumgeleitet werden. Das Ethen wird durch den Kontakt bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit durchgeleitet und es werden ungefähr 25 % des Ethens dehydriert. Der Kontakt wird wieder durch Schwefelverbindungen noch durch O<sub>2</sub> vergiftet, aber das Material muß so beschaffen sein, daß Nickeloxide nicht gebildet werden.

Eine Besonderheit des Prozesses ist, daß das Intervall der Reaktions- und der Regenerierung verhältnismäßig klein ist, ungefähr eine Stunde. Während der Regenerierung werden heiße, Sauerstoff enthaltende Gase durch den Kontakt geleitet, um den niedergeschlagenen Kohlenstoff abzubrennen. Verbesserte aktivierende Gase und Verbrennungsergebnisse werden erzielt mit Temperaturkontrolle, nachdem die Temperatur eingestellt ist.

### ERGEBNISSE.

Typische Ergebnisse in einer halbttechnischen Anlage werden in Tabelle 1 gegeben. Es wurden 3 handelsübliche Ethylenarten benutzt, die hauptsächlich aus

- 1.) n-Buten
- 2.) iso-Buten
- 3.) 1:1 n- und iso-Buten.

Die Reaktionsperioden beziehen sich auf den Beginn der Reaktionsperiode. Die Analysen der Eingangs- und Ausgangsgase sind in

Durchschnittsanalysen für die jeweils folgenden Prozessperioden wie sie in der ersten Reihe angegeben sind. Unsere Definitionen über Umsatz und Wirkungsgrad werden in der Aufstellung gegeben. Die Ausbeute per Durchgang wird als das Produkt des Umsatzes mal Wirkungsgrad angegeben. Besondere Aufmerksamkeit erheischen die Wirkungskoeffizienten, die alle zwischen 85 und 95 % der Theorie liegen. Es ist auch ersichtlich, daß das Wasserstoff-Volumen mit der Dehydratationsgleichung übereinstimmt, denn es kommt in der ersten Annäherung der Summe der Volumen der Butylene gleich. Die Kontakte haben die praktisch konstante Aktivität und Selektivität über einem Zeitraum von 2000 Stunden.

Die wirtschaftlichen Möglichkeiten des Prozesses sind in den Aufstellungen 2 - 7 gezeigt. Die ungefähren Mengen an Kohlenwasserstoffen, die in U.S.A. verfügbar sind, sind in den Aufstellungen 2 und 3 gegeben. Die jährlich möglichen in U.S.A. verfügbaren Mengen an  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  und  $C_4H_8$  sind in Aufstellung 4 gegeben. Die möglichen Polymerbenzine mit 81 Oktanzahlen, die durch die beschriebenen ungesättigten verfügbar sind, betragen 8,145,000,000 gallons. Die Verteilung dieser Mengen ist in Aufstellung 5 gegeben und basiert auf nur 25 % des  $C_2H_4$ , das mit dem Propylen und Butylen polymerisiert ist und das tatsächlich die wirtschaftliche Leistung darstellt, wenn man auf den katalytischen Prozeß der Polymerisation zurückgreift. Die Menge an 96-Oktanzahl Fliegerbenzin, die möglicherweise aus den Butylenen hergestellt werden kann, beträgt mehr als 2,180,000,000 gallons pro Jahr. Das n-Butylen das in Restgas aus der ersten Polymerisations-Reaktion übrig geblieben ist, wird zum zweiten Male einer Polymerisation unterworfen und ergibt nach der Hydrierung ein gesättigtes 85 Oktan-Fliegerbenzin. Die jährlichen möglichen verfügbaren Mengen an diesem Benzin betragen 1,995,000,000 Gallonen. Die möglichen Mengen Flieger- und Polymerbenzine aus den Mengen der Ausgangsgase (in Tab.4) sind in Tab. 6 gegeben.

Eine Reihe wirtschaftlicher Möglichkeiten bestehen, wenn es wünschenswerter erscheint, iso-Butan mit Ethylen, Propylen und Butylenen zu alkylieren, anstatt den Kombinationen

prozess der Polymerisation und Hydrierung zu benutzen. Es ist als Durchschnitt geschätzt worden, das n- und iso-Butan in Verhältnis 25 : 75 vorhanden sind, das heißt, das möglicherweise vorhanden ist: ungefähr 35,500,000,000 cubic-foot von iso-Butan in den Gasen, die in Tab. 3 verzeichnet sind.

Die thermische Alkylierung zur Vereinigung von iso-Butan mit Äthylen bei hoher Temperatur und hohem Druck, die neo-Heptan mit 95 Oktanzahl ergibt, zeigt eine jährlich mögliche Produktion von 1,290,000,000 Gallonen, wenn wir annehmen, das alles iso-Butan, das verfügbar ist, in diesem Prozess verwendet wird. Der katalytische Schwefelsäure-Alkylierungs-Prozess kann Propylen und Butylene mit iso-Butan verwenden, um Alkylierungsprodukte zu bilden. Die Menge der Alkylierungsprodukte aus Propylen und iso-Butan, die möglicherweise verfügbar ist, wenn alles iso-Butan verwendet würde, betrüge 1,500,000,000 Gallonen mit 85 Octanzahl. Wenn Butylene zur Alkylierung mit iso-Butan gebraucht werden, würden die jährlich verfügbaren Mengen dieses Alkylates 1,715,000 000 (6,8 Millionen) Gallonen mit 93 Oktanzahl betragen. Ein Vergleich des jährlich möglichen Fliegerbensins, das zur Verfügung stünde, wenn jeder der drei Prozesse für sich allein angewandt würde, ist in Tab. 7 gegeben.

Tabellen.

Übersicht: Dr. Schröder.

Tabelle 1

	hauptschl.n-Daten			1:1 n- und iso-Daten-Gemisch			hauptschl. iso-Daten		
Reaktionsperioden (vom Beginn ab frischer Kontakt)	290-1	345-8	366-9	148-50	184-7	214-7	62-65	88-91	109-112
Raumgeschwindigkeit pro Stunde °C	1,46	1,465	1,45	1,44	1,465	1,395	1,32	1,36	1,385
Durchschnittskontakttemperatur	528,0	524,4	53	537	536	536	538	539	539
Ringungsdruck atü	3,66	3,66	3,66	3,66	3,6	3,66	4,22	4,37	4,8
Ausgangsdruck atü	1,41	1,27	1,29	1,41	1,41	1,41	0,35	0,35	0,35
Eintrittsgas:									
Zusammensetzung: Mol.-%									
$C_2H_4$	0,0	-	1,0	2,7	3	3,5	4,6	8,8	9,4
$i-C_4H_{10}$	13,1	16,8	16,7	58,8	40	42,0	77,1	78,7	79,8
$n-C_4H_{10}$	86,1	82,3	82,3	36,2	54,8	48,5	18,5	11,6	11,6
$C_3H_8$	-	0,9	-	1,5	1	0,5	-	-	-
Ausgangsgas:									
Zusammensetzung: Mol.-%									
$H_2$	17,3	18,0	18,1	21,2	18,8	20,2	18,4	21,6	20,1
$CH_4$	1,4	1,6	1,7	1,9	1,8	3,2	1,8	2,0	1,2
$C_2H_4$ und $C_2H_6$	0,5	0,5	0,19	0,2	0,1	0,5	-	-	0,7
$C_3H_8$	0,4	0,3	0,9	1,0	1,0	0,8	1,2	1,8	1,6
$C_4H_{10}$	1,5	1,3	1,5	4,4	5,2	3,4	4,4	7,4	8,1
$i-C_4H_{10}$	3,3	2,9	3,2	10,9	7,0	6,9	13,3	12,7	11,6
$n-C_4H_{10}$	13,9	13,7	17,0	9,9	12,2	12,1	3,4	5,9	5,5
$U_4H_{10}$	59,7	59,7	56,7	50,4	53,3	52,7	57,5	48,6	51,2
Umsatz:									
Mol. $C_2H_4$ umgesetzt pro 100 Mol. $C_4H_{10}$ Einsatz	25,7	24,9	28,1	31,6	29,5	29,0	24,9	30,8	28,1
Umsatz korrigiert auf 565°C u. 2000 Raumgeschwindigkeit pro Std.	36	36	37	38	37	36	31*	33*	30*
Wirkungsgrad (Mol. $C_2H_4$ pro 100 Mol. $C_4H_{10}$ , die umgesetzt wurden)	93	94	91	89	86	88	88	86	86
Ausbeute p.einzel. Durchsatz (Mol. $C_2H_4$ p.100 Mol. $C_4H_{10}$ Einsatz)	24	23	26	28,2	25,4	25,6	21,8	26,5	24,0
Ausbeute p.einzel. Durchs. auf 565°C u. 2000 Raumgeschw.korrig.)	33	34	34	34	32	32	27	28	26

Ruhremerie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-HoltenGesamtes Gesamtwerk von 110000  
Blätter 1 bis 2000  
verfügen die

110000

003375

21064  
002355

**Tabelle 2**

**Kohlenwasserstoff-Gase, die 1939 in U.S.A. produziert wurden.**

	(m <sup>3</sup> Gas)			
	Naturgas m <sup>3</sup> 70 000 000 000	Raffinerie-Gas Roh-Destillat 7 000 000 000	Krackgas 9 000 000 000	Gesamt 86,8 Milliarden
	1	2	3	4
Methan	69	61	53	
Ethan	14	21	18	
Propan	9	12	10	
Butan	3	4	3	
Ethylen	-	-	1	
Propylen	-	-	1	
Butylen	-	-	1	

**Tabelle 3**

**Kohlenwasserstoff-Gase 1939 (Produktion)**  
in m<sup>3</sup>. (in Milliarden)

	Natur-Gas	Rohdestillat	Krackgas	Gesamt-K.W.-Gas
Methan	48,3	4,256	5,197	58,4
Ethan	9,800	1,470	1,470	12,7
Propan	6,300	0,840	0,470	7,6
Butan	3,500	0,200	0,100	3,97
Ethylen	-	-	0,200	0,200
Propylen	-	-	1,274	1,274
Butylen	-	-	0,200	0,200

**Tabelle 4**

**Ethylen, Propylen und Butylen durch katalytische Dehydrierung und Crackgase verfügbar.**

Ethylen	11 774 000 000 m <sup>3</sup>
Propylen	8 134 000 000
Butylen	4 186 400 000

**Tabelle 5**

**Produktion technisch verfügbare 81 Arten Polymerbenzin.**

Aus:	1 000 000 000 Liter
Ethylen	18 400 000 000
Propylen	13 100 000 000
Butylen	<u>13 180 000 000</u> Liter

711065

002356

**Tabelle 6**

**Produktion technisch verfügbare Menge Flieger- u. Kraftmaschinen-  
Benzin.**

	<u>80 Oktanzahl Polymer-Benzin Liter</u>	<u>85 Oktanzahl Fliegerbenzin</u>	<u>96 Oktanzahl Fliegerbenzin</u>
<b>Ethylben</b>	1 600 000 000	-	-
<b>Propylben</b>	18 000 000 000	-	-
<b>Butylben</b>	-	4 300 000 000	8 700 000 000

**Tabelle 7**

**Fliegerbenzin (mögliche Produktion aus Kohlen-  
wasserstoff-Genen)**

<b>Prozess</b>	<b>Liter</b>	<b>Oktanzahl Nr.</b>
Dehydrierung	8 700 000 000	96
Polymerisation	4 300 000 000	85
Hydrierung (aus Butan-Buten- Wasserstoff)	<u>13 100 000 000</u>	<u>92 Durchschnittl.</u>
<b>Therm. Alkylierung:</b>		
Kochbenzen 100-Butan u. Ethylben	5 100 000 000	95
Schwefelsäure-Alkylierung (100-Butan + Butylben)	6 000 000 000	93