



Doctoral Thesis

Beitrag zur Pyrolyse und Polymerisation von Aethylen

Author(s):

Steiner, Walter

Publication Date:

1942

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000092394> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Beitrag zur
Pyrolyse und Polymerisation
von Äthylen**

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

WALTER STEINER

aus Winterthur

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

ZÜRICH 1942

Dissertations-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Literatur-Studie durchgeführt über das Verhalten von Äthylen bei dessen Entstehung, Pyrolyse und Polymerisation.

2. Es wurden die Pyrolyse betreffend folgende Feststellungen gemacht:

- a) Die Pyrolyse als Primärreaktion führt zu Spaltprodukten.
- b) Diese Spaltprodukte führen infolge ihrer besonderen Reaktionsfähigkeit durch Sekundärreaktionen zu den verschiedensten Kondensationsprodukten.

3. Es wurde die Polymerisation bei folgenden Bedingungen untersucht:

- a) Dehydrierend: Bei der dehydrierenden Polymerisation von Äthylen wurden folgende Feststellungen gemacht: Chrom auf Aluminiumoxyd wirkt als Katalysator weniger polymerisierend als Chrom in Form seines Gels. Während das erstere die Bildung der Flüssiggase und Olefine fördert, ergibt das letztere auch flüssige Reaktionsprodukte.
- b) Hydrierend-dehydrierend: Zusätze von Kobalt zu Chrom fördern die Primärreaktionen in Richtung der Polymerisation.
- c) Hydrierend: Kobalt allein auf Aluminiumoxyd zeigt einen Reaktionsverlauf über Cyclohexen, Cyclohexadien zu Benzol. Kobalt auf Silicagel fördert die Bildung flüssiger Polymerisate und weist außer den vorerwähnten Reaktionen in Richtung aliphatischer- und deren Iso-Verbindungen.

Aluminiumoxyd allein fördert die Abspaltung von Wasserstoff, wirkt somit auch in Verbindung mit Kobalt bei tieferer Temperatur dehydrierend. Ferner wird die Methanbildung begünstigt.

Silicagel begünstigt die Polymerisation sowohl zu Flüssiggasen, als auch zu flüssigen Produkten und ergibt weniger Spaltprodukte.

Da in der vorliegenden Arbeit Zersetzungsreaktionen als unerwünschte Nebenreaktionen aufgefaßt wurden, und diese stets zur Abspaltung von Wasserstoff führen, konnte diese durch absichtliches Beimengen desselben zurückgedrängt und damit die Polymerisation gefördert werden. Wasserstoff drängte bei hoher Temperatur die Spaltung zu Methan zurück, erfaßte mittels Kobalt auf oberflächenaktiven Trägern mittlere und höhere ungesättigte Verbindungen durch Hydrierung, verhindert somit Kondensation zu höheren Ölen. Kobalt wirkt auf Äthylen wenig hydrierend und scheint auf kleine Moleküle polymerisierend zu wirken.

4. Die Polymerisation wurde von der Spaltung getrennt, einerseits durch geeignete Zurückdrängung der Spaltung und andererseits durch Ermittlung der Bedingungen zur Aktivierung der Polymerisation. Die besten Werte wurden bei hohem Kobaltgehalt über hochaktiven Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 100 und 200⁰ erreicht. Die Temperaturabhängigkeit ergab folgendes Bild:

- a) Bei tiefen Temperaturen (180—240⁰ C) wurde mit aktiven Katalysatoren eine reine Polymerisation festgestellt bis zu Fraktionen C₆, —C₁₂.
- b) Es folgt ein Temperaturbereich von 250—350⁰ C, bei dem die Bildung von Flüssiggasen (C₃, C₄-Fraktion) bevorzugt ist.
- c) Bei 300—450⁰ C wurde die Spaltung in Methan und demzufolge auch in Radikale festgestellt.
- d) Im anschließenden Temperaturbereich von 450—550⁰ C beginnen als Folge davon die pyrogenen Kondensationsreaktionen, an denen die primär gebildeten Spaltprodukte, sowie ursprüngliches Äthylen beteiligt sind.

5. Es wurde gefunden, daß bei tiefer Temperatur durch geeignete Wahl und Herstellung des Reaktionsbeschleunigers eine Aktivierung des Äthylen-Moleküls möglich ist.

Es wurde damit eine Trennung der Aufbau- und Abbaureaktionen erreicht. Durch die tiefe Reaktionstemperatur war es möglich, die thermische Spaltung zu Gasen und sekundäre Kondensation zu Ölen und Teer annähernd auszuschalten.

Es wurden dadurch günstige Bedingungen gefunden, die eine Herstellung brauchbarer Kohlenwasserstoffe aus Äthylen ermöglichen.