

3451-30/5.01-38

J.-Nr. 42/9/4.

Aktennotiz

über die Besprechung mit

der Deurag, Hannover-Misburg,

in H.-Misburg am 14. 9. 1942

Anwesend:

Deurag - Dir. Dr. Weller.
Dipl.-Ing. Meditsch
Dr. Otto - Dipl.-Ing. Breuing
RCH - Dipl.-Ing. Spiske
Dr. Tramm

Verfasser: Dr. Tramm.

Durchdruck an:

Martin
Hagemann
Alberts
Knöllinger
Spiske

Tramm
VERWALTUNG I.

21. SEP 1942 18-04

Zeichen:

Datum:

Abt. HL-Tr/Mm. 17. 9. 1942.

236

Betrifft: Polymerisations-Anlage der Deurag.

Meditsch berichtet über die letzten Läufe der Polymerisations-Anlage der Deurag.

Die Poly-Anlage besteht bekanntlich im Gegensatz zu unserer Konstruktion aus 2 Gruppen à 3 Einzelrohren von 12 m Länge und 125 mm Ø, die einzelnen mit Wassermantel umgeben und in eine gemeinsame Isolation eingepackt sind. Die Vorwärmer befinden sich in einem Abstand von ca. 10 m in etwa 3 m Höhe. Von diesen Vorwärmern gehen Leitungen bis auf den Kopf der Polyrohre. Obwohl die Leitungen gut isoliert sind, tritt eine Abkühlung um ca. 10° ein. Die Anlage enthält pro Rohr 150 l = ca. 125 kg, im ganzen also 750 kg Kontakt. Als normale Belastung wären für diese Abmessungen 750 kg = 1 500 l Flüssiggasol zu nehmen. Die Deurag ist bei den letzten Versuchen mit 3 m³ gefahren, d.h. mit etwa dem Doppelten der vorgesehenen Belastung. Die Anlage soll in Hintereinanderschaltung gefahren werden. Auf die Hintereinanderschaltung wurde von der Deurag verzichtet, so daß nur die Hälfte, d.h., nur 3 Rohre, beaufschlagt waren. Bei der großen Rohrlänge und der hohen Beaufschlagung ergibt sich das Vierfache an Geschwindigkeit, mit der wir unsere Kontakte beaufschlagen. Es wurde von Meditsch beobachtet, daß sich der obere Teil der Rohre schon nach sehr kurzer Zeit verlegte, so daß Druckdifferenzen von 40 Atm. nach 230 Std. beobachtet wurden. Man kann diese Erscheinung wahrscheinlich dadurch erklären, daß bei dieser extrem hohen Belastung bei den verhältnismäßig weiten Rohren die Wärmeabfuhr im oberen Teil der Rohre ungenügend war und dadurch Überhitzungen im Kontaktinnern stattfanden, die zu derartigen Verlegungen führen, umso mehr, als er bei geschlossenem ~~Dampfstrom~~ Dampfkreislauf

gefahren hat, so daß also keinerlei Dampfbewegung, die zu einer besseren Kühlung hätte beitragen können, herrschte. Wir haben bei früheren Versuchen, bei denen wir die Kontakte überlastet gefahren haben, auch immer wieder festgestellt, daß es hierbei verhältnismäßig schneller zu Verlegungen kommt als bei normaler Belastung, obwohl bei unseren Versuchen durch enge Rohrquerschnitte für wesentlich bessere Wärmeabfuhr gesorgt war, als sie bei der Deurag-Anlage herrscht.

Die weitere Beobachtung, die gemacht wurde, war, daß die Anlage nur in Betrieb zu halten war, wenn Fremddampf eingeschlossen war. Mit Frischdampf wurden 200° und ca. 60 % Umsetzung erreicht, d.h., der Kontakt hatte unter Berücksichtigung der sehr hohen Belastung gut angesprochen. Die Anlage wurde daraufhin vom Frischdampf abgetrennt und die Vorwärmer wurden mit Eigendampf betrieben. Es zeigte sich im Laufe weniger Stunden ein Abfallen der Temperatur. Dieser Temperaturabfall ist nur so zu erklären, daß bei dem geringen Olefingehalt der Deurag-Gasole (25 - 30 %) die Isolation nicht ausreichend ist, um bei der notwendigen Reaktions-temperatur von 220° die Wärme so zusammenzuhalten, daß diese Temperatur in der Anlage erhalten bleibt.

Wir haben Herrn Dr. Weller vorgeschlagen

- 1.) versuchsweise unseren neuen Kontakt einzubauen. Der Kontakt arbeitet bei ca. 20° niedrigeren Temperaturen ~~wie~~ ^{als} der bisher von uns hergestellte Kontakt. Es ist also möglich, daß die Anlage mit dem neuen Kontakt sich selbst tragen wird, wenigstens solange der Kontakt seine volle Aktivität hat, da ja bei einer 20° niedrigeren Temperatur die gleichen Umsetzungen erreicht werden wie jetzt. Gleiche Umsetzung bedeutet aber gleiche Wärmelieferung. Infolge des niedrigeren Temperaturniveaus, d.h. des niedrigeren Δt gegenüber der Außenluft, könnte jetzt die Isolation ausreichend sein.
- 2.) wurde vorgeschlagen, die Belastung auf die Hälfte zurückzusetzen; weil hierdurch wahrscheinlich die Verbackungen des Kontaktes wesentlich gebessert werden. Falls die Deurag ausreichend Gasol vorhanden hat, wurde weiterhin von uns vorgeschlagen, die beiden Gruppen à 3 Poly-Rohre parallel und nicht hintereinander zu fahren, weil dadurch die Geschwindigkeit am Eintritt verringert wird und damit weniger Gelegenheit für den Wärmestau gegeben ist.

Es wurde verabredet, daß Dr. Weller uns Auftrag auf Lieferung einer neuen Kontaktfüllung gibt.

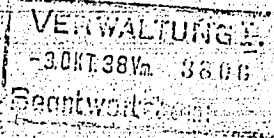
Weiterhin wurde besprochen, daß die Deurag uns vorläufig 10 Flaschen Gasol zur Verfügung stellt, damit wir einen Dauerversuch unter den uns genau bekannten Laborbedingungen durchführen können.

Durchsicht



27a
den 12. September 1938.

Herrn Prof. Martin,
Herrn Dr. Hagemann,
Herrn Dir. Alberts.



Betr.: Bericht über Untersuchungen zur Feststellung der "Bleiempfindlichkeit" von katalytischem Polymerbenzin.

Da festgestellt worden war, dass die Zugabe von Bleitetraäthyl zu Benzin mit einem hohen Olefingehalt nur eine verhältnismässig geringe Steigerung der O.Z. bewirkt, sollte untersucht werden, ob durch Hydrieren von Polymerbenzin die Empfindlichkeit gegen Blei gesteigert werden kann. Als Ausgangsmaterial diente ein Benzin, das durch Hochdruckpolymerisation (100 atü) aus einer C₃-C₄ Fraktion über Phosphorsäure-Kontakt erhalten wurde. Das Benzin mit einem Gehalt von ~ 80% Olefinen wurde bis 165° getoppt und in der Dampfphase hydriert. Als Katalysator diente ein norm. Co-Th-Kg-Kontakt. Durch variieren von Temperatur und Aufenthaltsdauer wurden verschiedene Hydrierungsstufen erreicht. Eine vollständige Entfernung der Olefine konnte mit Co-Kontakt in der Dampfphase nicht erreicht werden. Beim Hydrieren im Autoklaven bei ~ 200 atü konnte eine Jodzahl unter 3 erhalten werden. Durch Überlaufen über Granüsil wurde versucht das rohe Polymerbenzin vor dem Hydrieren umzuwandeln. Diese vorbeh. Proben wurden zu den nicht behandelten Proben in Vergleich gesetzt.

Es wurde nun gefunden, dass bei schwachem Hydrieren die O.Z. gegenüber dem Rohprodukt wenig ansteigt - wahrscheinlich werden Isoolefine zuerst zu Isoparaffinen hydriert Blendwert haben. Mit zunehmender Sättigung der Olefine nimmt die O.Z. erfahrungsgemäss ab - ca. 10 Einheiten nach vollst. Hydrierung. Bei früheren Versuchen, beim Hydrieren von Niederdruck (15 atü) polymerisiertem Benzin, wurden um 15 - 20 Einheiten tiefer liegende O.Z. gefunden, es scheinen also bei der Hochdruckpolymerisation stärker verzweigte Ketten zu entstehen.

Nach Zugabe der bei Flugbenzin üblichen Menge Bleitetraäthyl zeigte sich, dass die Oktanzahlsteigerung mit dem Grade der Sättigung der Benzine zunahm. Beim olefinreichen Rohprodukt betrug die Steigerung der O.Z. nur ca. 5 Einheiten, beim vollhydrierten Endprodukt wurde eine Zunahme von 19 Einheiten beobachtet. Der

bei der Hydrierung entstehende Verlust an Klopffestigkeit wird nach Zugabe von Blei nicht nur voll ausgeglichen, die O.Z. liegen sogar noch etwas höher. So konnte z.B. das Benzin mit Jodzahl unter 3 auf die O.Z. auf die O.Z. 90 nach Motor-M. gebracht werden. Zum Vergleich wurde eine Isooctan-Heptanmischung (80:20) auf ihre Bleiempfindlichkeit geprüft, die Zunahme betrug 20 Einheiten.

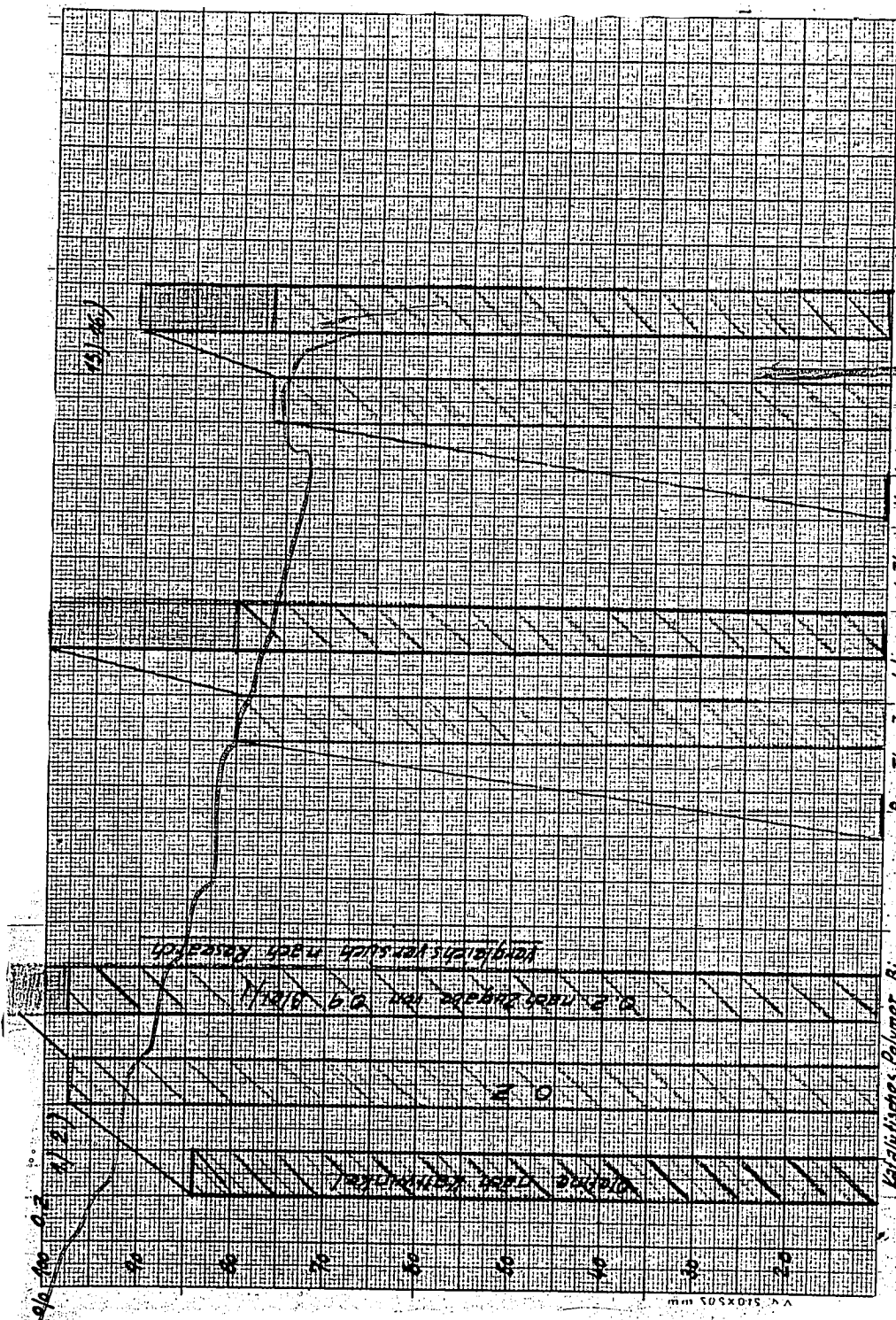
Die mit Granusil vorbehandelten Benzine zeigen keine besseren Eigenschaften. Da nicht immer die gleiche Hydrierungsstufe erreicht werden konnte, kann man die Zahlen mit denen des nicht vorbehandelten Produktes nicht unmittelbar vergleichen. Durch Verschiebung der Doppelbindungen nach der Mitte des Moleküls würden weniger bleiempfindliche Produkte entstehen. Eine Umlagerung zu stärker verzweigten Prod. ist nicht eingetreten. Da sich bei vollständiger Hydrierung das Benzin vollständig stabil verhält und wasserklar ist, so dürfte sich ja auch eine Behandlung mit Bleicherde erübrigen.

Die Dichte des hydrierten Flugbenzins beträgt knapp 0,7. Durch Zugabe von 10% Toluol wurde das spez. Gewicht auf 0,715 erhöht, die O.Z. steigt von 71 auf 76, nach Zugabe von Blei - wegen der geringen Bleiempfindlichkeit der Aromaten - jedoch nur von 90 auf 91. Die Daten der einzelnen Benzine sind in den folgenden Tabellen aufgeführt, die Abhängigkeit der O.Z. und der Bleiempfindlichkeit von dem Gehalt an Olefinen ist dargestellt.

Jr. Deban *Kaune*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

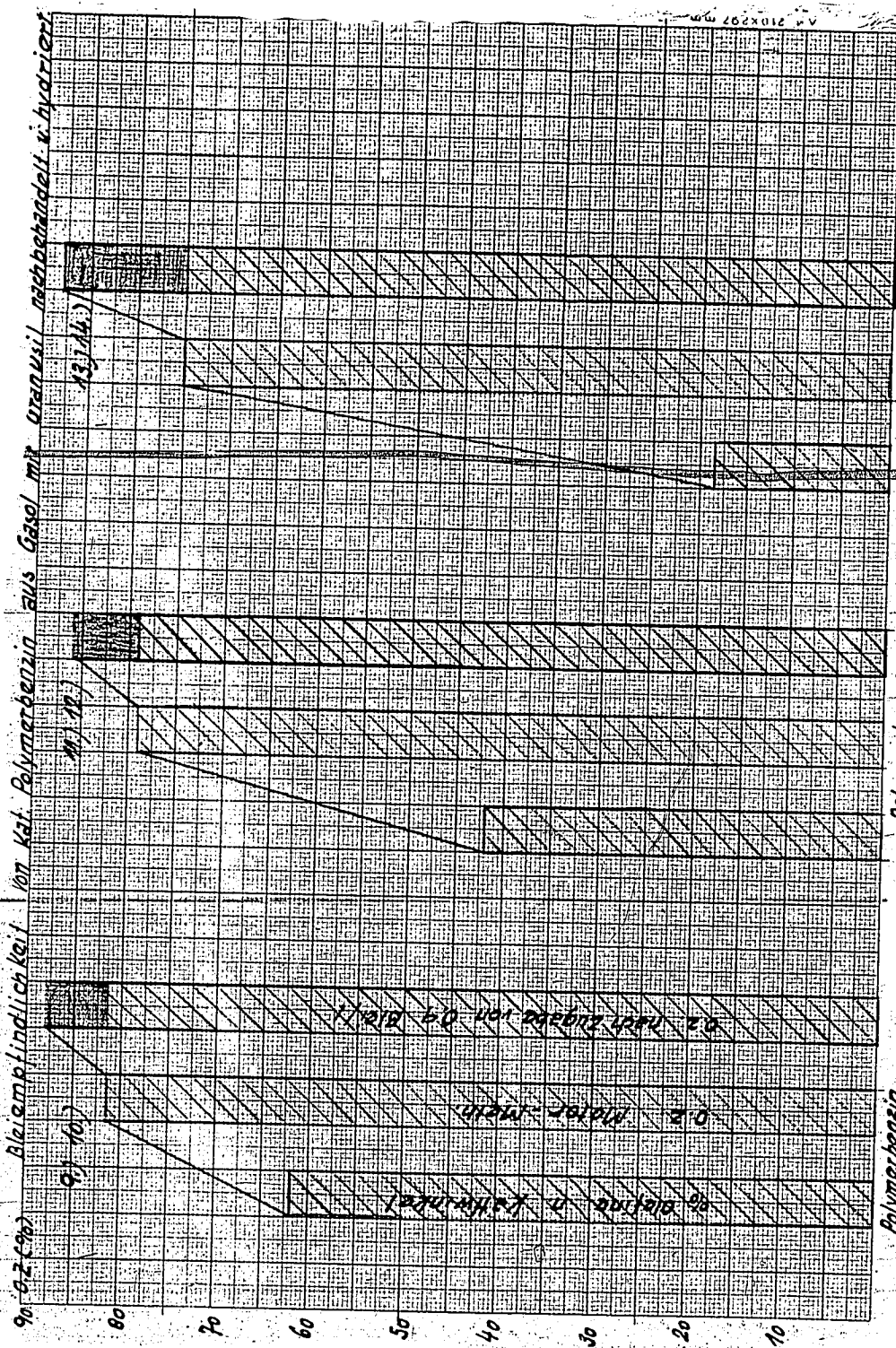
Produkt	Zusatz	D ₂₀	n ₂₀	Unges. n.K.	Jodz. Kaufm	Reid- druck	O.Z. Motor	Δ
1. Katal.Polym.Benzin -165° roh	--	0,7049	1,4112	76%	296	0,4	81	
2. desgl.	0,9B1/1	0,705	1,4112	76%	296	0,4	86,5	5,5
3. Katal.Polymerbenzin schwach hydriert -165°		0,700	1,3980	50%	174	0,4	81,5	
4. desgl.	0,9/1.	0,700	1,3980	50%	174	0,4	89,5	8,0
5. Kat.Polymerbenzin stark hydriert -165°		0,698	1,4100	6%	24	0,4	71	
6. desgl.	0,9/1.	0,698	1,4100	6%	24	0,4	89	18
7. Kat.Polymerbenzin voll hydriert Flüssigphase -165°		0,696	1,3950	~1%	~3	0,43	71,5	
8. desgl.	0,9/1	0,696	1,3950	~1%	~3	0,43	90	18,5
9. Kat.Polymerbenzin üb.Gr. nusil gel.		0,697	1,4080	62%	207	0,4	81,5	
10. desgl.	0,9B1/1	0,697	1,4080	62%	207	0,4	87,5	6
11. Kat.Polym.Benzin üb.Gr. schwach hydriert		0,696	1,3994	42%	166	0,43	79	
12. desgl.	0,9B1/1	0,696	1,3994	42%	166	0,43	86	7
13. Kat.Polymerbenzin üb.Gr. stark hydriert		0,693	1,3980	18%	54	0,4	75	
14. desgl.	0,9B1/1	0,693	1,3980	18%	54	0,4	88	13
15. Kat.Polymerbenzin vollst. hydriert +10% Toluol		0,715	1,4166	--	~3	0,4	76,5	
16. desgl.	0,9B1/1	0,715	1,4166	--	~3	0,4	91	14,5



Katalytisches Polymerbenzin
 100% hydriert + 10% Toluid
 Motor - Meth.

80 Tl. Jsookitan + 10 Tl. H. Heplan
 Motor - Meth.

Katalytisches Polymer B1
 aus Gasol roh
 nach
 Research - Meth.



Polymerbenzin
mit Granusil beh.
stark hydriert

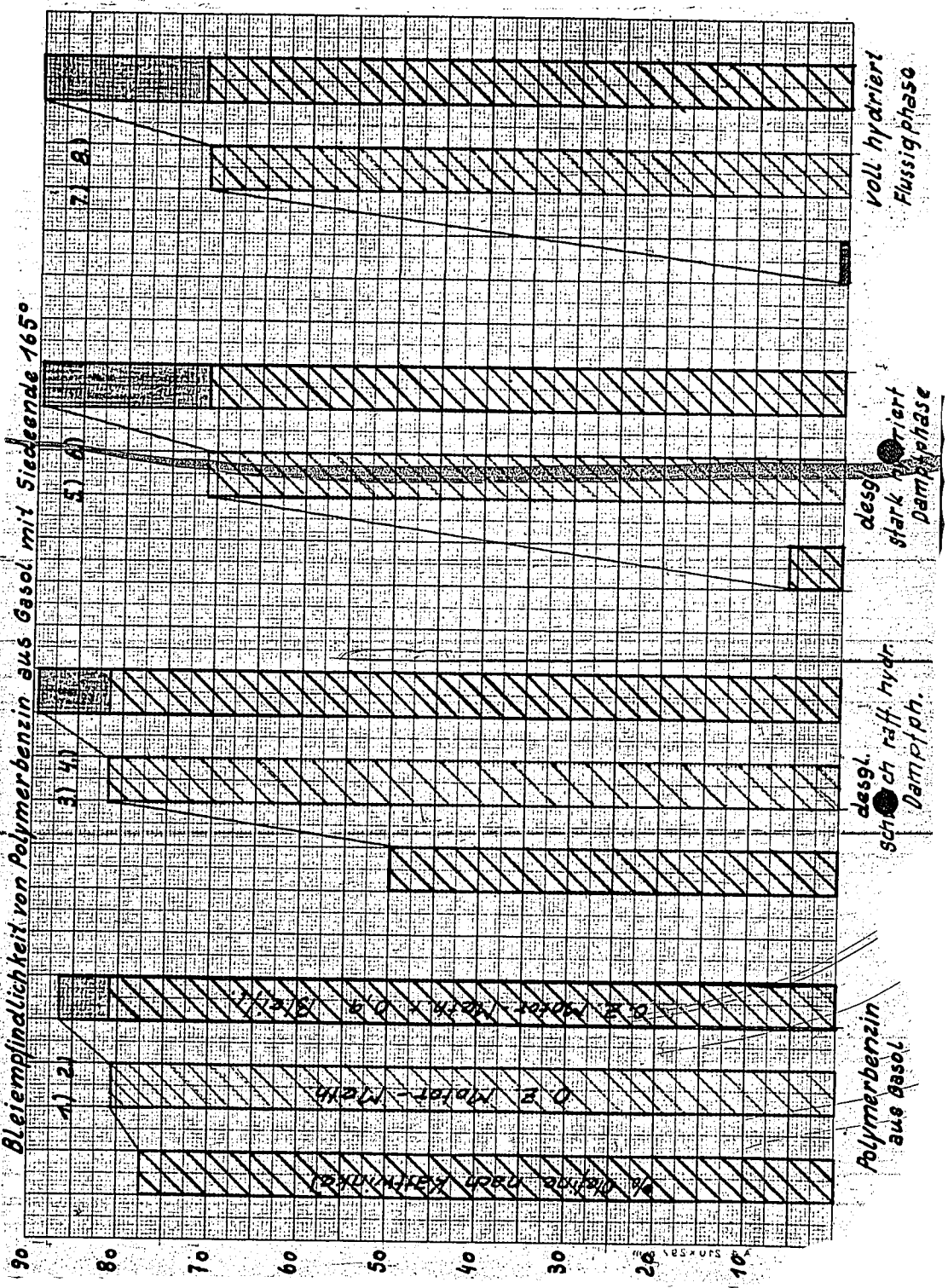
Polymerbenzin
mit Granusil beh.
schwach hydriert

Polymerbenzin
aus Gasol
mit Granusil beh.

V 210x297 mm

9

Bleiempfindlichkeit von Polymerbenzin aus Gasol mit Siedende 165°



voll hydriert
Flüssigphase

desgl.
stark raff. hydr.
Dampfphase

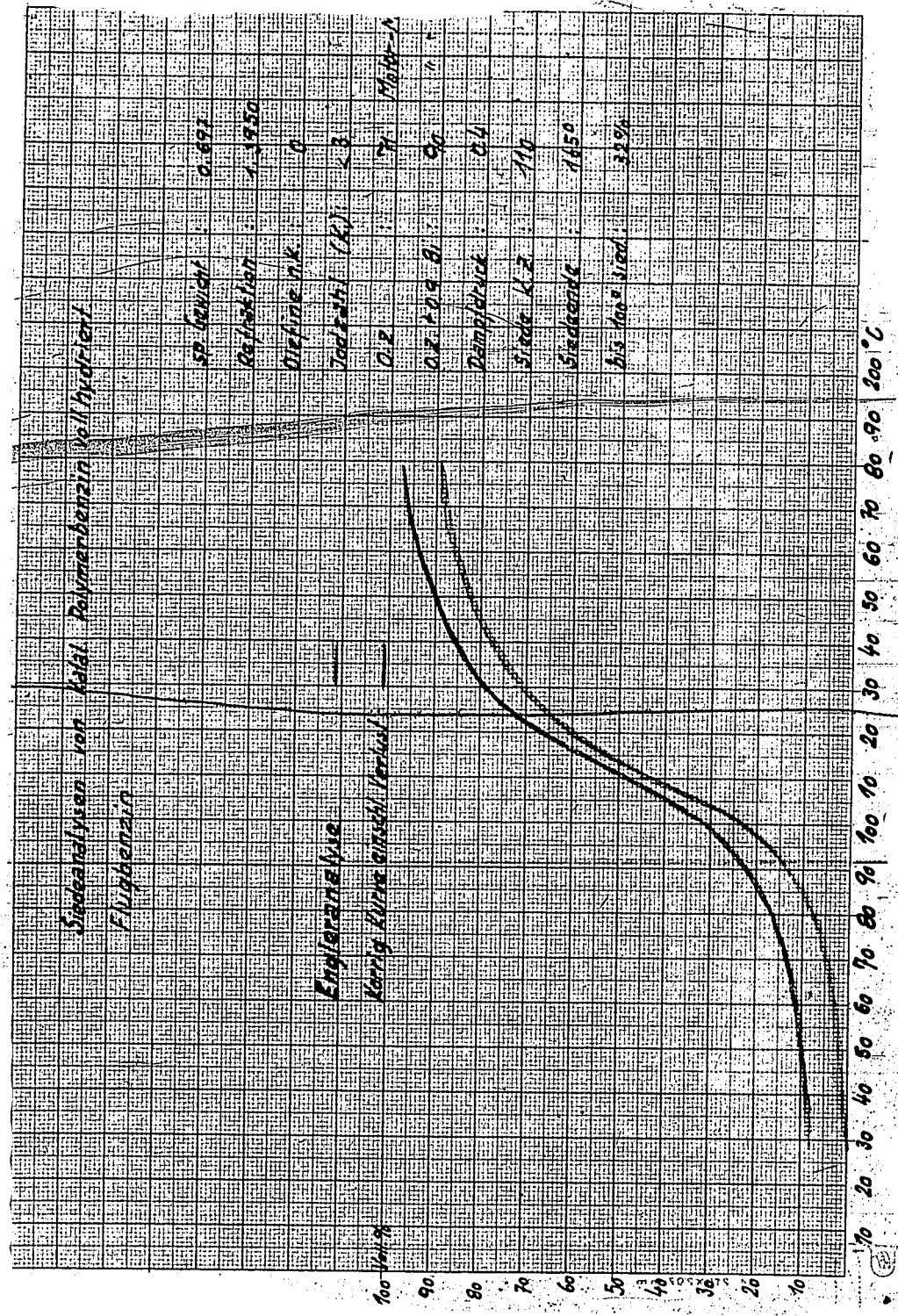
desgl.
schwach raff. hydr.
Dampfph.

Polymerbenzin
aus Gasol

Sudeanalyse von total Polymerbenzol vollhydriert
Euphenol

Engleranalyse
Korrig. Kurve einstell. Verlauf

sp. Gewicht : 0.692
 Refraktions : 1.3850
 Dichte bei 20 :
 Zuckersahl (K) : 23
 O.P. : 77
 O.P. 20°C bei 90 :
 Dampfdichte : 0.6
 Siedep. 1.7 : 110
 Siedep. 2 : 115.0
 bis 100°C sied. : 33.9%



100 90 80 70 60 50 40 30 20 10
 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 200 °C

27 d. Herrn Dr. Tramm, 71, H. ...

Rudolfsberg Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holten A/M.

Holten, den 25. Juni 1940

Übertragung von ...
Fundation ... Herrn Prof. Dr. Martin

Betr. Polymerisationsanlage

In der Anlage überreiche ich Ihnen den Bericht des Herrn Drehschmidt über den bisherigen Betrieb der Polymerisationsanlage.

Nach Beendigung der ersten Fahrzeit, die praktisch ohne jede Störung verlief, vor allen Dingen auch keinerlei Stillstände miterlebte, ist festzustellen, dass der grösste Teil der in Betrieb befindlichen Reaktoren innerhalb kurzer Zeit in der Wirkung nachliess. Die Gründe hierfür sind nach eingehender Durchsicht der Betriebsvorgänge nicht genau festzustellen. Vermutlich bleibt als einziger Grund der Einfluss von Stillständen übrig. Nach amerikanischen Erfahrungen wird bei einem Stillstand ein möglichst olefinarmes Produkt durch den Reaktor geleitet, um weitere Reaktionen zu vermeiden. Wengleich dies auch bisher bei uns bisher so gehandhabt wurde, ist trotzdem festzustellen, dass immer wieder Verstopfungen auftreten. Dies kann zurückzuführen sein auf das zum Ausblasen benutzte Gasol, das vielleicht nicht genügend olefinarm ist.

Die Möglichkeit, dass Wasser im Gasol enthalten ist, das zu gleichen Auswirkungen führen würde, ist kaum vorhanden, da nach eingehender Prüfung der Wassergehalt im Gasol ganz minimal ist und irgendwelche Stösse von Wasser nicht eingetreten sind bezw. auch nicht eintreten können.

Die Vermutung, dass ein höherer Gehalt an C₅ durch verstärkte Bildung von Trimeren zur Erlahmung des Katalysators führen könnte, scheint auch nicht gegeben zu sein, da bei relativ hohem Gehalt, selbst bis zu 10 %, irgendwelche Störungen nicht aufgetreten sind; ebenso sprechen die Erfahrungen des Laboratoriums Tramm gegen eine solche Annahme.

Handwritten notes:
Sollte ...
es hätte ...
m. d. ...
Drehschmidt
in ...
Vorgehen
zu ...
Kw 57

Es verbleibt daher zunächst nur der schädigende Einfluss von Stillständen. Ich habe mit Herrn Drehschmidt folgendes besprochen:

Es wird jetzt ein neuer Reaktor eingefahren und an diesem alle 4 Tage ein künstlicher Stillstand durchgeführt. An diesem Stillstand beteiligen sich die auf den 3 Schichten beschäftigten Bedienungsmannschaften sowie die Meister etc. Der Stillstand wird wie folgt vorgenommen:

Die Pumpe wird plötzlich abgestellt. Sodann wird die Anlage über die Stabilisieranlage bis auf den dort vorhandenen Druck von etwa 8-9 atm. entspannt und anschliessend der Reaktor in die freie Atmosphäre völlig entspannt. Gleichzeitig wird der Wärmeaustauscher ausgeschaltet, damit keine weitere Beheizung eintreten kann. Der Wasserraum wird ebenfalls sofort entspannt, um ein möglichst schnelles Absinken der Temperatur zu erreichen. Anschliessend werden durch den Reaktor 2 Stahlflaschen Stickstoff, entsprechend etwa 12 m^3 Stickstoff, bei einem freien Raum der Apparatur von etwa 42 m^3 durchgeblasen, damit alle Gasolanteile entfernt werden.

Im Anschluss daran wird die Anlage wieder normal angefahren. Über den Erfolg einer solchen Stillstandsmassnahme werde ich Sie noch unterrichten.



den 22. Juni 1940

Benzin-Veredelung.

Dr/Gst.-

Herrn Prof. Dr. Martin!

Betrifft: Betriebserfahrungen mit der Polymerisations-Anlage.

Die Polymerisations-Anlage der U O P C. wurde am 21. 2. 1940 in Betrieb genommen. Während des Betriebes wurde es mehrfach nötig die Anlage plötzlich außer Betrieb zu nehmen, ohne daß die Möglichkeit bestanden hätte, die Reaktoren vorschriftsmäßig mit olefinärmerem Produkt zu spülen und die Anlage langsam zu entspannen. Die Gründe für diese Stillsetzungen rührten von apparativen Schwierigkeiten her. Die unangenehmen Folgen waren meistens Verstopfungen, die bald nach der Wiederinbetriebnahme auftraten und zur Entleerung des Kontaktes der betreffenden Reaktoren zwangen.

Eine weitere Ursache von Verstopfungen der Kontaktrohre scheint das Vorhandensein von C₅ und Höheren im Einsatzprodukt zu sein. Wenigstens erscheint in einem Falle einer Rohrverstopfung, bei welcher im Einsatzprodukt ein Gehalt von 9,5 % C₅ festgestellt wurde, keine andere Erklärung möglich, während in anderen Fällen der Kontakt auch Einsatzmaterial mit C₅-Mengen der gleichen Größenordnung ohne Schaden zu nehmen vorübergehend verarbeitet hat.

Die meisten Kontakte mußten aus den obigen Gründen vor vollständiger Erschöpfung, zum Teil nach sehr kurzer Lebensdauer, aus den Reaktoren entleert werden. Nur ein Kontakt konnte ganz aufgebraucht werden nachdem er 725 Liter Poly-Benzin je kg Kontakt geliefert hatte.

Die durch Verstopfung unbrauchbar gewordenen Kontakte bildeten eine harte gelblich-braune bis schwarze Masse, die teilweise aus den Rohren herausgequollen war und in langwieriger Arbeit ausgebohrt werden mußte.

Die Anlage wurde normalerweise so betrieben, daß in zwei, in Serie geschalteten Reaktoren polymerisiert wurde. Der Durchsatz betrug $1,0 - 3,0 \text{ m}^3$ Flüssiggasöl pro Stunde. Die höchste Umsetzung von über 90 % der Olefine wurde erreicht bei Durchsätzen von $1,5 - 2,6 \text{ m}^3$ pro Stunde, entsprechend einem Durchsatz von $2,0 - 2,7$ Liter/Stunde/kg Kontakt. Zum Einsatz kam ein Produkt mit 35 - 45 % Olefinen, bestehend aus einer Mischung von Spaltgasöl der Dubbs-Anlage mit Primär-Gasöl, oder 25 - 30 % Olefinen bei Verarbeitung von Primär-Gasöl allein.

Die Umsetzung erfolgte bei einem Druck von $70 - 75 \text{ atü}$ und einer Temperatur, gemessen in den Wassermänteln der Reaktoren, zwischen $180 - 240^\circ \text{C}$. Die Eigenwärme der Umsetzung genigte nur bei höherem Durchsatz und Olefingehalt zur Aufrechterhaltung des Prozesses. Bei Olefingehalten unter 30 % und dabei einem Durchsatz von unter 2 m^3 pro Stunde, mußte in der Regel Fremdwärme zur Deckung der Strahlungsverluste zugeführt werden.

In der als Anlage beiliegenden Zusammenstellung der Olefinumsetzung ist die Umsetzung errechnet nach der Formel:

$$U = \left[1 - \frac{a(100 - A)}{A(100 - a)} \right] \cdot 100$$

worin bedeuten: Groß U = Olefinumsetzung in %,
groß A = Olefingehalt im Einsatzprodukt,
klein a = Olefingehalt im Restgasöl.

Das gewichtsmaßig angegebene Ausbringen an Polymer-Benzin bezieht sich auf stabiles Produkt mit den allerdings stark schwankenden Dampfdrücken von $0,7 - 1,2 \text{ kg/cm}^2$. Das bei der Stabilisation des Polymer-Benzins anfallende Restgasöl besteht aus dem flüssigen (Treibgas) und dem gasförmig bleibenden Anteil, der im Kreislauf über die Kompression und neuerdings über die A.-Kohle-Anlage in den Prozess zurückkehrt.

Das rohe, gelbliche bis braune, stabile Polymer-Benzin hat eine Siedelage von ca. $30 - 230^\circ \text{C}$, Olefingehalt von ca. 80-95% und Abblaseteste von 10 - über 2000 mg/100 cm^3 , wobei die hohen Teste mit dem Vorhandensein von C₅ und Höheren im Einsatzprodukt zusammenfallen. Bei der nachfolgenden Destillation wird der ölige

Rückstand (180 - 300 , abgetrennt, der als Dieselöl Verwendung findet. Sein Anteil betrug für die im Bericht erfaßte Zeit in Mittel-14 %. Nähere Einzelheiten über die Beschaffenheit des Polymer-Benzins sind in den Berichten von Herrn Dr. Velde vom 28. 10. 1939 und 8. 4. 1940 enthalten.

Dr. Hermann H.

Dd. Herrn Dir. Dr. Hagemann,

Dd. Herrn Dir. Alberts.

Lebensdauerdes Kontaktes.

Laufende Nummer	Betriebszeit: Datum:	Betriebsdauer: Tage:	Reaktoren in Betrieb: Nr.	In Betriebszeit erzeugte Polycarbenzinsäure, g:	Pro kg Kontakt erzeugte Polycarbenzinsäure l:
1	21.12. - 8.1.	48	1 + 2	536,2	725
2	15.1. - 30.1.	16	3 + 4	242,9	328
3	1.2. - 4.2.	4	4	28,6	568
5	11.5. - 17.5.	2	4 + 5	7,7	82
4	5.5. - 16.5.	6	(1 + 2)	137,9	392 +
6	13.5. - 29.5.	17	2 (4 + 5)	7,25 (47,25)	
7	30.5. - 31.5.	2			
Summe		95	6 Reaktoren (= 6x370=2220 kg Kontakt)	1027,55	460,15

+ dies Betriebszeit der Kontinuität von Reaktor 3

Wirksamgrad der Polymeranlage.

Laufende Nummer	Betriebszeit Datum	a) Mengenumsatz Eintrittszahl		b) Mengenumsatz Produkte		c) Mengenumsatz Ausbringen		d) Mengenumsatz in Rest-		Gesamt		
		Poly-Benzol t	flüssig t	Poly-Benzol t	flüssig t	Poly-Benzol t	flüssig t	gasförmig %	gasförmig %			
1	1.10.1	21,2	84,4	381,2	388,6	102,7	43,2	45,2	11,6	31,16	8,81	83,0
2	1.31	15,4	33,4	773,1	776,1	23,0	46,5	47,4	6,1	40,36	11,54	86,7
3	1.13	1,5	4,5	26,4	46,1	10,4	26,5	60,0	13,5	29,34	11,27	69,4
4	1.16	5,58	10,58	43,7	68,4	11,8	35,3	55,2	9,5	36,67	4,86	91,3
5	0.76	12,5	13,5	4,6	8,7	0,2	3,1	64,5	1,4	40,20	12,70	78,4
6	13.5.-23.5.	34,2	34,2	98,7	231,2	34,3	29,8	63,8	9,4	31,34	14,69	62,3
7	30.5.-31.5.	44,6	44,6	104,4	27,5	6,7	23,3	61,7	15,0	36,65	21,29	53,6
Sums i. d. d. d.		187,8	732,1	556,6	189,1	30,0	50,9	10,1	35,48	19,51	78,65	

den 19. Juni 1940

Benzin-Veredelung.

Dr/Gst.-

Polymerisations-Anlage.

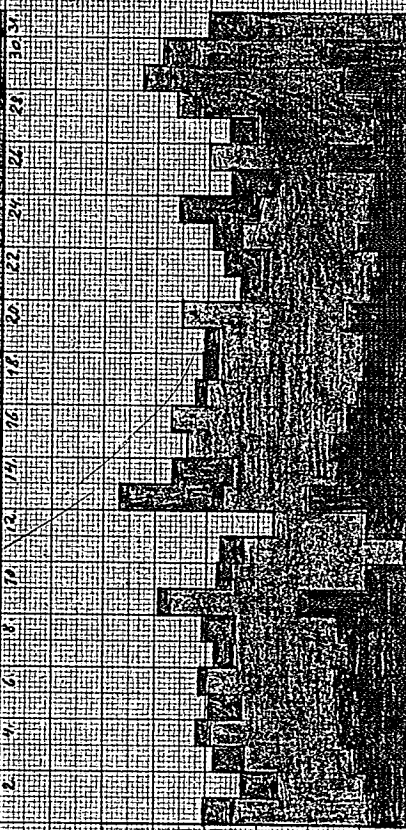
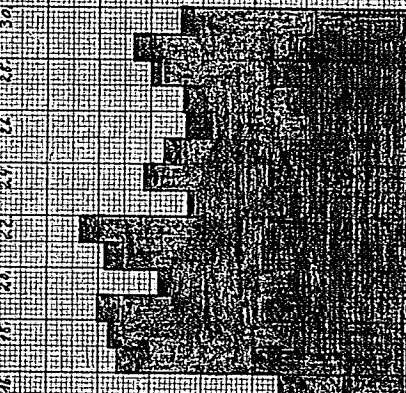
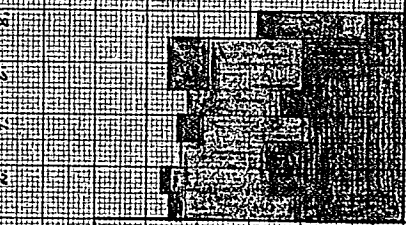
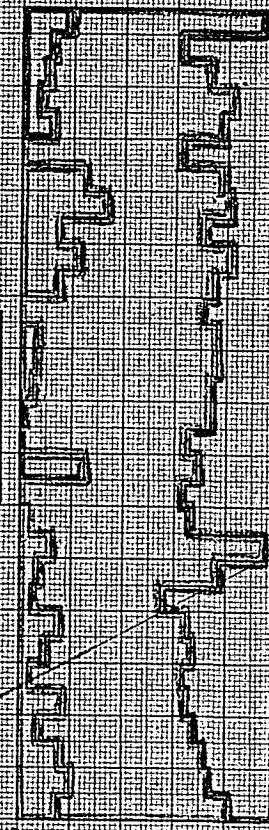
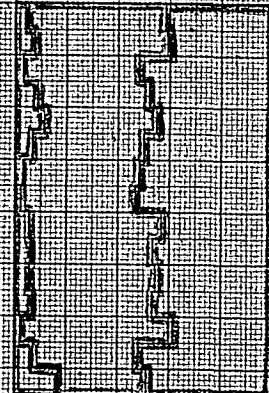
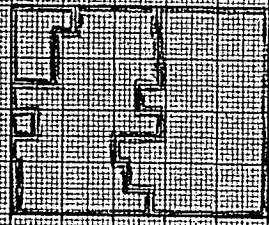
Betriebsdaten:

- 1.) 8.4. Die Anlage wurde um 18⁴⁵ Uhr stillgesetzt. Schraube am Kreuzkopf der Einsatzpumpe abgerissen.
- 2.) 15.4. Wegen undichtem Leitungsflansch abgestellt, angefahren nach Reparatur. Reaktor 2 verstopft, abgestellt.
- 3.) 20.4. 15⁰⁰ Uhr stillgesetzt, Reparatur der Einsatzpumpe.
- 4.) 22.4. Druckregler ausgebaut.
- 5.) 1.5. Anlage außer Betrieb (1³⁰ Uhr). Reaktor 3 verstopft.
- 6.) 10.5. Anlage außer Betrieb. Reaktor 5 verstopft.
- 7.) 12.5. Anlage außer Betrieb. Reaktor 4 verstopft.
- 8.) 15.5. Druckregler wieder in Betrieb genommen.
- 9.) 28.5. Poly-Anlage von 16¹⁵ - 16²⁵ Uhr außer Betrieb. weil Holzklotz vom Variatorgetriebe gelöst.
- 10.) 29.5. 9³⁰ - 9⁵⁰ Uhr außer Betrieb. Holzklotze am Variator werden nachgezogen.
- 11.) 30.5. Anlage außer Betrieb. Reaktor 3 verstopft. (5⁵⁰ Uhr).

Polymer Prototype

April 1970

May 1970



2

16

2

FR1+2

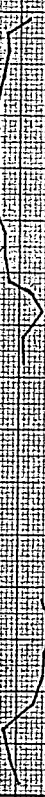
FR1+3

FR1+2

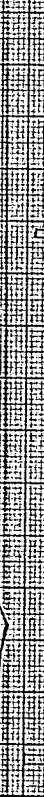
100%



4



5



6



7



8



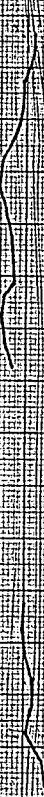
9



10



11



12



13



14



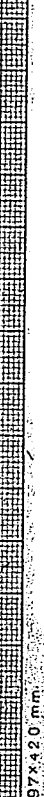
15



16



17



18



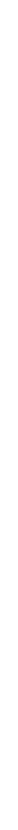
19



20



21



22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

Streng vertraulich.

15.2.1939

Die Herstellung von Polymerbenzin aus gesättigten und
olefinischen C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen.

Der folgende zusammenfassende Bericht ist das Ergebnis von Besichtigungen der Anlagen der UOPC im Dezember 1938 in U.S.A. sowie von Besprechungen mit verschiedenen Herren der UOPC, welche Spezialisten auf diesem Gebiet sind.

1.) Verfahrens-Grundlage.

Die olefinischen Kohlenwasserstoffe C₃ und C₄ (Propylen und Butylen) lassen sich leicht über Phosphorsäurekontakten zu sogenannten Polymerbenzinen polymerisieren. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe C₃ und C₄ (Propan und Butan) müssen durch Wasserstoffabspaltung (Dehydrierung) zuerst in Olefine übergeführt werden. Diese Dehydrierung kann bei einmaligem Durchgang durch die Dehydrierungsapparatur nur unvollständig durchgeführt werden. Nach der Herausnahme des gebildeten Wasserstoffs und nach der Polymerisation der gebildeten Olefine werden die verbleibenden paraffinischen C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe deshalb erneut dem Kreislauf zur Dehydrierung zurückgeführt.

2.) Durchführung des Verfahrens.

In der beigelegten Skizze ist die Apparaturenordnung schematisch dargestellt. Im Prinzip wird das Verfahren in gleicher Weise angewandt sowohl bei den C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen der Hydrierung als auch der Ruhrchemie-Gas-synthese. Bei der letzteren ist infolge des höheren Olefin-gehaltes der eingesetzten C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe die Dehydrierungsapparatur kleiner.

Der Arbeitsgang ist folgender:

Das verflüssigte Gasol, bestehend aus C₃+C₄, wird zunächst einem Trenner (1) zugeführt, um reines C₃ und reines C₄ getrennt herzustellen. Diese Trennung ist erforderlich, da die katalytische Dehydrierung dieser beiden Kohlenwasserstoffe getrennt vorgenommen werden muss infolge der verschiedenen Arbeitsbedingungen. Das beiliegende Schema ist also doppelt zu betrachten bis auf die Redestillation (4), die zusammen

für die getrennt anfallenden C₃+C₄-Polymerisate durchgeführt wird.

Die abgetrennten, verflüssigten C₃-Kohlenwasserstoffe werden, falls sie bereits Olefine enthalten (Gas-Synthese), unter Druckerhöhung in einer katalytischen Polymerisation (2) zu instabilem Polymerbenzin umgesetzt mit Ausbeuten die zwischen 90 und 98 liegen.^{x)} Das gebildete Polymerbenzin sowie das nichtumgesetzte Propan werden sodann der Stabilisation (3) zugeführt, aus welcher als Bodenprodukt des Polymerbenzin in stabiler Form abgeht und der Redestillation (4) zur Abtrennung der über 200° siedenden Bestandteile, die etwa 1-2 % betragen, zugeführt wird. Das Kopfprodukt der Stabilisation (3), bestehend aus Propan, wird dann im Erhitzer (5) auf die für die katalytische Dehydrierung (6) erforderliche Temperatur gebracht. Die Dehydrierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 500 und 600° ohne Anwendung von Druck. Da die Umsetzung in der Dehydrierung nur bis zum Gleichgewicht möglich ist, ist ein mehrfacher Kreislauf nach Auswaschung des bei der Dehydrierung gebildeten Wasserstoffes erforderlich. Zu diesem Zwecke werden die in der Dehydrierung umgesetzten Gase in einer Waschkolonne behandelt, um den Wasserstoff abzutrennen, und in einem Abtreiber (8) die umgesetzten C₃-Kohlenwasserstoffe wieder abgetrieben und in die Polymerisation eingesetzt.

Bei Einsatz von nur gesättigten Kohlenwasserstoffen ist der Gang der Verarbeitung im beiliegenden Schema gestrichelt gekennzeichnet.

Nach den vorliegenden Erfahrungen der UOPC, die bezüglich Propandehydrierung auf Laborergebnissen und bezüglich Butandehydrierung auf Ergebnissen einer technischen Versuchsanlage beruhen, kann mit Ausbeuten bei der Dehydrierung von ca. 90 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten gesättigten Kohlenwasserstoffe, gerechnet werden. Es liegen bei UOPC bereits Bestellungen für Grossanlagen vor.

In der Polymerisation verfügt die UOPC bereits über grosse Erfahrungen aus etwa 25 Anlagen in U.S.A. und anderen Erdteilen. Ca. 10 Anlagen wurden von uns besichtigt.

^{x)} (stabil. Benzin redestilliert)

2.) Über Anlage- und Betriebskosten.

Unter Mitwirkung der Spezialisten der UOPC wurden die Anlagekosten für eine Verarbeitung von jeweils 13 000 t Jahresdurchsatz errechnet und zwar

- a) Wenn nur gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe C₃ und C₄ zur Verfügung stehen, wie sie die Hydrierung liefert, betragen die Anlagekosten ca. RM 2 250 000.-,
- b) bei der Verarbeitung von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen aus der Ruhrchemie-Gassynthese mit ca. 50 % Olefinen betragen dieselben ca. RM 1 800 000.-.

Die Kapazität von 13 000 t Jahresdurchsatz ist deshalb angenommen worden, weil die meisten Gassyntheseanlagen an der Ruhr ungefähr mit diesem Durchsatz zu rechnen haben. Die Anlagekosten sinken in bekannter Weise naturgemäss ab, wenn als Jahresdurchsatz die zwei- oder dreifache Menge infrage kommt.

Bei der Errechnung der Betriebskosten sind die nachstehenden Grundpreise angenommen bei einer Arbeitszeit von 330 Tagen im Jahr.

1.) Strom	1,7 Rfg./kWh	
2.) Dampf (15 - 18 atü)	2,50 RM/Tonne	
3.) Frischwasser	6 Rfg./cbm	
4.) Rückkühlwasser	1,5 Rfg./cbm	
5.) Heizgas	1,50 RM/1Mill. WE	
<u>6.) Abschreibung, Verzinsung und Reparaturen</u>		17 %
7.) Löhne	1,00 RM/Std.	
	Fall I	Fall II
	<u>IG-Verfahren</u>	<u>RCH-Verfahren</u>
Betriebskosten	36,50	26,50
Katalysatorkosten	20,00	10,70
Kapitaldienst	34,70	28,00
Lizenzkosten	8,80	8,80

100,00 RM/t Blyb 74,00 RM/t Polyb.

Zu den obigen Kosten ist folgendes zu bemerken:

a) Die Katalysatorkosten sind seitens der U.O.P. nach unserer Ansicht unverhältnismässig hoch angegeben; wir rechnen nach unseren Erfahrungen bezüglich der Kosten des Katalysators pro Einheit nur ungefähr mit der Hälfte; bezüglich der Lebenszeit der Katalysatoren ist diese für den Dehydrierungskatalysator von sehr grossem Einfluss auf die Preisgestaltung. Es ist hier eine Lebenszeit angesetzt worden, wie sie seitens der U.O.P. im technischen Versuchsbetrieb bis zur Beendigung der Versuche zur Klärung dieses Problems sich ergaben. Jedoch war die Aktivität dieser Katalysatoren noch nicht erschöpft.

In diesen Kosten können Ersparnisse von etwa 1 Rfg./kg Polybenzin stecken.

b) Die angeführten Lizenzkosten sind errechnet unter Einschluss von 43 % Steuern auf die abzuführenden Lizenzen. Ausserdem beziehen sich diese Kosten auf die Herstellung von Polybenzin, wohingegen dieselben in U.S.A. bei der Herstellung von hydrierten Polybenzinen zu Flugzwecken wesentlich höher sind und bei reiner Isooktan-Herstellung das Vierfache betragen. Wie sich in einem solchen Falle die Lizenzen für die deutschen Verhältnisse gestalten würden, wird noch mit der U.O.P. geklärt, da hier ganz andere Maßstäbe anzulegen sind, als in den Vereinigten Staaten, wo z.B. der Verkaufspreis des Isooktans etwa das Vierfache vom normalen Motortreibstoff ist.

Unter der Annahme eines Verkaufserlöses von Polybenzin als Mischkomponente (Blendwert 100) von 30 bis 35 Pfg/kg ergibt sich ein Erlös für das eingesetzte Gasol unter Berücksichtigung von ca. 20 % Verlust von ca. 16 bis 21 Pfg/kg eingesetztes Gasol. Diese Zahlen zeigen, dass voraussichtlich ein ähnlicher Werkserslös erzielt werden kann wie beim Verkauf als Treibgas.

~~Nach eingehender Prüfung der Frage, was man bei Herstellung von Polybenzin in einer Zentralanlage, die etwa die achtfache Grösse der oben angeführten Kapazität hat, d.h. etwa 100 000 jato Einsatz, erspart, ergibt sich für das IG.-Verfahren eine Ersparnismöglichkeit von rund 1 Pfg./kg Polybenzin, für das Ruhrchemie-Verfahren von 0,8 Pfg./kg Polybenzin. Diesen~~

Ersparnismöglichkeiten stehen jedoch folgende Mehraufwände gegenüber:

Kapitalaufwand für Hochdruckkesselwagen für den Transport der verflüssigten Gasole. Hier ist angenommen, dass ein Wagen 70 mal im Jahre umläuft, 22 Tonnen pro Lauf transportiert und etwa 35 000 RM kostet. Das ergibt bei einem 17 %igen Kapitaldienst + Reparaturen einen Aufwand von ca. 0,55 Rfg./kg Polybenzin. Die Frachtkosten einschliesslich Leerfracht würden bei dem zu Grunde liegenden Tarif und einer Durchschnittsentfernung von 50 km, die allerdings reichlich bemessen ist, 0,65 Rfg./kg Polybenzin betragen. Dazu kommen als Weiteres die Beladungskosten von den Werken mit 0,115 Pfg. und die Entladung von der Zentralanlage mit 0,085 Rfg., sodass der Gesamtaufwand ca. 1,3 Rfg./kg Polybenzin betragen wird. Unter Berücksichtigung eines nur 1 %igen Verlustes, der u.E. aber das Mehrfache betragen wird, erhöhen sich diese Kosten auf mehr als 1,5 Rfg./kg Polybenzin. Hieraus ist bereits zu ersehen, dass die Aufarbeitung in einer Zentralanlage kaum Vorteile bringen wird.

15.2.1939

Die Herstellung von Polymerbenzin aus gesättigten und olefinischen C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen.

Der folgende zusammenfassende Bericht ist das Ergebnis von Besichtigungen der Anlagen der UOPC im Dezember 1938 in U.S.A. sowie von Besprechungen mit verschiedenen Herren der UOPC, welche Spezialisten auf diesem Gebiet sind.

1.) Verfahrens-Grundlage.

Die olefinischen Kohlenwasserstoffe C_3 und C_4 (Propylen und Butylen) lassen sich leicht über Phosphorsäurekontakten zu sogenannten Polymerbenzinen polymerisieren. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe C_3 und C_4 (Propan und Butan) müssen durch Wasserstoffabspaltung (Dehydrierung) zuerst in Olefine übergeführt werden. Diese Dehydrierung kann bei einmaligem Durchgang durch die Dehydrierungsapparatur nur unvollständig durchgeführt werden. Nach der Herausnahme des gebildeten Wasserstoffs und nach der Polymerisation der gebildeten Olefine werden die verbleibenden paraffinischen C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe deshalb erneut dem Kreislauf zur Dehydrierung zurückgeführt.

2.) Durchführung des Verfahrens.

In der beigelegten Skizze ist die Apparaturenordnung schematisch dargestellt. Im Prinzip wird das Verfahren in gleicher Weise angewandt sowohl bei den C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen der Hydrierung als auch der Ruhrchemie-Gassynthese. Bei der letzteren ist infolge des höheren Olefingehaltes der eingesetzten C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe die Dehydrierungsapparatur kleiner.

Der Arbeitsgang ist folgender:

Das verflüssigte Gasol, bestehend aus C_3+C_4 , wird zunächst einem Trenner (1) zugeführt, um reines C_3 und reines C_4 getrennt herzustellen. Diese Trennung ist erforderlich, da die katalytische Dehydrierung dieser beiden Kohlenwasserstoffe getrennt vorgenommen werden muß infolge der verschiedenen Arbeitsbedingungen. Das beiliegende Schema ist also doppelt zu betrachten bis auf die Redestillation (4), die zusammen

für die getrennt anfallenden C_3+C_4 -Polymerisate durchgeführt wird.

Die abgetrennten, verflüssigten C_3 -Kohlenwasserstoffe werden, falls sie bereits Olefine enthalten (Gas-Synthese), unter Druckerhöhung in einer katalytischen Polymerisation (2) zu unstabilem Polymerbenzin umgesetzt mit Ausbeuten, die zwischen 90 und 98 liegen.^{x)} Das gebildete Polymerbenzin sowie das nichtumgesetzte Propan werden sodann der Stabilisation (3) zugeführt, aus welcher als Bodenprodukt das Polymerbenzin in stabiler Form abgeht und der Redestillation (4) zur Abtrennung der über 200° siedenden Bestandteile, die etwa 1-2 % betragen, zugeführt wird. Das Kopfprodukt der Stabilisation (3), bestehend aus Propan, wird dann im Erhitzer (5) auf die für die katalytische Dehydrierung (6) erforderliche Temperatur gebracht. Die Dehydrierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 500 und 600° ohne Anwendung von Druck. Da die Umsetzung in der Dehydrierung nur bis zum Gleichgewicht möglich ist, ist ein mehrfacher Kreislauf nach Auswaschung des bei der Dehydrierung gebildeten Wasserstoffes erforderlich. Zu diesem Zwecke werden die in der Dehydrierung umgesetzten Gase in einer Waschkolonne behandelt, um den Wasserstoff abzutrennen, und in einem Abtreiber (8) die umgesetzten C_3 -Kohlenwasserstoffe wieder abgetrieben und in die Polymerisation eingesetzt.

Bei Einsatz von nur gesättigten Kohlenwasserstoffen ist der Gang der Verarbeitung im beiliegenden Schema gestrichelt gekennzeichnet.

Nach den vorliegenden Erfahrungen der UOPC, die bezüglich Propandehydrierung auf Laboreergebnissen und bezüglich Butandehydrierung auf Ergebnissen einer technischen Versuchsanlage beruhen, kann mit Ausbeuten bei der Dehydrierung von ca. 90 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten gesättigten Kohlenwasserstoffe, gerechnet werden. Es liegen bei UOPC bereits Bestellungen für Grossanlagen vor.

In der Polymerisation verfügt die UOPC bereits über grosse Erfahrungen aus etwa 25 Anlagen in U.S.A. und anderen Erdteilen. Ca. 10 Anlagen wurden von uns besichtigt.

^{x)} (stabil. Benzin-redestilliert)

3.) Über Anlage- und Betriebskosten.

Unter Mitwirkung der Spezialisten der UOPC wurden die Anlagekosten für eine Verarbeitung von jeweils 13.000 t Jahresdurchsatz errechnet und zwar

- a) Wenn nur gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe C₃ und C₄ zur Verfügung stehen, wie sie die Hydrierung liefert, betragen die Anlagekosten ca. RM 2.250 000.-,
- b) bei der Verarbeitung von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen aus der Ruhrchemie-Gassynthese mit ca. 50 % Olefinen betragen dieselben ca. RM 1 800 000.-.

Die Kapazität von 13 000 t Jahresdurchsatz ist deshalb angenommen worden, weil die meisten Gassyntheseanlagen an der Ruhr ungefähr mit diesem Durchsatz zu rechnen haben. Die Anlagekosten sinken in bekannter Weise naturgemäss ab, wenn als Jahresdurchsatz die zwei- oder dreifache Menge infrage kommt.

Bei der Errechnung der Betriebskosten sind die nachstehenden Grundpreise angenommen bei einer Arbeitszeit von 330-Tagen im Jahr.

- 1.) Strom 1,7 Rfg./kWh
- 2.) Dampf (15 - 18 atü) 2,50 RM/Tonne
- 3.) Frischwasser 6 Rfg./cbm
- 4.) Rückkühlwasser 1,5 Rfg./cbm
- 5.) Heizgas 1,50 RM/1Mill. WE
- 6.) Abschreibung, Verzinsung und Reparaturen 17 %
- 7.) Löhne 1,00 RM/Std.

	Fall I <u>IG-Verfahren</u>	Fall II <u>RCH-Verfahren</u>
Betriebskosten	36,50	26,50
Katalysatorkosten	20,00	10,70
Kapitaldienst	34,70	28,00
Lizenzkosten	8,80	8,80

100,00 RM/t Polyb 74,00 RM/t Polyb.

Zu den obigen Kosten ist folgendes zu bemerken:

a) Die Katalysatorkosten sind seitens der U.O.P. nach unserer Ansicht unverhältnismässig hoch angegeben; wir rechnen nach unseren Erfahrungen bezüglich der Kosten des Katalysators pro Einheit nur ungefähr mit der Hälfte; bezüglich der Lebenszeit der Katalysatoren ist diese für den Dehydrierungskatalysator von sehr grossem Einfluss auf die Preisgestaltung. Es ist hier eine Lebenszeit angesetzt worden, wie sie seitens der U.O.P. im technischen Versuchsbetrieb bis zur Beendigung der Versuche zur Klärung dieses Problems sich ergaben. Jedoch war die Aktivität dieser Katalysatoren noch nicht erschöpft.

In diesen Kosten können Ersparnisse von etwa 1 Rfg./kg Polybenzin stecken.

b) Die angeführten Lizenzkosten sind errechnet unter Einschluss von 43-% Steuern auf die abzuführenden Lizenzen. Ausserdem beziehen sich diese Kosten auf die Herstellung von Polybenzin, wohingegen dieselben in U.S.A. bei der Herstellung von hydrierten Polybenzinen zu Flugzwecken wesentlich höher sind und bei reiner Isooktan-Herstellung das Vierfache betragen. Wie sich in einem solchen Falle die Lizenzen für die deutschen Verhältnisse gestalten würden, wird noch mit der U.O.P. geklärt, da hier ganz andere Maßstäbe anzulegen sind, als in den Vereinigten Staaten, wo z.B. der Verkaufspreis des Isooktans etwa das Vierfache vom normalen Motortreibstoff ist.

Unter der Annahme eines Verkaufserlöses von Polybenzin als Mischkomponente (Blendwert 100) von 30 bis 35 Pfg/kg ergibt sich ein Erlös für das eingesetzte Gasol unter Berücksichtigung von ca. 20 % Verlust von ca. 16 bis 21 Pfg/kg eingesetztes Gasol. Diese Zahlen zeigen, dass voraussichtlich ein ähnlicher Werkslös erzielt werden kann wie beim Verkauf als Treibgas.

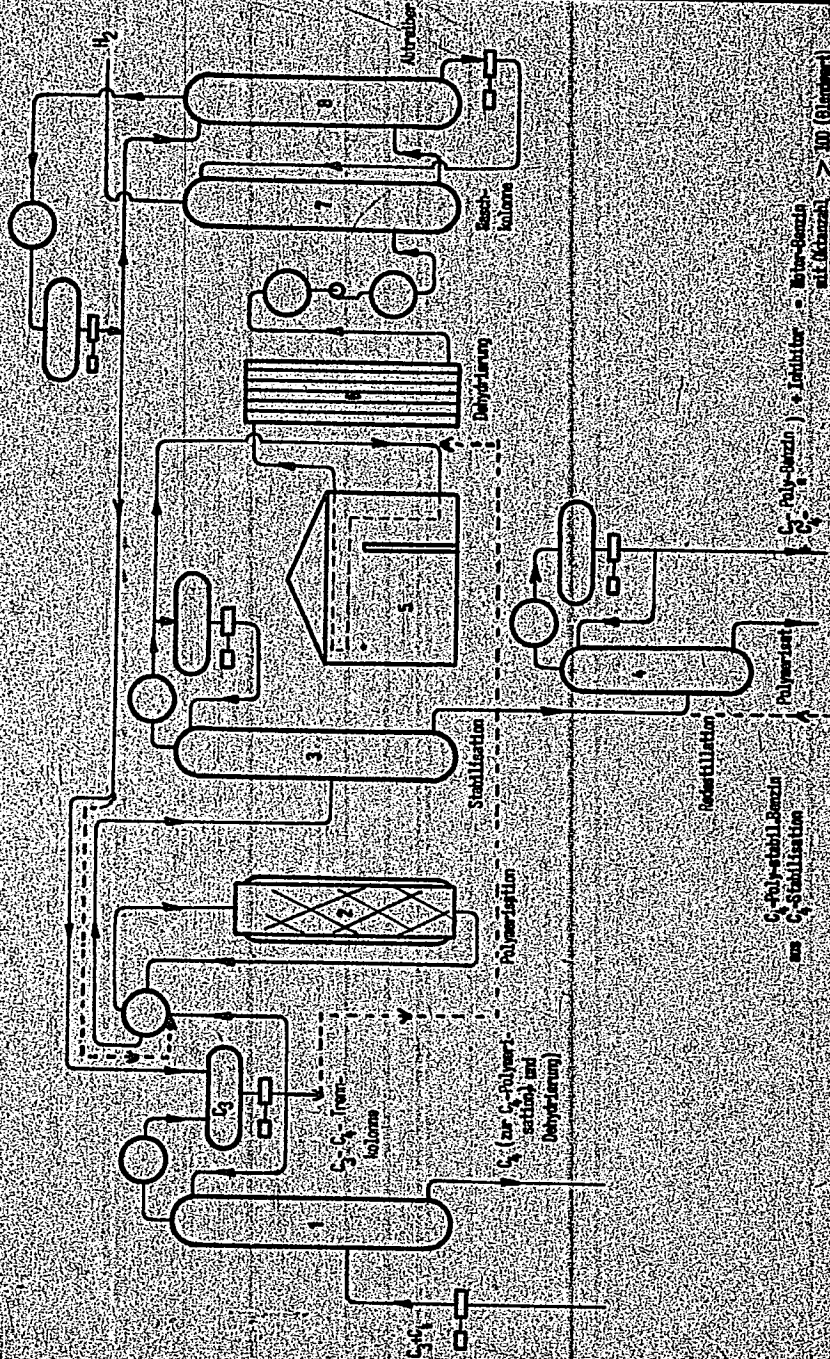
Nach eingehender Prüfung der Frage, was man bei Herstellung von Polybenzin in einer Zentralanlage, die etwa die achtfache Grösse der oben angeführten Kapazität hat, d.h. etwa 100 000 tato Einsatz, erspart, ergibt sich für das IG-Verfahren eine Ersparnismöglichkeit von rund 1 Pfg./kg Polybenzin, für das Ruhrchemie-Verfahren von 0,8 Pfg./kg Polybenzin. Diesen

Ersparnismöglichkeiten stehen jedoch folgende Mehraufwände gegenüber:

Kapitalaufwand für Hochdruckkesselwagen für den Transport der verflüssigten Gasole. Hier ist angenommen, dass ein Wagen 70 mal im Jahre umläuft, 22 Tonnen pro Lauf transportiert und etwa 35 000 RM kostet. Das ergibt bei einem 17 %igen Kapitaldienst + Reparaturen einen Aufwand von ca. 0,55 Rfg./kg Polybenzin. Die Frachtkosten einschliesslich Leerfracht würden bei dem zu Grunde liegenden Tarif und einer Durchschnittsentfernung von 50 km, die allerdings reichlich bemessen ist, 0,65 Rfg./kg Polybenzin betragen. Dazu kommen als Weiteres die Beladungskosten von den Werken mit 0,115 Pfg. und die Entladung von der Zentralanlage mit 0,085 Rfg., sodass der Gesamtaufwand ca. 1,3 Rfg./kg Polybenzin betragen wird. Unter Berücksichtigung eines nur 1 %igen Verlustes, der u.E. aber das Mehrfache betragen wird, erhöhen sich diese Kosten auf mehr als 1,5 Rfg./kg Polybenzin. Hieraus ist bereits zu ersehen, dass die Aufarbeitung in einer Zentralanlage kaum Vorteile bringen wird.

Nach den Berichten unserer Herren Alberts und Tramm.

Bemerkung:



C_2 - C_4 -Benzin
 mit Mischöl
 aus Benzol
 > 100 (Benzolwert)
 > 0,7

C_2 - C_4 -Benzin
 + Inhibitor
 = Polymerbenzin
 mit Mischöl
 aus Benzol
 > 100 (Benzolwert)
 > 0,7

Polymerabscheider
 = Polymerbenzin
 + Mischöl
 aus Benzol
 > 100 (Benzolwert)
 > 0,7

Polymerabscheider
 = Polymerbenzin
 + Mischöl
 aus Benzol
 > 100 (Benzolwert)
 > 0,7