

Misburg, d. 22. 11. 1943.  
Vo./Ra. Lab. 425/43.

300179  
001529

Laboratoriumsbericht I

über

Gaspolymerisationsversuche  
mit der G.P.-Apparatur.

Um die Ursachen aufzuklären und gegebenenfalls abzustellen, die einen Dauerbetrieb der G.P.-Anlage bisher unmöglich machten, wurde uns von der Firma Ruhrchemie eine Apparatur zur Verfügung gestellt, mit welcher es möglich ist, in kleinem Maßstabe Gaspolymerisationsversuche durchzuführen. Gleichzeitig wurden uns von der Ruhrchemie 3 verschiedene Katalysatoren mitgegeben unter der Bezeichnung "Polykontakt alte Produktion", "Polykontakt Formlinge" und "Polykontakt neue Produktion". Die 3 Kontakte, welche nach Angaben der Ruhrchemie eine ungefähre Zusammensetzung von 80 % Phosphorsäure und 20% Kieselgur haben, unterscheiden sich darin, daß "alte Produktion" gute mechanische Festigkeit, aber geringere Aktivität zeigt, während "neue Produktion" höchste Aktivität, aber geringe Härte aufweist. Die "Formlinge" liegen in Bezug auf Härte und Aktivität zwischen den beiden Vorgenannten.

Die Versuchsläufe wurden vorerst nur mit den "Formlingen" durchgeführt.

Im folgenden sei zunächst eine Beschreibung und Betriebsanleitung nebst schematischer Darstellung der Apparatur gegeben. Sie gibt den Aufbau der Apparatur wieder, wie er während der bisherigen Versuchsläufe war. Auf Änderungen und Verbesserungen, die jedoch erst erprobt werden müssen, sei am Schluß verwiesen.

Beschreibung und Arbeitsweise der Apparatur.

Das zu verarbeitende Flüssiggas befindet sich in einer eigens für diesen Zweck hergerichteten Sauerstoff-Flasche (die üblichen Flüssiggasflaschen sind des hohen Betriebsdruckes wegen nicht verwendbar), welche einen Kopf mit 2 Bohrungen trägt. Bohrung a endet in der Flasche ohne Rohransatz und ist mit dem Flaschenmanometer 6 in Verbindung, während Bohrung b ein Tauchrohr trägt, welches in das Flüssiggas bis zum Flaschenboden hineinragt. Bei Inbetriebnahme läßt man zunächst Stickstoff aus der Stickstoff-Flasche über die Ventile 1, 5 und 4 in das Flüssiggas durch das Tauchrohr eintreten, um es mit Stickstoff zu sättigen. Ist dieses geschehen, und der Druck am Manometer 6 bleibt nach Abstellen des Stickstoffs längere Zeit konstant, ein Zeichen, daß das Flüssiggas keinen Stickstoff mehr aufnimmt, so läßt man den Stickstoff nach Schließen von 5 über 3 eintreten, so daß beim Öffnen von 4 und 7 das Flüssiggas durch das Tauchrohr aus der Flasche gedrückt wird. Am Abzweig 8 können Flüssiggasproben entnommen werden. Der Druck in der Speiseleitung wird am Manometer 9, der Druck in der

Apparatur am Manometer 11 hinter dem Einlaßventil 10 abgelesen. Im Vorwärmer 15 wird das Flüssiggas auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Er besteht aus einer Rohrschleife, durch die das Flüssiggas hindurchtritt, welche sich in einem elektrisch beheizten, wärmeisolierten Wasserbehälter befindet. Den Druck im Wasserbehälter zeigt das Manometer 14 an. Als Sicherheitsventil dient die Brechplatte 16, die bei 60 atü zerstört wird. Gefüllt und entleert wird der Wasserbehälter über das Ventil 17, nachdem man die Entlüftungsschraube am Manometerventil 13 einige Gänge herausgedreht hat. Er faßt etwa 1800 cm<sup>3</sup>. Die Vorwärmertemperatur wird am Kontaktthermometer 12 abgelesen und eingestellt. Es steuert die elektrische Heizung des Vorwärmers über das Relais 36.

Das vorgewärmte Flüssiggas tritt in das mit Katalysator gefüllte Kontaktrohr 19 ein, welches ebenfalls von einem elektrisch beheizten Wassermantel umgeben ist. Der Wassermantel wird über das Ventil 20 nach Losdrehen der Entlüfterschraube am Manometerventil 22 gefüllt und entleert. Er faßt etwa 1200 cm<sup>3</sup>. Das Kontaktmanometer 21 zeigt den Druck im Wassermantel an und dient zum indirekten Einstellen der Reaktionstemperatur, da es über das Relais 35 die elektrische Heizung des Wassermantels steuert. Die Brechplatte 23 dient als Sicherheitsventil und löst bei 60 atü aus. Die elektrische Heizspirale liegt in dem Isoliermantel 18, welcher Wassermantel und Kontaktrohr umschließt. Die Temperatur im Kontaktrohr wird mit dem am Pyrometer 26 angeschlossenen Thermoelement kontrolliert, welches in dem im Kontaktrohr befindlichen Stutzen hineinragt und sich darin verschieben läßt, so daß die Temperaturmessung in beliebiger Höhe des Kontaktrohres erfolgen kann.

Das Reaktionsprodukt verläßt das Kontaktrohr 19 über das Entspannungsventil 24, mit welchem der Durchsatz geregelt wird, tritt durch den Wasserkühler 25 in den graduierten Empfänger 27. Das Kondensat sammelt sich in 27 und wird von Zeit zu Zeit über den Hahn 28 abgelassen. Das Gas verläßt den Tiefkühler 29, bestehend aus seitlichen Tubus, durchströmt den Tiefkühler 29, bestehend aus einem Dewargefäß mit 3 darin befindlichen kleinen Waschflaschen, die mittels Alkohol und Trockeneis gekühlt werden. Hier setzen sich die leichten Anteile des Polymerisats ab, während das Abgas über den Gasmesser ins Freie entweicht. Am Abzweig 31 können Abgasproben entnommen werden.

Die Heizung wird für Vorwärmer und Kontaktrohr gleichzeitig am Schalter 32 ein- und ausgeschaltet. Vorwärmerheizung und Kontaktrohrheizung sind durch die Sicherungen 33 und 34 einzeln abgesichert und können durch Losschrauben der entsprechenden Sicherung einzeln abgeschaltet werden.

### Inbetriebnahme.

Der Kontakt wird in einer Reibschale zerkleinert und mit einem 4 mm- und einem 2 mm-Drahtsieb abgeseibt. Alle Anteile unter 2 mm Korngröße werden verworfen, alle größeren nochmals zerkleinert. Das auf richtige Korngröße gebrachte Produkt wird über Nacht im Trockenschrank bei 220 bis 230 °C getrocknet, um das bei der Aufbereitung hygroskopisch aufgenommene Wasser wieder zu entfernen. Das Kontaktrohr 19 wird vom Vorwärmer 15 und vom Kontaktmanometer

losgeschraubt, das Thermolement aus dem Pyrometerstützen herausgezogen und die Verbindung zwischen dem Entspannungsventil 24 und dem Wasserkühler 25 gelöst. Das Kontaktrohr 19 mit dem umgebenden Wassermantel kann nun aus dem Heiz- und Isoliermantel 18, der gesondert am Stativ befestigt ist, herausgehoben werden. Die obere Verschraubung am Kontaktrohr wird abgenommen und das Rohr portionsweise unter Beklopfen und Aufstoßen bis dicht zum Rande mit dem vorbereiteten Kontakt gefüllt. Die Verschraubung wird wieder aufgesetzt, das Rohr in den Heizmantel eingeführt, mit dem Vorwärmer und dem Kontaktmanometer fest verschraubt, die Verbindung zum Kühler hergestellt und das Thermolement in den Stützen eingeführt. Durch Anschließen eines Wasserschlauches an Ventil 20 und Herausdrehen der Entlüfterschraube am Ventil 22 wird der Wassermantel gefüllt, bis das Wasser am Entlüfter austritt. Sodann nimmt man den Wasserschlauch ab und läßt etwa 100 ccm<sup>3</sup> aus 22 ablaufen. In gleicher Weise wird der Vorwärmer über Ventil 17 mit Wasser gefüllt und bei 13 entlüftet. Die Entlüfter an 13 und 22 bleiben am zweckmäßigsten so lange geöffnet, bis beim Anheizen die Wassertemperatur 100° C erreicht hat und eine gewisse Menge Dampf ausgeströmt ist. Damit erreicht man ein restloses Verdrängen der noch in den Wasserbehältern befindlichen Luft und der im Wasser gelösten Gase, welche andernfalls einen unnötigen hohen Druck hervorrufen, der nicht den Wasserdampf tabellen entspricht, was vor allen Dingen beim indirekten Einstellen der Reaktionstemperaturen mittels des Kontaktmanometers stört.

Die Flüssiggasflasche, die 40 ltr. Inhalt hat und mitsamt den Ventilen 3 und 4 von der Rohrleitung abnehmbar ist, wird bei geschlossenem Ventil 3 über Ventil 4 und Bohrung b (Tauchrohr) mit 15 bis 18 kg Flüssiggas gefüllt, so daß sie  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  voll ist. Sie wird wieder angeschlossen, desgleichen eine gefüllte Stickstoffflasche, und nunmehr die ganze Apparatur bis zum Entspannungsventil 24 mit Stickstoff zur Feststellung und Beseitigung von Undichtigkeiten abgedrückt. Ist alles dicht, so wird die Heizung eingeschaltet, nachdem man am Kontaktthermometer 12 die gewünschte Temperatur (140 bis 200° C) und am Kontaktmanometer den der gewünschten Temperatur entsprechenden Wasserdampfdruck (3 bis 17 atü) eingestellt hat. In 45 bis 75 Minuten wird die gewünschte Temperatur erreicht. Inzwischen sättigt man das Flüssiggas mit Stickstoff in der Weise, dass man Ventil 1, 5 und 4 öffnet und 3 geschlossen läßt. Der Stickstoff perlt nun durch das Tauchrohr in das Flüssiggas ein. Am Ventil 4 reguliert man die Geschwindigkeit, die man möglichst gering hält. Zeigt das Manometer 6-65 atü an, so wird Ventil 1 und 5 geschlossen, 7 und 10 geöffnet, der gewünschte Durchsatz am Entspannungsventil 24 einreguliert und das Wasser für Kühler 25 angestellt. Den Tiefkühler 29 hat man inzwischen mit Alkohol und Trockeneis auf -20° C gebracht. Bei Betriebstemperaturen von 140 bis 170° C ist die Entspannungskälte bei 24 so groß, daß die Wasserkühlung in 25 fortfallen kann, jedoch läßt sie sich bei 200° C nicht entbehren.

#### Bedienung der Apparatur während des Betriebes.

Die Temperaturen, Drücke und Mengen werden halbstündlich notiert und nötigenfalls nachreguliert. Das im Empfänger 27 anfallende Polymerbenzin wird von Zeit zu Zeit abgelassen, der Tiefkühler 29

je nach anfallender Menge alle 2 bis 4 Stunden entleert. Er ist durch Zugabe von Trockeneis dauernd auf -15 bis -20°C zu halten. Zur Errechnung des Umsatzes sind Olefin-Bestimmungen vom Flüssiggas (Probenahme bei 8) und vom Abgas (Probenahme bei 31) zu machen. Wenn A der Olefingehalt des Einsatzgases und B der Olefingehalt des Abgases ist, so errechnet sich der Umsatz u aus der Gleichung:

$$u = \frac{A - B}{A} \cdot \frac{100}{100 - B}$$

(siehe anliegendes Kurvenblatt).

Die gewünschte Belastung, d.h. die Katalysatormenge im Verhältnis zur stündlichen Durchsatzmenge, kann zwischen etwa 1:1 bis 1:5 liegen und wird durch Einstellung am Entspannungsventil 24 erreicht. Die halbstündlichen Ablesungen des anfallenden Polymerbenzins und der Abgasmenge gestatten die Errechnung des Durchsatzes, wenn Benzindichte und Gasdichte bekannt sind. 24 wird jeweils auf die gewünschte Belastung nachreguliert, jedoch sei bemerkt, daß schon geringe Verstellung von 24 sich sehr stark auf den Durchsatz auswirkt, so daß sich die Belastung nur in weiten Grenzen einhalten läßt. Um die Aktivität des Katalysators (Umsatz) auch bei etwas schwankender Belastung laufend beurteilen zu können, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, jeweils den Quotienten aus Benzinmenge und Abgasmenge zu bilden, eine rein empirische Zahl, die aber, sofern sie zeitlich zunimmt, eine zunehmende, sofern sie abnimmt, eine abnehmende Aktivität des Kontaktes anzeigt, falls alle anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten werden.

Während des Laufes bleiben Ventil 4, 7 und 10 dauernd geöffnet. Sobald der Druck der Flüssiggasflasche von 65 auf etwa 60 atü abgenommen hat, was je nach Füllung der Flasche, Dichtigkeit der Apparatur und Durchsatz mehrere Stunden dauern kann, so wird das Stickstoff-Flaschen-Ventil 1 und Ventil 3 geöffnet, bis der Flüssiggasflaschendruck wieder 65 atü erreicht hat.

Die Apparatur soll nach Möglichkeit ununterbrochen laufen, da bei mehrfachem An- und Abstellen der Kontakt seine Aktivität und körnige Beschaffenheit einbüßt.

### Abstellen.

Die Flüssiggaspeisung wird durch Schließen des Ventils 4 abgestellt. Ventil 1 und 5 werden leicht geöffnet. Auf diese Weise läßt man die Apparatur wenigstens 1/2 Stunde mit Stickstoff weiterlaufen, um die Gas- und Polymerisatreste zu verdrängen, da andernfalls der Kontakt leidet. Sodann wird Ventil 1, 5, 7 und 10 geschlossen. Der Druck entweicht langsam über 24. Am Schalter 32 wird die Heizung ausgeschaltet. Empfänger 27 und Tiefkühler 29 werden entleert. Soll das Kontaktrohr entleert werden, so wird es nach Lösen der Verbindungen, wie oben beschrieben, aus dem Heizmantel 18 herausgenommen. Die Verschraubungen an den Enden des Rohres werden abgenommen, sodann kann der Kontakt, nötigenfalls unter Zuhilfenahme einer geeigneten Bohrstange, aus dem Rohr entfernt und dasselbe gereinigt werden.

Die bisherigen Versuchsläufe und Ergebnisse.

Der erste Probelauf wurde am 9.11.43. mit dem Kontakt "Formlinge" bei 140°C Vorwärmer- und Kontakttemperatur und einer durchschnittlichen Belastung von 1:1,75 durchgeführt. Nach 5stündiger Laufzeit mußte wegen Undichtigkeit am Pyrometerstutzen abgestellt werden. Im Empfänger waren während dieser Zeit 88 g Polymerisat, im Tiefkühler 25 g Polymerisat und als Abgas 821 g angefallen. Olefinbestimmungen wurden noch nicht ausgeführt.

Am 10.11.43. wurde mit frischer Kontaktfüllung (122 g "Formlinge") angefahren und Vorwärmer und Kontakt auf 140°C gehalten. Der Kontakt zeigte, was am Vortage schon zu beobachten war, eine anfängliche Spitzenaktivität, die ständig absank. Die Gasanalysen nach 5 Stunden Laufzeit ergaben:

	<u>Flüssiggas</u>	<u>Abgas</u>
Olefine mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28,8 Vol.%	19,6 Vol.%
Olefine mit Bromwasser	30,0 "	21,0 "
Dichte	-	1,470

Mit Bromwasser werden bekanntlich alle Olefine erfaßt, während 87%ige Schwefelsäure Äthylen nicht angreift. In Übereinstimmung mit der Ruhrchemie bleibt Äthylen bei der Umsatzberechnung unberücksichtigt, da es nicht bei den in U.O.P.-Polymeranlagen herrschenden Bedingungen am Phosphorsäurekontakt umgesetzt wird. Aus den obigen Gasanalysen errechnet sich ein Umsatz von 39,7 Vol.-% Infolge eines Bedienungsfehlers wurde nach 13/2stündiger Laufzeit abgestellt, ohne daß vorher eine nochmalige Olefinbestimmung des Abgases gemacht worden war. Der Umsatz, nach den anfallenden Benzin- und Gasmengen beurteilt, war aber nur noch ein Bruchteil des Anfangsumsatzes.

Nach 8stündigem Stillstand wurde mit der gleichen Kontaktfüllung bei 170°C Vorwärmer- und Kontakt-Temperatur weitergefahren. Belastung 1:2.

Abgasprobe: Olefine (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 17,2 Vol.-% = 48,6 Vol.-% Umsatz  
Dichte 1,451

Da die Aktivität des Kontaktes, gemessen an dem bereits erwähnten Quotienten aus Benzinmenge und Abgasmenge, annähernd konstant blieb, wurde die Belastung nach 5-Stunden auf 1:3,5 erhöht und eine neue Abgasprobe genommen.

Abgasprobe: Olefine (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 18,6 Vol.-% = 43,0 Vol.-% Umsatz

Man sieht, daß der Umsatz bei größerem Durchsatz, d.h. bei kürzerer Verweilzeit am Kontakt, merklich nachläßt. Es ist anzunehmen, daß bei kürzeren Verweilzeiten das Polymerisat leichter wird, was erst noch geprüft werden muß. Auch bei dem erhöhten Durchsatz blieb die Aktivität konstant. Schließlich wurde die Vorwärmer-temperatur auf 200°C und die Kontakttemperatur auf 210°C gebracht. Belastung 1:2.

Abgasprobe:

Abgasprobe:

	Flüssiggas	Abgas
Olefine (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	28,8 Vol.%	15,2 Vol.%
Olefine (Brom)	29,8 "	16,2 "
Dichte	1,549	1,472
Schwefel	70,3 mg/m <sup>3</sup>	-

001534

Der Olefingehalt entspricht 55,6 Vol.% Umsatz. Std.  
 Nach 19 Stunden Laufzeit bei 210°C und insgesamt 41/Laufzeit wurde der Durchsatz geringer und konnte auch durch weiteres Öffnen des Entspannungsventils nicht erhöht werden; ein Zeichen, daß das Kontaktrohr verstopft war. Daraufhin wurde abgestellt. Nach dem Erkalten wurde der Kontakt aus dem Rohr ausgestoßen. Der in der unteren Hälfte bis zur Mitte des Rohres befindliche Teil hatte die ursprüngliche körnige Beschaffenheit und zeigte kaum Verfärbung. In der oberen Rohrhälfte waren die einzelnen Körner fest zusammengebacken und vollkommen schwarz. Sie ließen sich nur als schwarzes trockenes Pulver ausstoßen.

Es folgt eine Zusammenstellung der Analysendaten der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Polymerisate.

	Polyme- risat 140°C Empfän- ger	Polyme- risat 140°C Tief- kühler	Polyme- risat 170°C Empfän- ger	Polyme- risat 170°C Tief- kühler	Polyme- risat 210°C Empfän- ger	Polyme- risat 210°C Tief- kühler
d/15	0,749	0,710	0,737	0,692	0,732	0,687
Farbe (Union)	+2	-	-2	-	+1	-
Gum (Cu)	1128,8	-	-	-	223,4	3,4
Jodzahl	-	-	-	pos.	-	228
Dr. Test	pos.	-	-	-	-	-
ASTM-Siedeanalyse:						
Beginn °C	33	31	34	28	37	23
50°C Vol.%	1,5	5	2	10	1,5	10
75 " "	4,5	18	6	31	5	28
100 " "	10	49	16	70	12	69
125 " "	25	83	46	89	40	87
150 " "	51	92	70	92	64	92
175 " "	76	-	84	-	83,5	-
200 " "	86	-	90	-	91	-
225 " "	-	-	93	-	94	-
Siedeschluß " "	92,5	96	95	93	95,5	93
Endsiedepkt. °C	229	166	233	153	236	154
Verlust Vol.%	4	3	3,5	6	3	6
Rückstand "	2,5	1	1,5	1	1,5	1

Die bisherigen Versuchsläufe dienten lediglich dem Zweck, sich mit der Handhabung der Apparatur vertraut zu machen, das einwandfreie Funktionieren aller Apparateile zu kontrollieren und gegebenenfalls Änderungen vorzunehmen, wo sich Mängel zeigen sollten. Es stellte sich z.B. heraus, daß die verwendeten Ventile viel zu grob waren, um damit bei den geringen Durchsätzen eine

Feinregulierung zu bewirken. Es werden nunmehr Desaga-Ventile eingebaut. Um einwandfreien Dauerbetrieb zu ermöglichen, wird eine zweite Flüssiggasflasche mit entsprechendem Kopf hergerichtet, so daß, wenn eine Flüssiggasflasche leer ist, sofort auf die andere umgestellt werden kann. Am Kontaktröhraustritt vor dem Entspannungsventil wird ein Manometer angesetzt, um den Druckabfall im Rohr und damit den Grad der Verstopfung laufend kontrollieren zu können. Der Wasserkühler erwies sich als zu wenig wirksam. Es fielen noch größere Mengen Polymerisat im Tiefkühler an, die nicht laufend abgelesen und nur umständlich ausgegossen werden konnten. Er wird durch einen Alkohol-Trockeneis-Kühler ersetzt. In die Abgasleitung wird vor und nach dem Tiefkühler je ein Manometer gesetzt, um ein Einfrieren rechtzeitig bemerken zu können.

Sobald die Apparatur in dieser Weise ergänzt und verbessert worden ist, werden die Versuche wieder aufgenommen, wobei dann systematisch alle Reaktionsbedingungen durchgeprüft werden, welche geeignet erscheinen, die Gründe für die Schwierigkeiten bei der Gaspolymerisation in der Großanlage aufzuklären.

#### Gasphase oder flüssige Phase?

Es tauchte die Frage auf, ob der Kontakt in der Großanlage deshalb verstopfte, weil wegen zu tiefer Temperatur am Kontakt möglicherweise in flüssiger statt in gasförmiger Phase gearbeitet wurde. Hierzu eine Zusammenstellung der kritischen Daten der hauptsächlichsten Flüssiggaskomponenten.

	$t_K$ (°C)	$p_K$ (ata)
Äthan	32,1	48,8
Äthylen	9,5	50,7
Propan	95,6	45
Propylen	92	45,3
n-Butan	153	35,7
i-Butan	134	36,5
i-Buten	151	
n-Pentan	197	33
i-Pentan	195	
(Methylbutan)		
1-Penten	201	

Da  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe im Flüssiggas, wie es in den Polymerteil der G.P.-Anlage geschickt wird, nur 5 - 10 % vorhanden sind, kann wohl ab 150°C von einer flüssigen Phase keine Rede mehr sein. Dagegen, daß die Verstopfung überhaupt mit einer etwa vorhandenen flüssigen Phase zu tun hat, spricht die Tatsache, daß die Verstopfung in der G.P.-Apparatur nach 19-stündigem Betrieb bei 210°C Kontakttemperatur eintrat.

000186

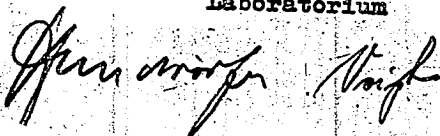
-8-

001536

Zusammenfassung:

Der vorliegende Bericht gibt zunächst eine ausführliche Beschreibung und Bedienungsanleitung der uns von der Ruhrchemie zur Verfügung gestellten Gaspolymer-Apparatur. Sodann werden die bisher durchgeführten Versuchsläufe geschildert und die dabei erzielten Ergebnisse zusammengestellt, aus denen ersichtlich ist, daß genau die gleichen Schwierigkeiten wie in der Großanlage aufgetreten sind. Es wird auf verschiedene an der Apparatur anzubringende Verbesserungen hingewiesen. Zum Schluß wird die Frage erörtert, ob die Verstopfung des Katalysators in der Großanlage daran liegt, daß bei zu tiefen Temperaturen in flüssiger Phase gearbeitet wurde, was an Hand der kritischen Daten und der bisherigen Ergebnisse zu verneinen ist.

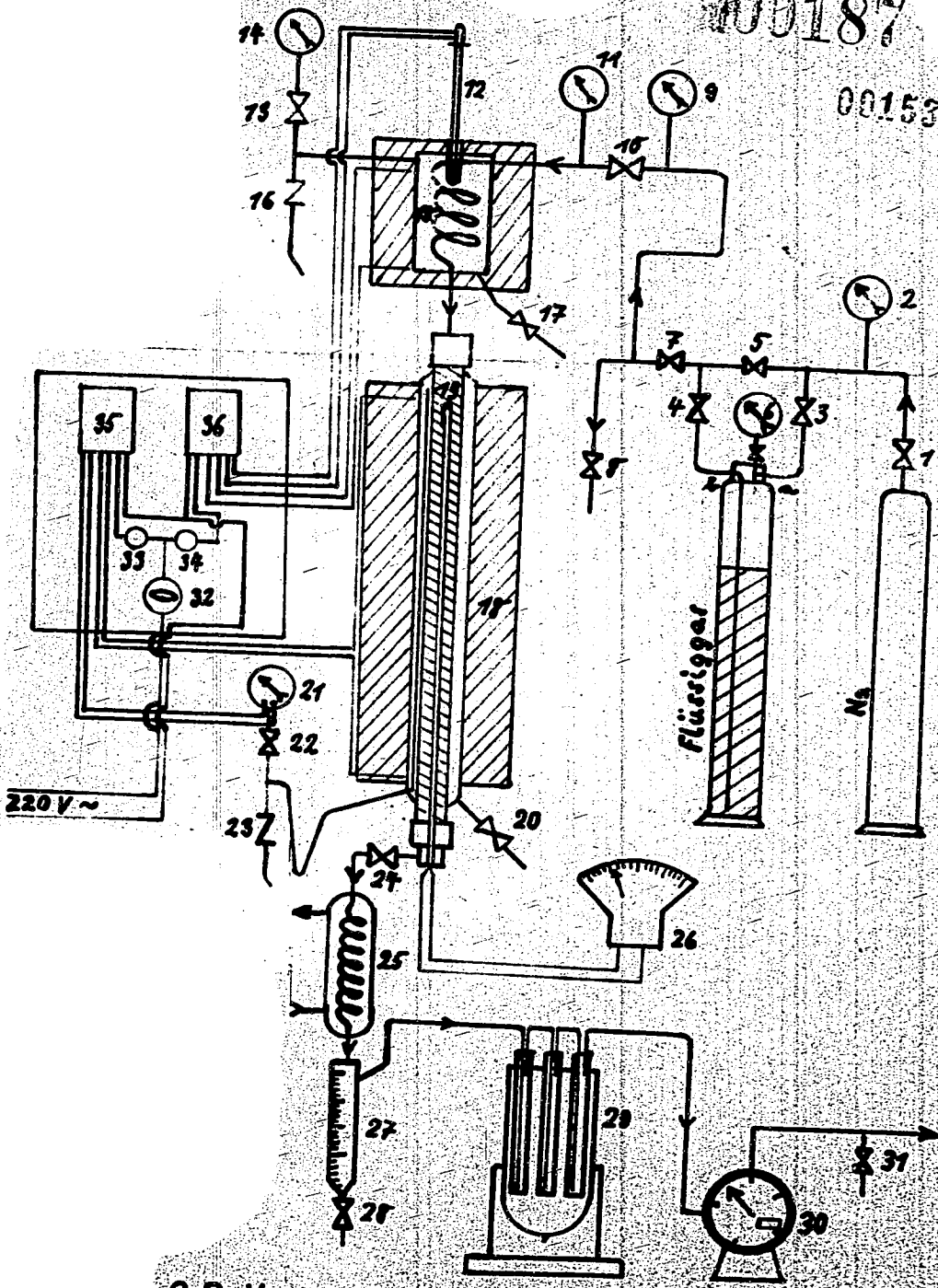
Laboratorium

2 Anlagen.



700187

001537



G.P.-Versuchs-Apparatur

11.11.53  
K. P.

