

41/7/7

7. Juli 1941.

100202

001553

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts

Betrifft: Polymerisation in der technischen Versuchsanlage.

Um die in der katalytischen Cracking (LT-Anlage) anfallenden Sauerungen schneller verarbeiten zu können und um außerdem die Bedingungen für den Polymerisationsprozeß der hocholefinischen, stark isomeren KC-Produkte der  $C_3$ - und  $C_4$ -Fraktion in größeren zu prüfen, wurde eine technische Versuchsanlage für die Polymerisation gebaut. Zweck dieses Berichtes soll eine Beschreibung der Anlage und eine Schilderung der ersten Reaktionsperioden mit den dabei gemachten Erfahrungen sein.

Beschreibung der Anlage:

Das Schema einer Apparatur ist auf der beiliegenden Zeichnung wiedergegeben. Im ganzen sind 3 Apparaturen vorhanden, um die Polymerisation der  $C_3$ -,  $C_4$ - und  $C_5$ -Fraktion getrennt und doch gleichzeitig durchzuführen zu können. Die Einzelteile der Anlage sind nummeriert. Der Weg des Produktes ist - rot eingezeichnet - folgender: Das in der Destillation des Spaltbensins geschnittene  $C_3$ -,  $C_4$ - und  $C_5$ -Produkt gelangt in den dafür bestimmten Druckbehälter (1). Aus diesem wird das flüssige Gas mit Hilfe einer Lehrpumpe (2) in die Mischbehälter (3) gefördert und gelangt von da über einen kleinen Kühler (4) und Filter (5) zu einer Spezialbestimmung (6), die das flüssige Gas über einen Vorwärmer (7) und eine Diverlage in den Reaktor (8) drückt. Es folgt in einem Stabilisator (9) die Trennung in Poly-MI, das durch einen Kühler (10) in einen Tank (11) fließt und in paraffinisches Abgas, das über einen Kühler (12) in eine Vorlage (13) gelangt, von wo es den Mischern wieder zugegeben oder in Ab-

gasflaschen abgeleitet werden kann. Die wichtigsten Apparaturen sollen hier noch in einzelnen kurz beschrieben werden.

1.) Drucktank:

Volumen 500 l, Probedruck 25 atü, 4 Stück vorhanden für  $C_3$ -,  $C_4$ -  $C_5$ -Fraktion und für das KC-Bensin bzw. für Destillationsmischprodukte. Er ist mit Sicherheitsventil und Manometer versehen.

2.) Pumpe:

Es handelt sich bei diesem Aggregat um eine Zahradpumpe von der Firma Kracht mit einer maximalen Fördermenge von 40 l/h. 4 Stück vorhanden.

3.) Mischbehälter:

Es wurden dazu Gasdruckflaschen verwendet, die mit einem Rohrglas über die ganze Länge versehen sind und am Boden eine kleine Dampfheizung zwecks Durchmischung des Gases haben. Sie stehen in Wasserbädern, die sowohl gekühlt als auch geheizt werden können. Der Kopf der Flaschen ist ausgebaut und trägt ein Hofersicherheitsventil 35 atü, ein Manometer, die Fuleitung vom Drucktank und die Druckausgleichsleitung zum Tank zurück.

4.) und 5.) Kühler und Filter:

Beides sind kleine Aggregate, die wir später erst eingebaut haben. Sie sind notwendig, um einen gleichmäßigen Gang der Spezialbeschypumpe zu erzielen. Der Kühler hat den Zweck, die Bildung von Gasblasen im Flüssigprodukt zu verhindern, der Filter jedwede Verunreinigung zurückzuhalten.

6.) Spezialbeschypumpe:

Es handelt sich um eine neuartige Benzinpumpe mit veränderlicher Tourenzahl von 600 - 900 U/min. Ihre Leistung beträgt 10 - 20 l bei  $C_4$ -Fraktion und 10 bis 40 l bei  $C_5$ -Fraktion. Ihre Fördermenge ist sehr konstant, ihr Gang vollkommen gleichmäßig.

7.) Verwärmer.

Er besteht aus einer Eisenschlange, die in einem Dampfraum von 14 atü eingebaut ist und in der das Gas dem Reaktor zufließt.

8.) Reaktor.

Der Reaktor besteht aus 4 Reaktionsrohren von 16 mm I.W.Ø/(4 mm Wandstärke) und 2 200 mm Länge. Das Kontaktvolumen beträgt ca. 9,0 l. Die Rohre sind in einem Dampfmantel eingebaut, der eine elektrische Wicklung trägt. Die Temperaturregulierung geschieht mit Hilfe eines Kontaktmanometers über ein Relais durch Drucksteuerung. Er hat einen Probedruck von 100 atü und ein Sicherheitsventil von 90, das sich zwischen Verwärmer und Reaktor befindet, falls bei einer vollkommenen Verstopfung des Reaktors die Pumpe weiterfördern sollte. Sowohl vor als hinter dem Reaktor ist ein Manometer angebracht, um Druckunterschiede, die bei Verstopfungen auftreten, sofort feststellen zu können. Um den Kontakt in den 4 Reaktionsrohren festzuhalten, ist unten ein gemeinsames Lochblech und darauf ein Sieb (2 mm) mit Schrauben am gemeinsamen Reaktorboden befestigt, oben befindet sich nur ein Sieb.

9.) Stabilisator.

Er besteht aus einem Aufseher, der mit einer eingebauten Dampfchlange und einem Flüssigkeitstandglas versehen ist. Auf dem Kocher sitzt eine Kolonne mit angeschlossenen Kühler. Die Kolonne hat 3 Einläufe für Frischeinsatz in verschiedener Höhe, einen Rücklauf und ist mit Raschigringen gefüllt. Der aufgesetzte Kühler trägt ein Notfallsicherheitsventil für 25 atü und eine Abnahmestelle im unteren Teil.

10.) und 12.) Kühler.

Es handelt sich um gewöhnliche Schlangenkühler von ca. 0,5 m<sup>2</sup>.

13.) Vorlage.

Auch dieser Behälter, der nach unten verjüngt ist, besitzt ein Flüssigkeitsstandglas und ein Sicherheitsventil für 15 atü, aus der Vorlage kann das Produkt sowohl zur Flaschenabfüllung als auch in die beiden Mischbehälter gelangen.

Für die Leitungen in der Hauptapparatur wurden Hofer-, für Dampf- und Wasserleitungen Klinger-Ventile verwendet.

Zur ständigen Kontrolle der Apparatur wurden verschiedene Probstellen eingebaut:

- a) Zwischen Mischbehälter und Pumpe zur Ermittlung des Olefingehaltes des Einsatzproduktes,
- b) hinter dem Stabilisator zwischen Kühler und Vorlage zur Bestimmung des Olefingehaltes im Abgas,
- c) Benzinprobestelle hinter dem Kühler des Stabilisators, um die Qualität des Poly-Benzins zu jeder Zeit prüfen zu können.

Inbetriebnahme der Anlage.

Der Reaktor, der Verdünnner, der Stabilisator werden auf die gewünschte Temperatur gebracht (die Temperatureinstellung geschieht mit Hilfe von 2 Temperaturschreibern). Das Gas in dem Druckbehälter wird analysiert, um das Mischungsverhältnis mit paraffinischem Produkt zu errechnen. Dann werden die beiden Mischbehälter nacheinander zuerst mit Produkt aus dem Druckbehälter bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt und anschließend das olefinarme Produkt aus der Vorlage zuzuließen gelassen. Das Verhältnis richtet sich nach dem Anfangsolefingehalt des Einsatzgases. Es soll so gemischt werden, daß der Olefingehalt ca. 40 - 50 % beträgt. Der Verdruck in dem Mischbehältern muß erfahrungsgemäß bei 0,4-Fraktion ca. 8 atü, bei

$C_2$ , ca. 2 - 3 atü sein, um ein störungsfreies Durchlaufen der Benzinschlepppumpe zu erhalten. Durch Erwärmen des Wasserbades, in dem die Mischbehälter stehen, ist dieser Druck leicht konstant zu halten. Die Zuleitung aus einem Mischbehälter zur Beschlepppumpe wird geöffnet und das Reaktionsprodukt über einen Verdampfer, der eine Temperatur von ca. 195 - 200°C hat, in den Reaktor gedrückt, dessen Ausgangsventil so lange geschlossen bleibt, bis der gewünschte Reaktionsdruck im Reaktor vorhanden ist. Bei allen Versuchen ist ein Druck von 60 atü angewandt worden, während die Temperatur je nach dem Reaktionsdruck 110 - 200°C betrug. Ist der Druck von 60 atü erreicht, wird das Ausgangsventil so eingestellt, daß der Druck im Reaktor konstant bleibt. Da die Benzinschlepppumpe sehr gleichmäßig fördert, ist die Regulierung überaus einfach. Das Benzinschleppprodukt fließt aus dem Reaktor in den Stabilisator. Um ein Benzinschleppprodukt mit einem Reid-Druck von 0,4 atü zu erhalten, muß die Sumpftemperatur des Stabilisators bei 3 - 4 atü auf 120°C gehalten werden. Dabei beträgt dann die Kopf Temperatur 30 - 40°C. Der Ablauf des Stabilisators war in allen Fällen ganz geöffnet. Es wurde ein bestimmter Stand des Poly-Benzins in Steniglas des Aufkochers gehalten, während der Überschuß kontinuierlich in den Tank abfloß. Ebenso wurde das Gas am Kopf der Kolonne kontinuierlich in die Vorlage gedrückt. Ist der erste Mischbehälter leer geworden, wird auf den zweiten umgeschaltet. Aus der gegebenen Abgasprobe kann jederzeit die Höhe der Polymerisation, aus der Benzinschleppprobe die Güte des entstandenen Polybenzins festgestellt werden.

#### Vorbereitung der Versuchsperioden.

##### 1. Versuchsperiode.

Um eine schnellere Kontrolle über die Apparatur zu erhalten, wurde sie mit gewöhnlichem Gasol von 32 - 44 % Olefingehalt angefahren. Der Reaktor war mit 7,2 kg selbst hergestellten  $N_2O_4$ -Kontakt gefüllt. Die Reaktionsbedingungen waren folgende: 195 - 200°C, 60 atü, bei einer Belastung von ca. 1:1, d.h., die Benzinschlepppumpe förderte in der Stunde

ca. 15 l Flüssiggasol in den Reaktor. Die Polymerisation betrug bis zur 200. Stunde darnach 90 - 95 %, um nachher binnen einer kürzeren Zeit (ca. 15 Stunden) auf 30 % abzufallen. Da zur selben Zeit ein neues Gasol mit nur 20 % Olefinen verwendet wurde, lag die Annahme nahe, irgendwelche Verunreinigungen, die sich im Gasol befinden könnten, den Kontakt vergiftet hätten. Doch konnten weder Verunreinigungen,  $O_2$ ,  $S_2$  etc., noch höhere Kohlenwasserstoffe im Gasol gefunden werden. Die Temperatur wurde gesteigert auf  $220^\circ C$ , es wurde ein hocholefinisches Produkt eingesetzt, die Aufenthaltsdauer wurde verdoppelt. Dessen ungeachtet war es nicht möglich, die Polymerisation über 50 % zu steigern. Der Reaktor wurde daher ausgebaut. Es zeigte sich, daß ein Reaktionsrohr bis auf ca. 10 - 15 cm vollkommen leer war. Der Kontakt war ziemlich weich (stark benzingerückt) und hatte sich wahrscheinlich durch das Sieb gepresst. Es wurden daher in der 2. Versuchsperiode in die Reaktionsrohre einige Raschigringe (10 mm  $\phi$ ) gegeben, worauf sich der Vorgang nicht mehr wiederholte. Das Entleeren des Kontaktes ging verhältnismäßig leicht vor sich; der Kontakt war oben hellgrau, unten noch ganz weiß, ein Zeichen, daß er noch unverbraucht und hochaktiv gewesen sein muß. Die Gesamtdauer der 1. Periode betrug 306 Stunden, es wurden in dieser Zeit 1 350 l Poly-Bi. erzeugt (pro 1 kg Kontakt = 100 l).

## 2. Versuchsperiode.

Da in jedes Reaktionsrohr unten eine Schicht Raschigringe eingefüllt wurde, betrug die Kontaktmenge dieses Mal nur 6,7 kg. Die Apparatur wurde wieder mit Gasol eingefahren, und zwar ca. 150 Stunden lang ohne jede Störung. Dann trat eine Pause von ca. 6 Wochen ein, bevor wir mit der Polymerisation der destillierten KC-Produkte die Versuchsperiode fortsetzen konnten. Da die paraffinischen Produkte von der Gasolpolymerisation, die wir zum Mischen für die hocholefinischen Produkte gebrauchen wollten, irrtümlicherweise mit anderen Gasolflaschen abtransportiert worden waren, mußten

wir die Apparatur mit dem hocholefinischen Produkt beschicken. Es geschah dies im Anfang bei einer Temperatur von  $140 - 150^{\circ}\text{C}$ , die später noch weiter auf  $110 - 120^{\circ}\text{C}$  gesenkt werden konnte. Der Druck war auch in dieser Periode 60 atü und die Beaufschlagung 12 - 14 l Flüssigprodukt pro Stunde. Die nachfolgende Tabelle I gibt eine Übersicht über die 2. Versuchsperiode in Bezug auf Zeit, Einsatzprodukt, Bedingungen und Prozent Polymerisation. Sie dauerte 322 Std. In dieser Zeit wurden 2 455 l Poly-Benzin erzeugt, d.h., pro kg Kontakt 367 l. Der Reaktor verstopfte sich nach dieser Zeit. Die Ursache war rein technischer Art: Die Ansaugleitung zur Pumpe hatte sich verstopft, der Reaktor wurde daher die ganze Nacht mit geringer Beaufschlagung (ca. 2 l pro Stunde) durchgeführt. Durch die großen Aufenthaltszeiten war eine Überpolymerisation eingetreten, die zur Verlegung der Reaktionsrohre führte.

### 3. Versuchsperiode.

Diese Periode ist noch nicht abgeschlossen. Es wurden wieder 6,6 kg Kontakt eingefüllt. Er hat bis jetzt in 260 Std. 1 770 l Poly-Benzin erzeugt, d.h., auf 1 kg Kontakt ca. 270 l.

Die genaueren Angaben über die Polymerisationsbedingungen der  $\text{C}_4$ - und  $\text{C}_5$ -Fraktionen von der katalytischen Spaltung mit den dazugehörigen Untersuchungen der entstandenen Benzine folgt in einem gesonderten Bericht.

Bei einer Beaufschlagung von 1:1 vermag z.B. diese Apparatur bei der Polymerisation von  $\text{C}_4$ -Produkt aus der katalytischen Spaltung mit ca. 80 % Olefinen bei einer 90%igen Polymerisation ca. 180 l Poly-Benzin täglich zu erzeugen.

*Strohe*

70020c

001560

Tabelle I

Übersicht der 2. Versuchsperiode.

Reakt.Std. einzeln	Summe	Einsatz	Vol.% Olefine	Reakt.Bedingung.			Menge er- zeugtes Poly-Ml/l	% Polyme- risation
				Temp. °C	Druck atü	Flüss.Geschw. Gas/h		
145	145	Gasöl	35-48%	190- 200	60	13-15	770	90 - 95 %
80	175	C <sub>3</sub> -KC	75	140- 150	60	13-15	410	90
52	227	C <sub>4</sub> -KC	77-92	130	60	12-14	510	90
40	267	C <sub>4</sub> -KO	80-90	110- 120	60	12-14	300	85
44	311	C <sub>3</sub> -KO	90	130- 140	60	12-14	425	90
11	322	C <sub>4</sub> -KC	92	110	60	14/2	40	Überpolym bei 1 1/2
<b>Summe</b>	<b>322</b>	<b>Stunden</b>					<b>2 435 l</b>	

Da 6,7 kg = 8,4 l Kontakt eingesetzt worden waren, beträgt die Leistung des Kontaktes pro 1 kg = 167 l Poly-Benzin. Die Raumzeitergebnisse betragen 2 100 l/m<sup>3</sup> Kontakt/Stunden.