

000378

000378

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

3448 - 30/5.01 - 83.

B

asked JALIN
doin moon ga
o gartiqz ne

Herrn
als
Direktor
Betreiber
Kontroll

Abteilung
Kontroll
24. August 1943

TRIANGULI

CONCORDIA

In Beantwortung Ihres Schreibens vom 20.7.43 teilen wir Ihnen mit, daß wir beim sehr verspäteten Eingang der Proben erst in den letzten Wochen mit den Versuchen beginnen konnten. Herrn Dr. Meyeringh dürfte ja wohl die seinerzeit zwischen Herrn Dr. Meyeringh und Herrn Dr. Tramm diskutierte Frage interessieren, inwieweit es möglich ist, durch Einschaltung einer katalytischen Spaltkammer in den Gang der thermischen Spaltanlage der Concordia Vega, Floesti, eine Verbesserung der erhaltenden Benzine zu bekommen.

Das uns übersandte Crackgasöl hatte nach Angabe der Concordia folgende Daten:

d15	0,9258
Flammpunkt	32°
Viskosität bei 20°	4,9°E
Stockpunkt	+20°
Siedebeginn	196°
bis 250°	5 %
" 280°	10 %
" 300°	20 %
" 350°	66 %
" 380°	72 %

Das Öl wurde in einfachem Durchgang bei einer Kontaktbelastung von 50 bzw. 100 % gespalten, d.h., pro Liter Kontakt wurde 1/2 bzw. 1 Liter Crackgasöl pro Stunde eingesetzt. Die Temperatur betrug 460°. Dabei wurde bei 50 % Belastung eine Aufspaltung von 30 - 40 Gew. % erzielt, während bei 100 % Belastung ca. 20 - 25 Gew. % Aufspaltung gemessen wurden. Die Crackprodukte teilen sich folgendermaßen auf: Kohlenstoff 3 - 5 %, Gase, d.h. C₂ und niedriger siedende Crackprodukte ca. 10 %, C₃ ca. 10 %, wobei der Olefingehalt bei ca. 75 - 85 % liegt. An C₄-Kohlenwasserstoffen entstanden gleichfalls ca. 10 % mit demselben Olefinge-

000378

000 378 B

9

378-10-21-83

Rohrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

halt wie die C₂-Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an Isokohlenwasserstoffen im ungesättigten Anteil der C₄-Kohlenwasserstoffe betrug etwa 25 %. An Benzin bis 200°C siedend entstand dementsprechend ca. 60 - 65 %. Die Qualität der Benzine ist noch nicht bekannt, da die Mengen für eine motorische Untersuchung noch nicht ausreichten. Verglichen mit der katalytischen Spaltung eines normalen Gasöles kann man sagen, daß das Crackgasöl sich etwas schwerer spaltet, sodaß statt ca. 50 % 35 % Umwandlung erreicht werden. Man kann selbstverständlich diese etwas geringere Aufspaltung durch andere Temperaturführung ausgleichen, doch sind hier die technischen Möglichkeiten genau zu prüfen. Als Kontakt wurde für die Versuche ein ~~entwickelter~~ synthetischer Spaltkontakt hoher Aktivität verwendet. Besonders erwähnenswert erscheinen uns die hohen Olefinegehalte der C₃ und C₄-Kohlenwasserstoffe. Rechnet man, daß diese Olefine polymerisiert werden und dem Spaltbenzin zugeführt werden, so beträgt die ganze Ausbeute an vollkommen durchstabilisiertem Spaltbenzin 74 - 80 %. Nach unseren Erfahrungen an anderen Erdöltypen dürfte das Benzin mit 0,45 Blei versehen und auf 0,7 Atm. stabilisiert eine Motoroktanzahl zwischen 80 und 90 haben.

Wir hoffen, daß Ihnen diese Angaben vorläufig genügen, damit Sie sie an Herrn Dr. Meyerling zur Stellungnahme weiterleiten können. Es würde uns sehr interessieren, die Meinung von Herrn Dr. Meyerling über unsere Versuche zu hören und hauptsächlich zu hören, welche speziellen Wünsche er hinsichtlich besonderer Fragen bei diesen Versuchen hat.

Wie wird die
 Temperatur
 gehalten
 die Menge
 der Olefine
 bestimmt
 die Spaltzeit
 der Spaltkontakt

Abdruck
 des
 Originals
 ist

Oberhausen-Holten, den 12. Juni 1943.

Sehr geehrter Herr Dr. Weller!

Herr Professor Dr. Martin teilte mir eben mit, daß Sie mit ihm noch einmal telefonisch wegen des Poly-Kontaktes gesprochen haben. Ich möchte Ihnen kurz das schildern, was wir bislang unternommen haben:

Wir haben durch Abänderung der Zusammensetzungen sowie durch gewisse Änderungen im Herstellungsgang, die wir mit der vorhandenen technischen Apparatur durchführen konnten, versucht, Kontakte herzustellen, die eine ausreichende Aktivität hatten. Als ausreichende Aktivität wurde angesehen ein Kontakt, der bei 140°C mindestens 40 % Polymerisation bei 60 atm. zeigte. Es ist uns auch gelungen, eine Reihe von derartigen Kontakten herzustellen. Immer wieder aber zeigte sich bei der eingehenden Prüfung, daß diese Aktivität keine Daueraktivität war. Sie war zwar über 50 bis 200 Std. vorhanden, sank aber dann verhältnismäßig schnell ab, um auf der normalen, Ihnen bekannten Aktivität des Kontaktes auszuliegen. Mit derartigen Kontakten wäre Ihnen wenig geholfen, da Sie zwar die Anlage voraussichtlich hätten anfahren können, aber nach Stillstandsperioden nicht wieder in Betrieb bringen.

Von einer bestimmten Sorte Kontakt hatten wir sogar schon 1000 kg unter Aufwendung erheblicher Mühe für Sie fertiggestellt. Dieser Kontakt leistete bei der Prüfung auch anfänglich über 50 % Aufarbeitung der Olefine bei 140°C. In etwa 8 Tagen war aber diese hohe Aktivität abgeklungen.

In der Zwischenzeit ist es uns gelungen, Kontakte herzustellen, die anscheinend allen Forderungen an hohe Aktivität genügen. Die Kontakte leisten bis 50 % Umsetzung bei 140°, bei 200° liegt die Umsetzung auf 92 - 94 %. Die Kontakte sind z. Zt. etwa 10 mal reproduziert worden, zum Teil schon im Ansetzen bis etwa 50 kg und geben immer wieder einwandfrei dasselbe hervorragend günstige Bild. Die Schwierigkeit lag nur darin, die technische Einrichtung zu beschaffen. Wir mußten hier wesentliche Umänderungen in unserer bisherigen Arbeitsweise vornehmen. Dazu war die Beschaffung und Aufstellung von neuen Maschinenaggregaten notwendig. Ich habe jetzt die feste Zusage, daß die notwendigen Aggregate in der Woche nach Pfingsten geliefert werden. Die Aufstellung wird nur wenige Tage in Anspruch nehmen, so daß ich mit Bestimmtheit hoffe, Ihnen bis etwa 15. Juli 1943 den gewünschten hochaktiven Kontakt liefern zu können.

Herr Prof. Martin sagte mir, daß Sie g.F. beabsichtigten, von der IG-Farbenindustrie entsprechend hochaktive Kontakte zu beziehen. Es wird Sie vielleicht interessieren, daß wir unsere normalen Kontakte in einer hiesigen großen Anlage parallel mit IG-Kontakten eingesetzt haben. Die Betriebsleitung dieser Anlage hat den Eindruck, daß unsere Kontakte wesentlich aktiver ist als der der IG-Farbenindustrie, trotzdem es sich hier nur um den normalen Kontakt handelt. Wir glauben also nicht, daß ein Versuch mit dem IG-Kontakt für Sie sehr erfolgversprechend sein würde.

Die für Sie verhältnismäßig lange, für uns aber kurze Zeit, die wir gebraucht haben, um einen mehr als doppelt so aktiven Kontakt zu entwickeln, bitte ich auf Grund der obigen Ausführungen zu verstehen. Es sind für die Entwicklung der von Ihnen gewünschten Kontakte viele hunderte Versuchsreihen gemacht worden. Wir haben seit der Besprechung bei Ihnen ununterbrochen vier Laboratoriums-Polymerisationsöfen nur für die Prüfung derartiger Kontakte laufen. Für uns selbst haben die Kontakte praktisch kein Interesse, weil wir selektiv arbeitende Kontakte gebrauchen. Die Arbeiten sind vielmehr im wesentlichen nur in Ihrem Interesse durchgeführt worden. Ich verstehe durchaus, daß Sie darauf drängen, den neuen Kontakt zu bekommen, es ist aber doch so, daß durch die eigenartige Konstruktion Ihrer Anlage der normale Kontakt, der beispielsweise bei Krupp einwandfrei arbeitet, in Ihrer Anlage versagt, und daß wir auf Grund dieser Tatsache gezwungen waren, einen vollkommen neuen Herstellungsgang für Kontakte auszuarbeiten. Dass das eine zeitraubende Arbeit ist, wird Ihnen, lieber Herr Dr. Weller, als Chemiker ja klar sein. Sollte eine neue Verzögerung in der Kontaktlieferung eintreten, so werde ich Sie benachrichtigen. Rechnen Sie bitte vorläufig mit dem 15. Juli 1943 als Liefertermin.

Darf ich die Gelegenheit benutzen, Ihnen und Ihrer Gattin ein frohes Pfingstfest zu wünschen.

Mit besten Grüßen bin ich

Ihr Ihnen stets sehr ergebener

000381

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtien

Oberhausen-Holtien, den 12.6.43
Abt. ...-SpK/Des
D.R. 43/0/2.

errnen: Herr Dr. Martin,
Herr Dr. Hagemann
Herr Albert
Herr.-Ing. Spiek
Herr.-Ing. Andlauer

In der Anlage erhalten Sie einen Bericht über die
Stellung, betreffend Polymerisationskatalysatoren.

Eine Verfeinerung der im Bericht angeführten
Kurven ist wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten nicht
vernommen worden, der wesentliche Inhalt der Kurven geht aus
dem Text bereits hervor. Die Kurven können im Hauptlaboratorium
eingesehen werden.

Dr. Martin

Herren: Prof. Dr. Martin
Dir. Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dipl.-Ing. Spiske
Dipl.-Ing. Knöllinger

000382

Betr.: Herstellung verschiedener Polymerisationskatalysatoren.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Zusammenfassung von Versuchsangelegenheiten, die den Zweck verfolgten, einen Polymerisationskatalysator zu finden, der vor allem gegenüber den Patenten der Univ. Oil Prod. Chicago lizenzfrei hergestellt werden kann. Die U.O.P.C. ging bei ihren ersten Anmeldungen bzw. Patenten von einem Gemisch von kiesel-erdhaltigen Materialien und H_3PO_4 aus, das durch verschiedene Zusätze wie MgO , ZnO , $MgCl_2$, etc. 4 aktiviert und durch organische Substanzen wie Leim, Gelfatine oder Stärke plastifiziert und durch eine Trocknung bei $180-250^\circ$ in feste Form gebracht wurde. Die weitere Entwicklung scheint auf alle diese Zusätze zu verzichten, da in den neueren Patenten davon nicht mehr die Rede ist. Eine Zusammenfassung der wesentlichsten Merkmale hat die U.O.P.C. in der deutschen Anmeldung U 12617 IV d/120/1/06 gegeben. In dieser heisst es: Verfahren zum Polymerisieren von niedrigsiedenden Olefinen bei erhöhter Temperatur mit Hilfe eines Phosphorsäure und ein aus kiesel-erdhaltigen Stoffen bestehendes festes Adsorbens enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart von Katalysatorformkörpern bewirkt wird, in denen der Phosphorsäureanteil überwiegt und die vor ihrer Anwendung durch Überführung einer innigen Mischung der Säure mit dem feinverteilten Adsorbens in eine harte Masse durch Erhitzen bei Temperaturen von 180° und darüber, insbesondere von $200-275^\circ$, erhalten wurden. Die wesentlichsten Merkmale dieses Kontaktes sind demnach 1.) der überwiegende Anteil der H_3PO_4 gegenüber dem Adsorbensanteil und 2.) die Überführung der feinverteilten Masse des Kontaktes in eine harte Masse durch Erhitzen auf Temperaturen $> 180^\circ$ vor ihrer Anwendung bzw. den Patenten.

Um von dieser Anmeldung ^{aus dem Rahmen} frei zu kommen, bestanden verschiedene Möglichkeiten. Es war zu prüfen: 1.) ob nicht durch die Verwendung eines hochaktiven Trägers die H_3PO_4 in geringerer als der vorgeschriebenen Menge angewandt werden könnte, 2.) ob nicht andere Säuren auch einen hohen Umsetzungsgrad - vielleicht bei noch niedrigeren Temperaturen - zeigen würden, 3.) ob Mischungen verschiedener Säuren einen Effekt zeigten, 4.) ob ohne die vorgeschriebene Wärmebehandlung nicht auch feste Formkörper, die aktiv sind, erhalten werden können.

Zur Klärung all dieser Fragen wurden verschiedene Versuchsgruppen durchgeführt:

1.) Aktivitätsprüfung verschiedener Trägermaterialien allein gegenüber einem Crackgas von 80-95% Olefingehalt.

Es wurden Superfiltr, Granusil, Tonasil, Bleicherde C und Bimstein (fein und grob) zur Aktivitätsprüfung in unsere Labor-Versuchsapparaturen (Vol ~ 100 cm) eingesetzt:

000383

Trägermaterial	Temp. °C.	Gew. % Umsatz.
Granusil	200°	85%
Superfiltrol	200°	78.1 %
Tonsil	200°	82.3
Bimstein (fein)	200°	76 %
" (grob)	200°	72 %
Bleicherde C.	230°	26 %

Es zeigte sich, daß die Anfangsaktivität der Träger allein gegenüber hocholefinischen Produkten ziemlich hoch war und daß sie bei den verschiedenen Substanzen, mit Ausnahme der Bleicherde C, ungefähr die gleiche Größenordnung einnahm. Allerdings nahm die Anfangsaktivität in allen Fällen sehr schnell ab wie die folgenden Angaben zeigen. Das Superfiltrol gab bei 200°, 60 atü und einer Belastung von 1 : 0,7 nach 8 Stunden eine 78 %-ige Umsetzung, die nach 13 Stunden auf 74 % und nach 17 Stunden schon auf 62 % zurückgegangen war. Es handelte sich hier also um einen ausgesprochenen Oberflächeneffekt, der sehr schnell verschwand. Es sollte daher versucht werden durch kleine Zusätze die Aktivitätsverhältnisse zu stabilisieren:

2.) Zusätze von H_3PO_4 , BPO_4 (20% H_2O , 24.00, x H_2O) in geringer Menge zu den geprüften Trägermaterialien.

Trägermaterial	Zusatz	Reakt.-Temp.	Gew. % Zusatz
Granusil	3% H_3PO_4	110°	85 %
Superfiltrol	2% Wolfr-Phosph.-Mure	110°	65 %
" "	" "	150°	81.5 %
" "	10% H_3PO_4	110°	52 %
" "	" "	150°	63.5 %
Tonsil	5% BPO_4	110°	52 %
" "	" "	150°	63 %

Es kommt durch die kleinen Zusätze wohl zu einer geringeren Aktivitätserhöhung, doch sind auch hier die Erscheinungen der schnellen Aktivitätsabnahme zu beobachten. Das geht aus dem Kürzenblatt Nr. I und folgenden Zahlen hervor: Der Kontakt aus Granusil + 3% H_3PO_4 gibt bei 110° bei 9 Stunden 85 %, bei 15 Stunden 62 % und bei 32 Stunden nur noch 32.4 % Umsetzung.

3.) Zusätze von H_3PO_4 bis 50%.

Es sollte nun versucht werden die Zusätze bis zu 50% zu steigern, aber diese Grenze aus den oben angeführten Gründen nicht zu überschreiten. Dabei zeigte sich folgende Erscheinung: Die hochaktiven Trägermaterialien verlieren bei Zusätzen von

50% H_2PO_4 alle ihre hohe Anfangsaktivität. Sie bringen bei 200° eine durchschnittliche Umsetzung von nur 40-50%, die sich dann bei weiterer Zugabe von H_2SO_4 weiter erhöht. Dieses Verhalten scheint darin seinen Grund zu haben, daß bei den Trägern allein oder mit kleinen Zusätzen die Spitzenaktivität, bedingt durch die erhaltene, hochporöse Oberfläche, noch - wenn auch nur für kurze Zeit - vorhanden ist, während durch den Zusatz von 50% H_2PO_4 die hochaktive Oberfläche verloren geht, der H_2PO_4 -Gehalt aber noch zu gering ist, um sich richtig auszuwirken. Die Kieselgur selbst gab bei einem Mischungsverhältnis von 60% H_2PO_4 zu 40% K.gur bei 150° eine 40%-ige, bei 65% H_2PO_4 eine 65%-ige und bei 70% H_2PO_4 eine ca. 90%-ige Umsetzung.

4.) H_2SO_4 - Zusätze.

Parallel zu diesen Versuchen wurden trockene H_2SO_4 - Kontakte hergestellt. Es wurden zu diesem Zwecke Tonsil, Granusil, Superfiltrol und Kieselgur mit 98%-iger H_2SO_4 gemischt und nachher die teigförmige Mischung in dem Trockenschrank bei 140° ca. 12 Stunden trocknen gelassen. Dabei entstanden aus verschiedenen Mischungsverhältnissen steinharte Klümpchen, die nicht mit der Hand zerbrochen werden konnten und starken Säureüberschuß an der Oberfläche (Brennen auf der Zunge) zeigten. Sie polymerisierten alle schon bei 40-60° C., die Umsetzung betrug dabei ca. 45-70%. Eine Temperatursteigerung im Laufe des Versuches auf 120-140° C. ergab in den ersten Fällen eine geringe Erhöhung der Umsetzung, die nicht lange gehalten werden konnte. Die schnelle Aktivitätsabnahme - hier auch bedingt durch H_2SO_4 -Verluste - machte eine weitere Anwendung dieser Kontakte für technische Zwecke unmöglich. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung einiger H_2SO_4 -Kontakte mit den dazugehörigen Umsetzungen:

Träger - Gew.-%	H_2SO_4 (100%)	°C	Umsetzung	Kontaktalter
Superfiltrol - 38,5%	61,5%	40°	47%	18 Stunden
"	"	60°	45%	34 "
"	"	110°	55%	68 "
"	"	120°	58%	84 "
"	"	120°	53%	162 "
"	"	120°	32%	184 "
Granusil - 43%	57%	65°	67%	10 "
"	"	100°	52%	41 "
"	"	140°	45%	116 "
Tonsil - 39%	61%	80°	51%	21 "
"	"	110°	58%	26 "
"	"	140°	58%	29 "

Ungefähr gleiche Verhältnisse lagen bei Kontakten vor, die aus einer Mischung von H_2PO_4 + H_2SO_4 mit einem Träger hergestellt worden waren. Sie erhaltene Gly-Benzine hatten den typischen H_2SO_4 -Estergeruch. Während der ersten Reaktionsstunden

wurde überschüssige H_2SO_4 vom Kontakt abgegeben. Die Aktivitätsabnahme ging ziemlich rasch vor sich. Im optimalsten Falle (Kontakt: 32% K.gur + 29% H_2SO_4 + 39% H_2PO_4) wurden in 256 Reaktionsstunden 322 l. Poly-Bi pro kg. Kontakt erzielt. Der ganze Verlauf des Versuches ist im Kurvenblatt II graphisch dargestellt.

5.) Kontakte ohne vorherige Wärmebehandlung.

Um zu einem festen Formkörper ohne Wärmebehandlung der Kontaktmischung zu gelangen, wurde ein ganz leichter Sterchamolstein in Kontaktkörner geforderter Größe (2-4 mm) zerschlagen und diese dann in eine Weithalsflasche mit Schliff gegeben. (Schmittgewicht 0.2) zu diesen Sterchamolsteinen (30 Gew.-Teile) wurden nun 75 Gew.-Teile einer 100%-igen Phosphorsäure zugegeben, worauf die Flasche sofort geschlossen und durch Rotieren die H_2PO_4 verteilt wurde, bis sie vollkommen aufgesaugt war (Kein Anhaften an den Glaswänden). Nach 2-3 Tagen war der Kontakt vollkommen trocken und wurde ohne jede weitere Wärmebehandlung zur Reaktion angewandt. Der Gesamtverlauf des Versuches ist auf den Kurvenblättern III wiedergegeben. Es wurde bei 120° begonnen, die Umsetzung war ca. 78%, bei einer Temperatursteigerung auf 130° wurde nach ca. 60 Reaktionsstunden bereits eine 94%-ige Umsetzung erzielt. Bei 140° wurden über 400 Reaktionsstunden durchgeföhren, wobei die Umsetzung durchschnittlich zwischen 90-100% betrug. Bis zu einer Produktion von 1000 l. Poly-Bi/pro kg. Kontakt in ca. 620 Reaktionsstunden lief der Reaktor vollkommen konstant (Umsetzung 85-90%). Dann musste die Temperatursteigerung in kürzeren Intervallen erfolgen und die Umsetzung lag zwischen 75-85%. Nach 924 Reaktionsstunden wurde der Versuch abgesetzt, nachdem er pro kg. Kontakt 1360 l. Poly-Bi gegeben hatte. Die Umsetzung war trotz einer Temperatur von 200° auf ca. 50% heruntergegangen. Die 3. Seite des Kurvenblattes III zeigt einen ziemlich unregelmäßigen Verlauf. Wir hatten technische Schwierigkeiten an der Bosch-Lufthöhlpumpe. Der Versuch wurde mit steigender Temperatur, konstantem Druck von 60 atü, einer durchschnittlichen Belastung von 1:1.4 und einer un reinen C4-Fraktion mit 92.5 Gew.% Olefinen als Einsetzgas durchgeföhrt.

Als nächster Kontakt wurde ein Sterchamol, das auf dieselbe Weise wie der vorher beschriebene Kontakt hergestellt wurde, der aber mit 25%-iger H_2PO_4 getränkt worden war, eingesetzt. Der Kontakt wurde beim Steifen im geschlossenen Glas nicht ganz trocken. Seine Zusammensetzung war 66 Gew.-Teile (100%-ige H_2PO_4): 34 Gew.-Teile Sterchamol. Im Kurvenblatt IV ist der gesamte Verlauf mit Umsetzung, Alter, Temperatur, Olefinengehalt und Produktion pro kg. graphisch festgehalten. Unklärlicherweise brauchte dieser Kontakt eine höhere Temperatur (160°) um eine vollständige Umsetzung zu geben. Bei langsam steigender Temperatur konnte eine vollständige Umsetzung mit Ausnahme einer Zeitperiode während des ganzen Versuches erzielt werden. Nach 1072 Reaktionsstunden wurde der Versuch abgebrochen, nachdem pro kg. Kontakt 1660 l. Poly-Bi erzeugt worden waren.

Als Vergleich soll in dem Kurvenblatt V ein Versuch mit einem H_2PO_4 -Kontakt aus unserer Poly-Anlage, der wie die UOPC-Kontakte zusammengesetzt ist, wiedergegeben werden. Dieser Versuch ist zwar als Probeversuch mit verschiedenen Belastungen und später erst als Dauer Versuch unter konstanten Bedingungen geföhren worden, doch ist aus dem Vergleich zu sehen, daß mit unseren Kontakten auf der neuen Basis mindestens derselbe, wenn nicht ein besserer Effekt zu erzielen ist, denn wir haben auch mit Original-Isipatieff-Kontakt niemals 1600 l. Poly-Bi pro kg. Kontakt in unseren Versuchsofen erhalten können.

Ruhrw. in Aktiengesellschaft
Kathausen-Holten
J. - Nr. 43/5/11

Oberhausen-Holten, den 22. April 1943

Ch. H. L. W. K.

000386 B

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n
Dipl.-Ing. S p i s k e

Betrifft: Herstellung von hochaktiven Poly-Kontakten.

Bei den bisher hergestellten Kontakten mit Kieselsäure als Träger wurden bei 140°C 35 %, bei 170°C 55 % und bei 200°C 90 - 95 % polymerisiert, bei den früheren Kontakten mit Kieselgur bei 140°C 25 %, bei 170°C 40 % und bei 200°C 70 %.

So wurden jetzt Kontakte mit einer größeren Oberfläche hergestellt, bei denen schon bei 170°C eine 80 - 90 %-ige Polymerisation eintritt. Diese hochaktiven Kontakte wurden auch mit Kieselgur als Träger erreicht. Wie aus Anlage 1-6 hervorgeht, besitzen alle sechs hergestellten Kontakte die gleiche Aktivität.

Versuchs-Nr.	Kont.Nr.	Träger	Schüttgew.	Umsatz		
				140°	170°	200°
1162	114	Kieselsäure	0,71	50 %	83 %	97 %
1163	115	Kieselgur	0,68	50 %	82 %	96 %
1164	116	Kieselgur	0,89	60 %	81 %	92 %
1165	117	50% Kieselg. 50% Kiesels.	0,87	48 %	88 %	97 %
1166	118	Kieselgur	0,75	47 %	87 %	96 %
1167	119	Kieselgur	0,87	52 %	83 %	

Versuch 1162 Kontakt 114 (Anlage 1) mit einem Schüttgew. von 0,71 wurde mit Kieselsäure als Träger nicht im Fleischwolf geformt, sondern zu kreisförmigen Platten gepreßt.

Versuch 1163 Kontakt 115 (Anlage 2) wurde mit 20 % Kieselgur und 80 % Phosphorsäure mit einem Schüttgew. von 0,68 hergestellt. Auch dieser Kontakt wurde nicht im Fleischwolf geformt. Die getrocknete Masse wurde zu kreisförmigen Platten gepreßt.

Versuch 1164 Kontakt 116 (Anlage 3) wurde mit Kieselgur, und Versuch 1165 Kontakt 117 (Anlage 4) mit 50 % Kieselgur und 50 % Kieselsäure, aber mit einem höheren Schüttgew. von 0,87 - 0,89 hergestellt, auch hier wurde die trockene Masse zu Platten gepreßt.

Bei Kontakt 118, Versuch 1166 (Anlage 5) mit 20 % Kieselgur und 80 % Phosphorsäure wurde versucht, durch Formung im Schüttgew. von 0,75 ergab die Aktivitätsprüfung bei 140°C 47 %, bei 170°C 87 % und bei 200°C 96 % Umsatz.

Ein weiterer Kontakt 119, Versuch 1167 (Anlage 6) mit Kieselgur als Träger, aber mit einem höheren Schüttgew. von 0,87. Auch hier wurden 83 % bei 170°C polymerisiert.

Die Herstellung dieser hochaktiven Kontakte mit Kieselgur und Formung im Fleischwolf geschieht auf eine sehr einfache Weise:

20 % Kieselgur wurden mit 60 % Phosphorsäure getränkt, die Masse einige Stunden bei 220°C getrocknet, der Rest von 20 % Phosphorsäure zugesetzt und die Masse vollkommen bei 220°C getrocknet. Die Trocknung der Masse muß vollständig durchgeführt werden. Das so getrocknete Produkt wird durch ein Sieb von 1 mm gebracht. Dieses einheitliche Material wird mit soviel Wasser versetzt, daß es sich im Fleischwolf formen läßt. Die geformte Masse wird bei 220°C getrocknet und zu einem Korn von 2 - 3 mm zerstoßen. Das hierbei anfallende Produkt < 2 mm wurde wieder im Fleischwolf gewornt. Auch dieses wieder neu geformte Produkt zeigt die gleich hohe Aktivität. Durch Variieren der Wassermenge beim Formen können Schüttgew. von 0,7 - 0,9 erreicht werden.



Rühlbergrin Aktiengesellschaft
Obhausen Holten

000388

- 2 -

Die Herstellung dieser hochaktiven Kontakte mit Kieselgur und Formung im Fleischwolf geschieht auf eine sehr einfache Weise:

20 % Kieselgur wurden mit 60 % Phosphorsäure getränkt, die Masse einige Stunden bei 220°C getrocknet, der Rest von 20 % Phosphorsäure zugesetzt und die Masse vollkommen bei 220°C getrocknet. Die Trocknung der Masse muß vollständig durchgeführt werden. Das so getrocknete Produkt wird durch ein Sieb von 1 mm gebracht. Dieses einheitliche Material wird mit soviel Wasser versetzt, daß es sich im Fleischwolf formen läßt. Die geformte Masse wird bei 220°C getrocknet und zu einem Korn von 2 - 3 mm zerstoßen. Das hierbei anfallende Produkt < 2 mm wurde wieder im Fleischwolf gewornt. Auch dieses wieder neu geformte Produkt zeigt die gleich hohe Aktivität. Durch Variieren der Wassermenge beim Formen können Schüttgew. von 0,7 - 0,9 erreicht werden.

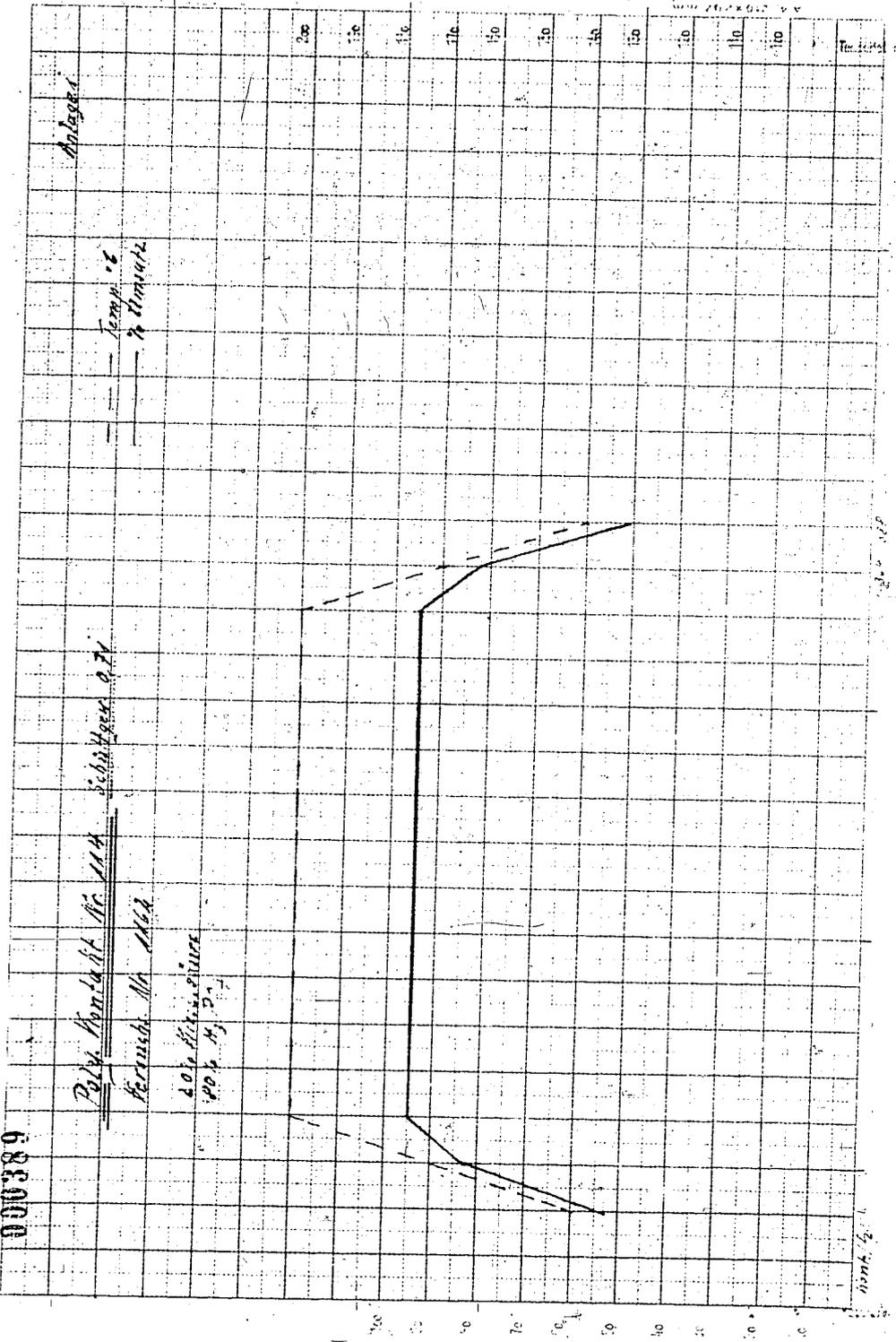
000389

Paly. Kontakt No. 114 Schätzer 9.71
Kernsch. Nr. 1114

10% Kieselsäure
10% H₂O

Abgelesen

Temp. °C
% Humidität



100m

100m

20

Applied: 3

Temp. 16
2. 11. 1904

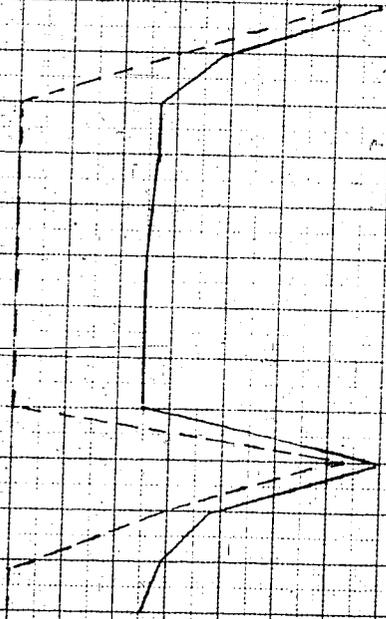
Schüttgen 0.60

Poly. Kontroll Nr. 115

Kontroll Nr. 1163

20 in. Durchmesser
2 1/2 in. Höhe

000390



11/11/04

11/11/04

Temperatur

Anlage 3

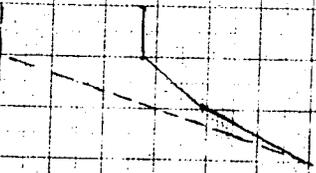
16. Gruppe
% Umsatz

St. 11. 1984 0.89

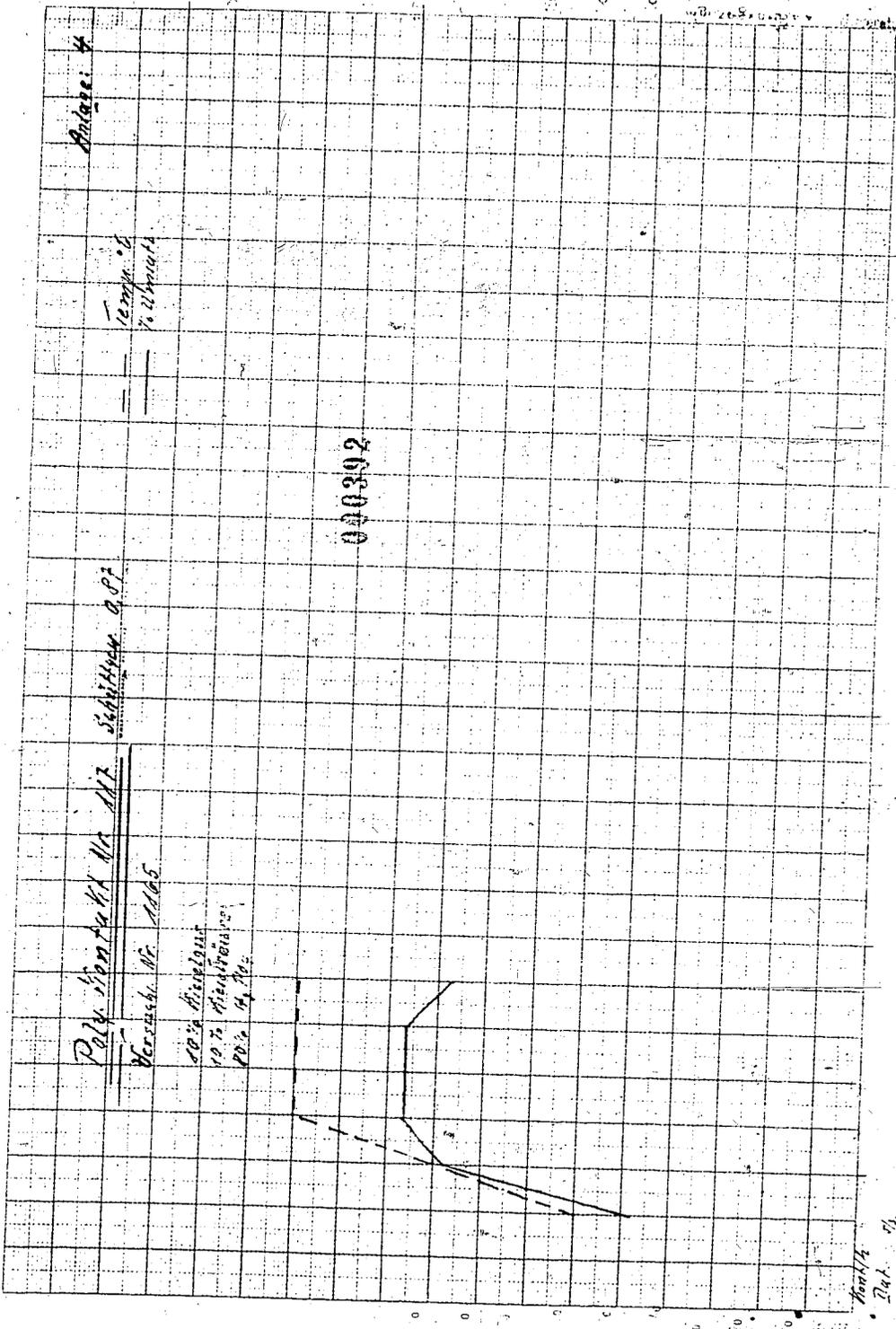
~~Poly. von Kalkit Nr. 116~~
~~Formulas Nr. 116/9~~

20% Pflanzener
Rd. 11. 84

000391



11. 11. 84



Polk, Vermont, N. 117

Schiller, G. P.

Amage: 4

Verst. N. 1165

20% Amage
 10% Amage
 10% Amage

Temp. of
the water

040392

040392
 24. 5.

000393

Poly Kendall W. 110

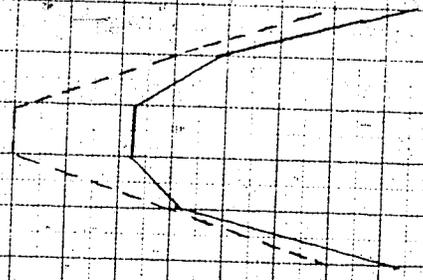
Ecstasy W. 110

to a maximum
80% at 75°

Station 275

Temp. of
the liquid

Phase: 5



Front 1/4

000391

Poly. Montellit Nr. 119

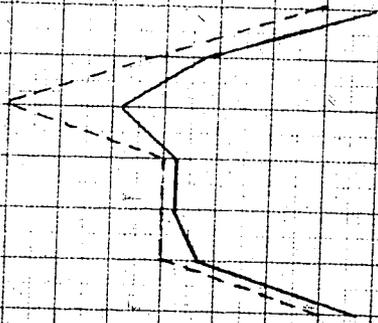
Verwech. Nr. 1107

10% Kieselpulv.
10% Fe₂O₃

Schulter 0.07

Anlage: 6

Temp. 66
% Humidität



000395

B

Aktennotiz

über die Besprechung mit Hydrierwerk Scholven.

in Scholven am 29.9. 1942

Anwesend:Hydrierwerk Scholven: Dir. Dr. Urban
Dr. Hensdorf

Ruhrochemie: Dipl.-Ing. Spiske

Verfasser: SpiskeDurchdruck an:Herrn Prof. Martin
Dr. Hagemann
Dir. Alberts
Dir. W a i b e lZeichen:Datum:

Abt. III - SpK/Ke 19.10.42

S.-Nr. 42/10/15

Betrifft: Besuch der Poly-anlage im Hydrierwerk Scholven.

Dir. Dr. Urban umriss zuerst in groben Zügen das wesentliche des Verfahrens der Isobutan-Herstellung nach dem I-S-Verfahren: Aus dem bei der Hochdrucksynthese anfallenden Gas wird Isobutan herausdestilliert und in eine Behydrierungsanlage eingesetzt. Die Behydrierung erfolgt über einen bewegten Kontakt, der aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 besteht. Das behydrierte Reaktionsgas enthält ca. 17 - 19% Isobutylene mit höchstens 1 - 1,5% n-Butylene und wird der Polymerisation unterworfen, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, einen möglichst großen Anteil ^{an} linearen zu erhalten. Das Poly-Produkt wird anschließend bei 300 at und ca. 260° über einen sulfidischen Kontakt aus Wolfram und Wolframhydriert.

Die Polymerisationsanlage besteht aus 10 Reaktionsröhren von 500 mm I.D. und 10 000 mm Höhe, sodass sich ca. 2000 l Kontakt in einem Rohr befinden. Die einzelnen Reaktoren sind von aussen mit Heizaggregaten (Dampf) versehen und gut isoliert. Die Heizung ist bis jetzt jedoch nicht gebraucht worden. Hinter jeder Reaktor befindet sich ein Kühler zwecks Einregulierung der Eintrittstemperatur in den nächsten Reaktor. Die Reaktoren sind untereinander, sowohl unten wie

000395-B

oben miteinander verbunden, sodass jeder Reaktor ausgeschaltet werden kann. Die Temperatur und der Druck wird bei jedem Reaktor am Eintritt und Austritt gemessen. Beim Anfahren eines neuen Reaktors wird das Gas sowohl von unten als auch von oben in den Reaktionsraum geleitet, um ein Neben der Kontakte zu verhindern. (Siehe beigelegtes Schema) Da der Kontakt durch das Asbestträgermaterial eine gewisse Quellfähigkeit besitzt, werden die Räume nicht ganz mit Kontakt gefüllt. Der Kontakt liegt auf einem Siebblock auf. Um eine Verstopfung der Siebplatte zu verhindern, werden zuerst ca. 15 cm hoch Kieselsteine in den Reaktor gefüllt. Es wird folgendermaßen verfahren: Die C₄-Fraktion tritt nach Durchlauf von Wärmetauscher und Vorwärmer mit ca. 90° in den kalten Reaktor 1 von unten ein und durchfließt dann 6-7 Reaktoren. Die Reaktoren sind so geschaltet, daß der kälteste Kontakt mit dem olefinreichsten Gas, der frisch eingesetzte mit dem olefinärmsten beschlagen wird. Hierbei kommt es zu einer Temperatursteigerung, die bei den ersten Reaktoren ganz gering 1 bis 2°, bei den letzten bis zu 5-9° beträgt, sodass die Austrittstemperatur der Reaktionsprodukte hinter dem letzten Reaktor ca. 120° beträgt. Die Olefine nehmen dementsprechend am Anfang langsamer ab, als am Ende nach 6 Reaktoren noch 6 - 8 % zu betragen. Man ist erklärlicherweise bestrebt den Endolefingehalt weiter zu senken und möchte auf höchstens 2 - 3 % Isobutylen im Gas herunterkommen, nicht nur um den Umsatz in einem Durchgang zu erhöhen, sondern auch wegen der Behdrierungsgleichgewichte, da das Gas wieder zur Behdrierung eingesetzt wird. Man hat einerseits - wie mir mitgeteilt wurde - die I.G. Schwierigkeiten bei der Beschaffung von Asbest als Träger für die H₂O₄, andererseits hat das Hydrierwerk Scholven Schwierigkeiten mit den letzten Kontakten, die ungleichmäßig - sehr viel weiche Blöcke - waren und sich schnell verlegten, sodass man einen anderen Kontakt ausprobieren wollte, der vielleicht diese Schwierigkeiten nicht zeigen und außerdem noch einen besseren Umsatz ergeben würde. Der von uns zur Probe geschickte Kontakt von 20 kg, der bei Scholven in einem Versuchsrohr eingesetzt wurde, ergab beim Anfahren mit einem Gas von 18 % Isobutylengas und einer Eintrittstemperatur von 90° eine sofortige Temperatursteigerung auf 150° im Austritt und ein Abgas von 2 - 4 % Isobutylengas (90% Igo Umwandlung.) Keine Frage über das Verhältnis der dabei

entstehenden Di- bzw. Trimeren bei vollständiger Aufarbeitung in einem Reaktor konnte noch nicht beantwortet werden, da die Untersuchung noch nicht abgeschlossen war. Bei normalem Gang schafft die Grossanlage ca. 20 % Dimere und 20 % höhere Polymerisate beim Hintereinanderschalten von 6-7 Reaktoren. Bei der Polymerisation mit frischem Kontakt soll das Verhältnis anfangs bedeutend schlechter ca. 50:40 sein. Der Reaktionsdruck beträgt 50 atü, sodass bei diesen Temperaturen vollständig in flüssiger Phase gearbeitet wird. Die Belastung der Anlage beträgt vollungenügend das 2 bis 2,5fache, das heisst, es werden auf 6 bis 7 Reaktoren ca. 24 bis 34 m³/h Flüssigprodukt aufgegeben. Die Lebensdauer des Kontaktes soll unter diesen Verhältnissen ca. 3 Monate betragen.

Ich habe mir den I.G.-Kontakt zeigen lassen. Er besteht aus unregelmässigen Brocken verschiedener Grösse 10 bis 50 mm Durchmesser. Sein Härtegrad ist sehr verschieden. Während manche Teile zwischen den Fingern nicht zu zerdrücken sind, zerreiben sich andere schon beim leisesten Druck mühelos. Dabei entsteht kein feines Pulver, sondern Einzelkörner von 2 - 5 mm Grösse, die keine grosse Porosität zeigen. Dr. Urban fragte mich, ob wir den Kontakt auch in einer versilberten Anlage herstellen. Ich sagte ihm, dass wir jetzt eine neue Herstellungsmethode durchführen, bei der wir bis jetzt an gewöhnlichen Eivenschalen keine grosse Korrosion feststellen konnten. Dr. Neudorf sagte bei einer anderen Gelegenheit zu dem Obermeister: "Da wird sich die I.G. wundern, wenn das Werk den teuren Kontakt nicht mehr weiter abnehmen würde." Den Preis konnte ich nicht erfahren, doch war aus der Bemerkung zu entnehmen, dass ein grosser Preisunterschied zwischen dem I.G.-und unserem Kontakt vorhanden ist. Der Kontakt wird im Leuna-Werk hergestellt und hat ein Schmittgewicht von 0,71 - 0,72. Er soll 70 % Phosphorsäure und 30 % Trägermaterial (Asbest) enthalten.

Es wurde mit unserem Kontakt ein Reaktor gefüllt. Da er aus einem Korn von 4 - 8 mm besteht, glaubte Dr. Neudorf, dass der Reaktor einen grossen Widerstand bei diesen Ausdehnungen haben wird. Es war jedoch beim Anfahren kein Unterschied des Druckes festzustellen. Der Reaktor wurde als siebenter in den Reaktionsprozess eingeschaltet. Da aber in der Nacht noch ein anderer Reaktor wegen Verstopfung ausfiel, wurde er als sechster gefahren. Ihm floss ein Gas zu, das noch ca. 13 % Isobutylene enthielt. Er arbeitete es

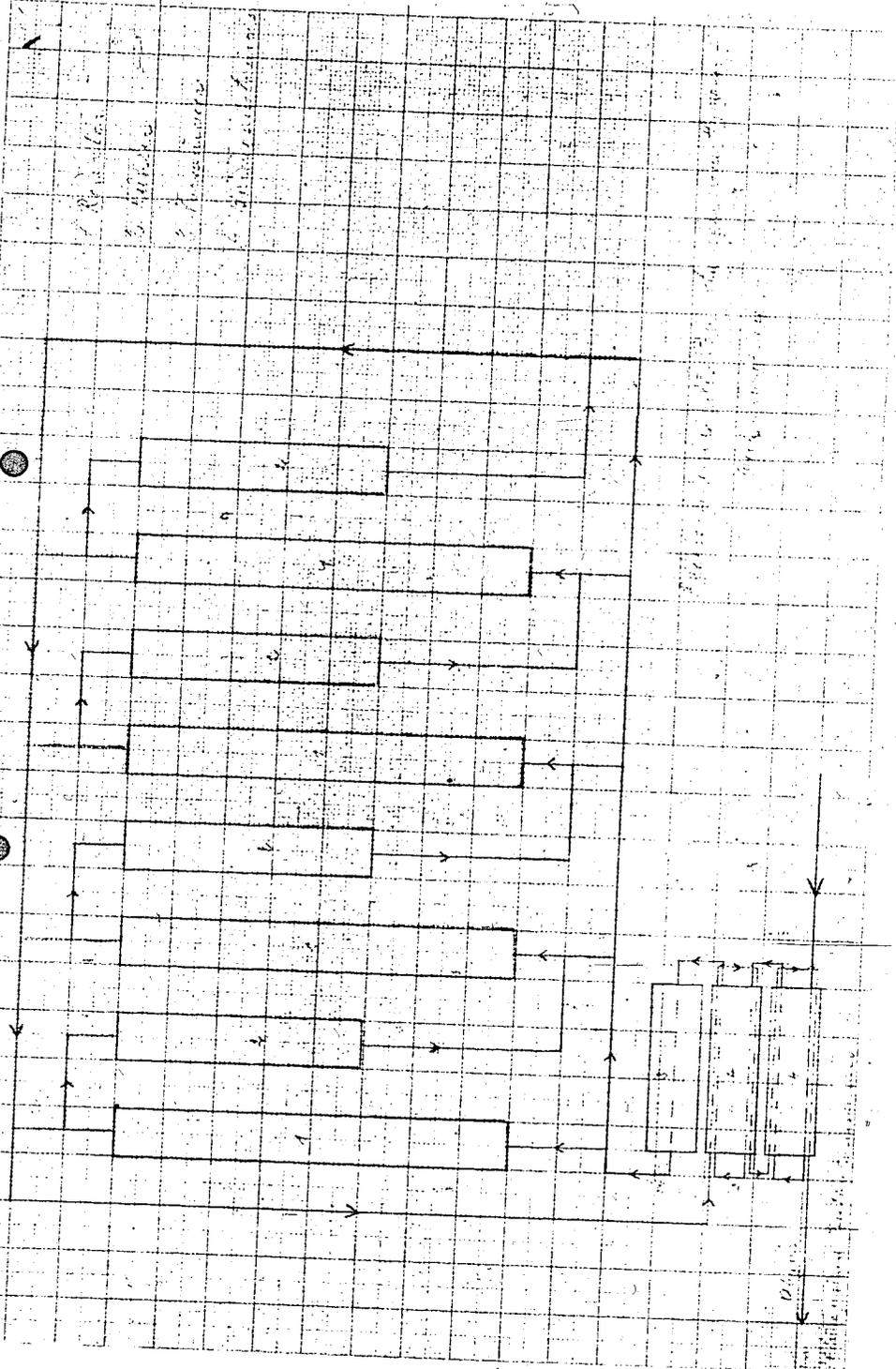
000397

bei einer Belastung von $34\text{m}^3/\text{h}$ auf 6 % herunter, wobei die Temperatur am Eintritt 104° betrug und sich am Austritt bis auf 118° erhöhte. Nach dem Telefongespräch, das ich am folgenden Tage mit Dr. Mensdorf führte, ist er nun wieder als 7. Reaktor geschaltet, da ihm ein Reaktionsturm mit frischem I.G.-Kontakt vorgeschaltet wurde. Er bekam daher ein Gas zu verarbeiten, das nur noch 4 % Isobutylen enthielt und arbeitete es auf 3,1 % herunter, wobei der Temperaturanstieg nur 1° betrug. Am 8. Tage ist laut telephonischer Rückfrage noch keine Änderung eingetreten. Das dem Reaktor zufließende Gas hat 5 - 6 % Isobutylen, während das Abgas 2 - 3,5 % Isobutylen enthält; die Temperaturerhöhung beträgt dabei 3° . (116° auf 119°)

Die Anlage würde bei maximaler Belastung von $34\text{m}^3/\text{h}$ bei 18 % Isobutylengehalt, der nach der Polymerisation 6 % betragen würde, jährlich ca. 22 000 t Polymerisat erzeugen:

$34\text{m}^3/\text{h} \times 0,6 = 20,4 \text{ t} \times 18 \% \text{ Olefine} = 3,67 \text{ t} \times 71 \% \text{ Polymerisation} = 2,6 \text{ t} \times 24 = 62,4 \text{ t} \times 365 = \underline{\underline{22\ 800 \text{ t}}}$ pro Jahr.

000398



15. Juni 1942.

J.-Nr. 42/6/5.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

Betrifft: Herstellung des R₄- und R₅-Flugkraftstoffes für Berlin.

Als Ausgangsstoff wurde die gut geschnittene C₄- und C₅-Fraktion aus der katalytischen Cracking angewandt, die einer Polymerisation unterworfen wurde. Die C₄-Fraktion soll dabei möglichst C₃-frei sein, da schon geringe Mengen Propylen die Überladefähigkeit des Polymerisationsproduktes stark herabdrücken. Bei der C₄-Fraktion konnte eine 90%ige Polymerisation angewandt werden, da die verschiedenen Polymerisationsgrade auf die Überladefähigkeit keinen so großen Einfluß haben. Bei der C₅-Fraktion wurde nur eine 60%ige Polymerisation durchgeführt, da eine Erhöhung der Ausbeute ein Herabdrücken der Überladefähigkeitskurven nach sich zu ziehen schien. Bei der Wiederholung dieser Versuche zeigte sich dagegen kein Unterschied zwischen der 60 und 90%igen Polymerisation in der Überladefähigkeit. Es wird daher momentan noch an der Klärung dieser Frage gearbeitet. Die entstandenen Poly-Produkte wurden anschließend destilliert, und zwar das C₄-Produkt bis 165°, das C₅-Produkt von 50 - 168°. Diese Fraktionen wurden vollkommen hydriert und mit 0,005 Gew.% Stabisol (IG.-Inhibitor) versetzt. Sie wurden ohne Bleitetraäthylzusatz nach Berlin versandt und zwar als

R₄ : C₄ - Polymerisat,
R₅ : C₅ - Polymerisat,
R₄₊₅ : Mischung R₄ + R₅ (1:1).

R₄-Produkt: Das angewandte Gas hatte folgende Zusammensetzung:

Zusammensetzung:	Vol. %	Gew. %.
n-C ₄ H ₁₀ } i-C ₄ H ₁₀ }	9,1	9,7
1-C ₄ H ₈ } 2-C ₄ H ₈ }	51,9	51,6
1-C ₄ H ₈	39,0	38,7
	90,9	90,3 Ges.Olefine
	Ges. - Olefine	

Von den Gesamtbutylenen (90,9 %) waren demnach rund 43 % Iso-butylen.

Die Polymerisation wurde in der technischen Versuchsanlage (LT) bei 60 atü, 130 - 140°C und einer gewichtsmäßigen Belastung von 1:1 durchgeführt. Das Abgas zeigte folgendes Bild:

Durchschrift

000000

000400

	Vol. %	Gew. %
n-C ₄ H ₁₀ } i-C ₄ H ₁₀ }	55,7	58,1
C ₂ H ₄	1,4	0,7
1-C ₄ H ₈ } 2-C ₄ H ₈ }	41,5	40,5
N ₂	1,4	0,9

Dies bedeutet, daß die Polymerisation gasanalytisch sowohl volumen- als auch gewichtsmäßig 92 % betrug, wobei das Iso-butylen vollkommen aufgearbeitet wurde. Bei der Kalkulation des Versuches zeigt sich eine gute Übereinstimmung:

Einsatz: 750 l x 0,6 = 450 kg x 90,3 % = 406 kg Olefine
 Polybi: 495 l x 0,733 = 363 kg "

das heißt, daß 89,5 % der Olefine in Benzin umgewandelt wurden.

Nach der Feindestillation des Rohproduktes gehen 86 % bis 165° über, nach der Re-Rundestillation wurden 475 l Einsatz 405 l bis 165° siedend erhalten, das entspricht einer Destillationsausbeute von 85 %. Die Ausbeute an R₁ beträgt demnach, bezogen auf den Gesamteinsatz, 90,3 % Olefine mal 89,5 % Polymerisationsausbeute mal 85 % Destillationsausbeute = ca. 69 %.

Auf dem Beiblatt I ist die Destillationskurve des R₁-Poly-Rohproduktes wiedergegeben. Die Tabelle I zeigt die Zusammensetzung aller wichtigsten Eigenschaften des hydrierten, bis 165° geschnittenen Produktes.

R₁-Produkt: Die angewandte C₅-Fraktion hatte folgende Zusammensetzung:

	Vol. %	Gew. %
n- } C ₄ H ₁₀	1,1	1,0
i- } C ₄ H ₁₀	8,9	7,0
1- } C ₄ H ₈	2,6	2,0
2- } C ₄ H ₈	36,8	90,0
1-C ₅ H ₈ 89,3	Ges. Olefine	
1-C ₅ H ₁₀		
n-C ₅ H ₁₀		
n-C ₅ H ₁₂		9,6

Von dem Gesamtpenten sind demnach 47 % Isopentylene.

Die Polymerisation wurde bei 60 atü, 110°C und einer gewichtsmäßigen Belastung von 1:1,2 durchgeführt. Das erhaltene Roh-Polybenzin wurde ebenfalls einer Feindestillation unterworfen (Beiblatt I) und dabei das Tiefkondensat und die C₅-Fraktion gemeinsam analysiert. Aus der Feinanalyse geht hervor, daß 27 Vol. = 23,6 Gew. % Tiefkondensat und 27,6 Vol. % = 26,0 Gew. %

C₅-Fraktion in dem Rohprodukt enthalten sind. Dieses Gemisch sieht folgendermaßen aus:

	Vol. %	Gew. %
n- 1-) C ₄ H ₁₀	1,3	1,1
1- 2-) C ₄ H ₈	7,5	6,0
1-C ₄ H ₈	73,5 Restolefine	0,4
i-C ₅ H ₁₀		18,6
n-C ₅ H ₁₂		20,5
n-C ₅ H ₁₀		46,9
± C ₆	4,7	5,7

Rein volumenmäßig würde dies einer 67%igen C₅-Polymerisation entsprechend, während sie gewichtsmäßig nur 60 % beträgt, wie aus folgender Rechnung hervorgeht: Nach der Polymerisation sieder bis 51° = 23,6 Gew. % T.K. und 26 Gew. % C₅ = 49,6 %
Dieses Gemisch enthält 5,7 Gew. % C₆ = 2,8 %
Es gehen also bis 51° wirklich = 46,8 %
über, d.h., es müssen 53,2 Gew. % polymerisiert worden sein. Auf die Olefine gerechnet entspricht dies einer 60%igen Polymerisation. Da nach der Feindestillation 43,8 Gew. % von 51° - 165° sieden, ist die Destillationsausbeute 82%ig. Die Ausbeute an R₅ beträgt demnach, bezogen auf den Gesamteinsatz: Olefine 90 % mal 60 % Polymerisation mal 82 % Destillationsausbeute ca. 44 %.

Die Re-Run-Destillationsausbeute zeigt folgendes Bild:

Einsatz	960 l	(Vol. %)	670 kg	Gew. %
-50°	434	45,3	272 "	40,5
50 - 165°	375	39	285	42,5
über 165°	31	3,2	24,2	3,6
Verlust	120 l	12,5	88,8	13,2

Der nicht nachzuweisende Verlust müßte nach der Feinanalyse vor allem in der Fraktion bis 50° und über 165° zu suchen sein. Auf Beiblatt I ist die Siedekurve des C₅-Rohproduktes, auf Tabelle I die Eigenschaften des hydrierten und destillierten Produktes angegeben.

R₄₊₅-Produkt: Wie schon erwähnt, handelt es sich bei diesem Stoff um eine Mischung von R₄ und R₅ im Volumenverhältnis 1:1. Die physikalisch-chemischen Daten dieses Gemisches befinden sich auch auf Tabelle I.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, entsprechend die 3 Benzine vollkommen den geforderten Bedingungen. Durch die geringere Polymerisation der C₅-Fraktion kommt es zu einer starken Angleichung des R₅- an das R₄-Produkt sowohl in Bezug auf die Motor-Ölmenge als auch auf die Überladefähigkeit, deren Höhe auf Beiblatt II wiedergegeben ist.

Tabelle I.

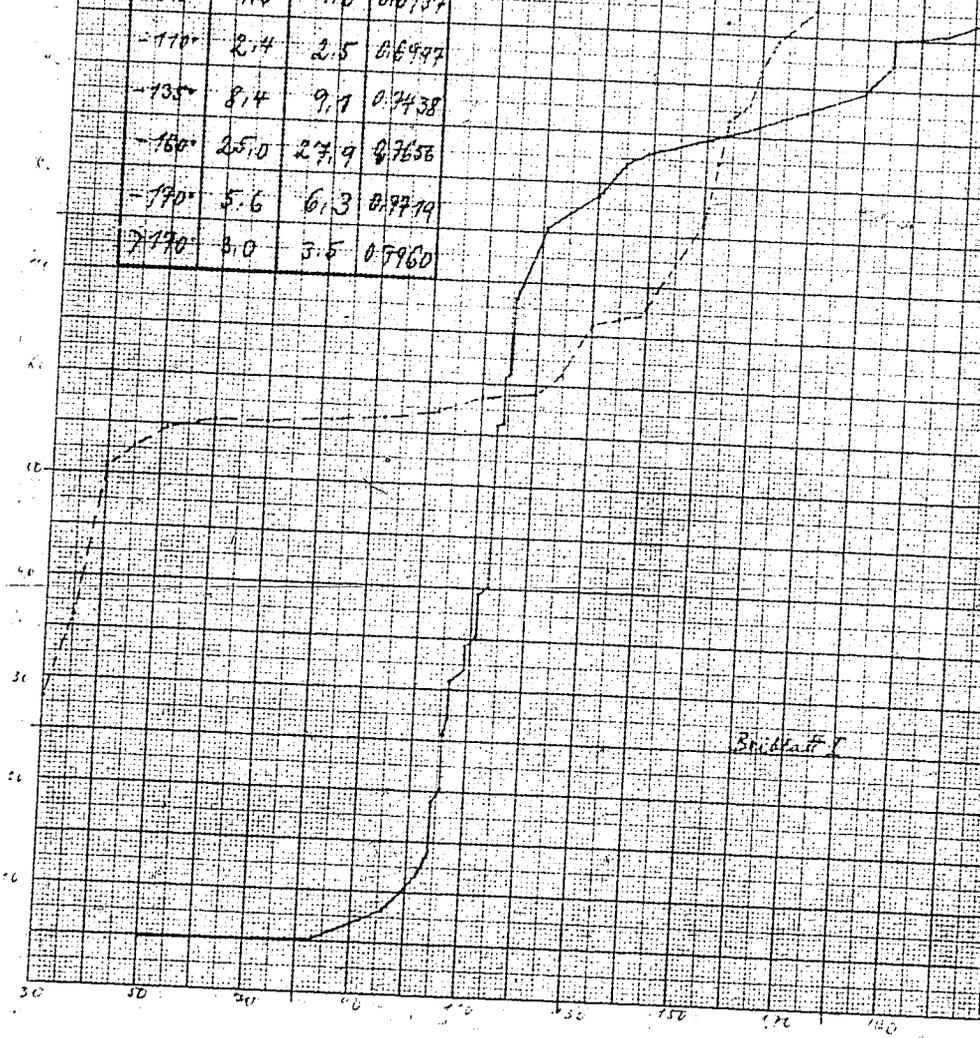
Eigenschaften:	R ₄	R ₅	R ₄₊₅
d ₂₀	0,7129	0,7059	0,7095
n _{D20}	1,4014	1,4018	1,4016
Reid-Druck	0,12	0,43	0,29
Jodzahl	0,0	0,0	0,0
N.Z.	0,0	0,0	0,0
Abblasetest	1,0 mg/100cm ³	0,8 mg/100cm ³	0,8
Bombentest (100°, 240 Min. Ind.)	1,0 "	1,0 "	1,0
Bombentest (100°, 240 Min. Ind.) + 1,2 Pb + Stabisol	5,8 "	7,2 "	6,0
Siedebeginn	76°	35°	60°
Sieende	173°	167°	169°
T° (10 %)	104°	49°	79°
(50 %)	114	129	120
(95 %)	150	156	154
% Verlust	2,0	5,5	4,0
% Destillat	97,0	93,5	95,0
% Rückstand	1,0	1,0	1,0
S.K.Z.	114,9	119	116,1
M.O.Z.	92,4	90,8	91,9
M.O.Z. + 1,2 Pb	103,7	100,5	102,8

Handwritten notes at the top of the grid, including "K... ..", "R... ..", and "R... ..".

Handwritten notes in the upper middle section of the grid, including "R... ..", "R... ..", and "R... ..".

000403

Start	End	Area	#20
TK	27	23.6	0.6800
-57°	27.6	26.0	0.6772
-82°	1.0	1.0	0.6937
-110°	2.4	2.5	0.6997
-135°	8.4	9.1	0.7438
-160°	25.0	27.9	0.7656
-170°	5.6	6.3	0.7779
-177°	0.0	3.5	0.7960



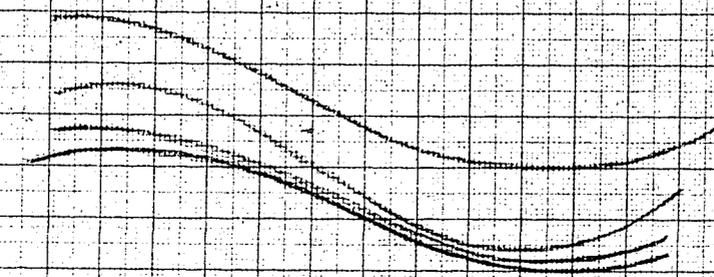
Bridgeway

Wentafeldskennlinien von R_1 , R_2 und $R_1 + R_2$ - Parallelstufe

mit $E_T = 100$

$\beta = 42$

000404



$E_T = 100$

R_1

$R_1 + R_2$

R_2

Beiblatt II

Wentafeldskennlinien

0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0

42/6/10

15. Juni 1942.

Niederschrift

000405

über die Besprechung am 13. Juni 1942.

Anwesend: Tramm
Kolling
Hoff
Stiebling
Wischermann

Betrifft: Kontaktherstellung.

- 1.) Kolling gibt Riesener an Hoff ab, dafür geht Becker II zur Mannschaft der LT-Anlage über. Die große Polymerisation in der LT-Anlage wird vorläufig unter Stützung der LT-Anlage, später restlos von der LT-Anlage gefahren, damit Koziol u. Engel für die Kontaktherstellung frei werden.
- 2.) Es wird beschlossen, die Hydrierung umzubauen, und zwar sollen anstelle der drei 50 mm Rohre zehn 25 mm Rohre eingebaut werden. Das Kontaktvolumen beträgt 12,5 l, bei 80 % Füllung bleiben 10 l, die bei 2,5-facher Belastung 25 l Benzin/Stunde zu erreichen gestatten, das sind 600 l/Tag. Kolling und Stiebling sollen prüfen, welche zusätzlichen Aggregate noch umgebaut werden müssen, um für Polymerisation und Hydrierung eine möglichst einfache Bedienung zu haben. Es wird sich im wesentlichen um Umstellung von einigen Pumpen und Meßgeräten handeln. Die Einzelheiten des Umbaus der Hydrierung wurden mit Hüsken besprochen.
- 3.) Für die Hydrierung sollen 2 - 3 Füllungen = 25 - 30 l Nickelkontakt, angefertigt werden. Bevor der Kontakt in Arbeit genommen wird, soll Wischermann feststellen, ob der Kontakt mit nur 15 % Nickel, statt wie bisher 30 % Nickel, wesentlich schlechter arbeitet. Die Herstellung des Nickelkontaktes soll Lehmbrink durchführen. Kolling wird ~~für diese Zwecke~~ die für die KC-Kontakte gebrauchten Nutschen für diese Zwecke mit einsetzen lassen. Ein Reduktionsrohr mit ca. 5 l Inhalt soll gebaut werden. Wischermann soll mit Hüsken die näheren Einzelheiten durcharbeiten und zur Genehmigung nochmals vorlegen.
- 4.) Auf Vorschlag von Stiebling soll der beabsichtigte Polymerisationsofen mit 80 mm Rohrdurchmesser unter Verwendung des bestehenden Polymerisationsaggregates für C₃-Polymerisation durch Einbau eines entsprechenden Rohres und durch Stilllegung der anderen Rohre erstellt werden.

000406

- 5.) Hoff weist darauf hin, daß er auch mit Hilfe von Riesener noch nicht mit der Kontaktfabrikation durchkommen wird, da das Einsetzen der Vortrocknungsschalen zu schwierig ist. Es soll eine Aufhängevorrichtung mit Flaschenzug im T.B. besprochen werden, die diese schwierige Handarbeit erleichtert.
- 6.) Lehmbrink soll vorläufig die Alkoholarbeiten einstellen und sich
 - a) mit der Herstellung des Nickelkontaktes,
 - b) aber auch mit der Herstellung von Polymerisationskontakt mit niederem Schüttgewicht befassen.

Ddr. an Anwesende
und Spiske.

000407

J.-Nr. 42/6/3.

Aktennotiz

Über die Besprechung mit
der Fa. Nerag, Hannover,

in Hannover am 19

Anwesend:

Nerag - Dr. Weller
 Dr. Staub
 Dr. Hundsörfer
 Dipl.-Ing. von Eynathen
 " " Meditsch
RCH - Dipl.-Ing. Spiske

Verfasser: Spiske

Durchdruck an:

Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts

Zeichen:

Datum:

Abt.HL-Spk/Mm.

10. Juni 1942.

Betrifft: Besuch bei der Firma Nerag - Mysburg wegen Behebung von Schwierigkeiten beim Anfahren der Poly-Anlage.

Vor Besichtigung der Anlage wurde das Problem der Polymerisation im allgemeinen durchgesprochen, da dieses Gebiet für die Firma Nerag vollkommenes Neuland ist. Es gab eine ganze Menge Fragen zu beantworten, z.B.

- 1.) Schädlichkeit von Wasser oder KOH von C₂-Fraktion, Kohlenoxyd, Sauerstoff und organisch gebundenem Schwefel im Treibgas für den Kontakt.
- 2.) Auswirkung von hohen Drucken, Durchsatzmengenänderung und Temperaturerhöhung in Bezug auf die Stärke der Polymerisation und Güte des anfallenden Poly-Benzins.
- 3.) Polymerisation in Versuchsöfen im Laboratorium.
- 4.) Beschaffenheit des Gases und deren Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit etc. - mehr.

Herr Dr. Weller gab anschließend eine kurze Schilderung über den Bau der Anlage. Der Plan zur Anlage stammt von dem technischen Zentralbüro der Firma UOP in London. Durch Hereinbrechen des Krieges wurde der Bau an Firma Still vergeben. Da der Bau zu langsam fortschritt, baute die Nerag selbst die Anlage zu Ende.

An Hand eines Gesamtschemas wurde dann die bisherige Fahrweise genau durchgesprochen und eine Erklärung für das sofortige Verstopfen der Rohre gegeben, das durch die falsche Fahrweise verursacht wurde.

Die Anlage hat nur 2 Reaktionstürme, die aus 3 Einzelrohren von 124 mm l.w. und 12000 mm Länge bestehen. Die Kontaktfüllung beträgt ca. 730 kg, Einsatz an Flüssiggas 1,3 - 2,8 cbm. Sie ist

modernerer Bauart als unsere eigene und die Krupp'sche Anlage, das ist aus dem einfachen Hochdruckverschluss (Key-Boiler-Stopfen) und der Kontaktauflage am Ende der Reaktionsrohre zu erkennen. Auch die Anordnung der Vorwärmer und deren Schaltung ist abgeändert. Das Gasol wird aus der Vorlage (1) mittels Hochdruckpumpe in einen Vorwärmer (2) gedrückt, der mit Frischdampf betrieben wird. Die Menge des Frischdampfes wird durch einen Regler, der mit der Trenntrommel (5) in Verbindung steht, eingestellt. Dann läuft das Gasol durch einen Wärmeaustauscher (3) zu dem eigentlichen Vorwärmer (4) (Überhitzer) und anschließend in den Reaktionsturm (7). Das Poly-Bi. geht über den Wärmeaustauscher zum Stabilisator.

Das Anfahren der Anlage ging bei der Nerag folgendermaßen vor sich:

Frischdampf wurde von unten in die Dampfmäntel der Reaktionsrohre eingeführt (das sich bildende Kondensat in der Trenntrommel wurde nicht gemessen). Anschließend wurde Kreislauf gefahren, wobei der Dampf am Boden der Reaktoren nicht abgeschaltet wurde und Frischdampf auf die Vorwärmer (2 u.4) gegeben wurde, bis die Temperatur im Wärmeaustauscher 140° ergab. Nun wurde der Frischdampf am Reaktor abgeschaltet und dieser geöffnet und das Gasol mit ca. 180° auf den Kontakt geschickt. Es trat auch über längere Perioden eine Abkühlung im Reaktionsrohr ein, da das Produkt mit ca. 175° aus dem Turm austrat, ein Zeichen, daß die Isolierung des Turmes und der Leitungen schlecht sein muß, da dann die abgeführte Wärme größer ist als die entstehende bei der Polymerisation. Dies hat sich bei der Besichtigung der Anlage auch bestätigt. Da die Abkühlung auf diese Weise beim Einsatz von frischem Produkt immer mehr zunahm, versuchte die Nerag folgenden Weg: Frischdampf wurde über den Vorwärmer und die Trenntrommel direkt oben in den Reaktor geschickt und das Kondensat wurde unten abgelassen. Damit mußte oben in der heißesten Zone, da keine genügende Wärmeabfuhr vorhanden war, eine Überpolymerisation stattfinden, was auch nach kurzer Zeit geschah, denn der Druck in der Pumpe zeigte einen schnellen Druckanstieg bis auf 95 atü, worauf der Reaktor abgesetzt wurde. Der ausgebaute Kontakt zeigte die typischen Eigenschaften der Überpolymerisation in der oberen Schicht: er war braun, stark zusammengebacken, mit Überpolymerisat verklebt. Stellenweise hatte er einen gelblichbraunen Belag, der noch nie festgestellt worden ist. Der zweite Turm wurde mit stark variierenden Durchsatzmengen bei denselben Bedingungen angefahren; da er nur eine geringe Umsetzung brachte, wurde das Kondensat abgelassen und nur mit Luftpolster gefahren. Es kam zu einem Temperaturansprung: Eintritt Reaktor $4 185^{\circ}$, Austritt 205° , doch mußte es aus demselben Grunde wie oben bald zu einer Verstopfung des Reaktors kommen, da hier erst recht Wärmestauungen auftreten mußten.

Da die Nerag nur Dampf von ca. 10 - 11 atü zur Verfügung hat und daher keine höhere Temperatur als 180 - 185° im Vorwärmer erhalten kann, sollte bei uns im Labor geprüft werden, ob

unser Kontakt bei dem Nerag-Gas überhaupt schon bei 180° anspringt und wie hoch die Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen ist.

Es wurde daher das Nerag-Gasol, das folgende Zusammensetzung hat,

CH ₄	= 0,6 Vol. %	C ₂ H ₄	= 1,4 Vol. %	nC ₅ H ₁₂	= 2,3 Vol. %
C ₂ H ₆	= 12,4 "	C ₃ H ₆	= 11,9 "		
C ₃ H ₈	= 37,6 "	i-C ₄ H ₁₀	= 8,1 "		
nC ₄ H ₁₀	= 9,6 "	2-C ₄ H ₁₀	= 3,7 "		
i-C ₄ H ₁₀	= 6,3 "	1-C ₅ H ₁₂	= 4,3 "		
		1-C ₅ H ₁₀	= 0,3 "		
		n-C ₅ H ₁₀	= 1,5 "		

bei uns in den Versuchsöfen mit Wassermantel bei 140°, 170° und bei 200°, 60 atü und einer Belastung von 1:1 eingesetzt. Es wurde keine einmaligen Durchgang eine ca. 20, 40 und 80%ige Polymerisation erreicht.

Demnach dürfte die Vermutung berechtigt sein, daß

000000

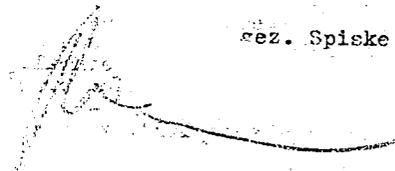
000410

Werkstoffprüfung
Abteilung

- 1.) die Anlage wegen der schlechten Isolierung auf der langen Strecke (12 m Reaktionsrohr) nach vorschriftsmäßigem Anfahren mit Wasserkreislauf nicht auf Temperatur gebracht werden konnte und daß
- 2.) bei der Fahrweise der Nerag ohne Wasserkreislauf eine Überpolymerisation in der oberen Schicht des Reaktors eintreten mußte, der zur Verstopfung der Rohre führte.

Die Nerag wurde gebeten, die Isolierung - besonders der Flanschen und Kniestücke, sowie der heißen Stellen an der Isolierung des Reaktors - zu verbessern. Es wurde ihr versprochen, daß beim neuen Anfahren der Anlage unser Sachbearbeiter anwesend sein wird.

gez. Spiske



000000

100000 1.42/6/2

000412

Aktennotiz

Über die Besprechung mit

Fa. Krupp

in Wanne-Eickel am 29. 30. 1942

Anwesend:

- Krupp - Dr. Rauchenberger
- RCH - Dipl.-Ing. Spiske

Verfasser: Spiske

Durchdruck an:

- Martin
- Hagemann
- Tramm

Albert

Zeichen: Datum:

Abt.HL-Spk/Mm. 9.6.1942.

Betrifft: Besuch bei der Firma Krupp Wanne-Eickel wegen Behebung von Schwierigkeiten beim Anfahren der Poly-Anlage mit unserem Kontakt

Es wurde mit Herrn Dr. Rauchenberger, der die Poly-Anlage leitet, verhandelt.

Die Anlage bei Krupp ist nach den Plänen der UOPC von Fa. Dr. Otto Bochum, gebaut worden. Sie besteht aus 3 Reaktoren mit 7 Reaktionsrohren 110 mm l.W. und 6000 mm Länge. Ein Reaktor faßt ca. 350 kg Kontakt. Die Konstruktion des Reaktors ist die gleiche wie bei unserer Anlage. Es werden immer 2 Reaktoren hintereinander gefahren. Das Flüssiggasol (ca. 3 m³/h) wird mittel Hochdruckpumpe in einen Wärmeaustauscher gedrückt und läuft von da in den eigentlichen Vorwärmer, der aus 4 Elementen besteht., die verschieden geschaltet werden können. Aus dem Vorwärmer tritt das Gasol in den Reaktor und fließt anschließend mit dem gebildeten Poly-Benzin durch den Wärmeaustauscher dem Stabilisator zu. Das Anfahren der Anlage geschieht bei Krupp folgendermaßen:

- 1.) Anwärmen der Reaktoren.
Frischdampf (ca. 18 atü) wird unten in den Boden der Reaktoren eingeführt. Das Kondensat steigt langsam in die Trenntrommel. Nach ca. 12 Stunden ist dieser Prozeß beendet, es braucht dabei kein Wasser aus der Trenntrommel abgelassen werden.
- 2.) Kreislauf.
Bei abgeschlossenem Reaktor wird Gasol (1,5 cbm/h) über den Wärmeaustauscher und den Vorwärmer in einer Umleitung durch den Wärmeaustauscher zum Stabilisator geführt. Dabei wird der Dampf am Boden der Reaktoren abgeschaltet und Frischdampf bei geöffnetem Wasserkreislauf oben auf den Vorwärmer gegeben. Das Produkt wird bei ca. 40 atü so lange im Kreislauf

geraunen, bis der Wärmeaustauscher ca. 140° hat. Dann folgt

3.) die eigentliche Reaktion.

Das Gasol wird auf die Reaktoren geschickt, sonst bleibt die Schaltung vollkommen unverändert. Es kommt bei einer Eintrittstemperatur von 180° nach ca. $\frac{1}{2}$ Std. bereits zu einer Temperatursteigerung; am Austritt des Reaktors wird bereits $195 - 198^{\circ}\text{C}$ gemessen. Mit Frischdampf wird so lange gefahren, bis die Temperatur des austretenden Produktes höher liegt als die Temperatur des Frischdampfes. Dann wird auf Eigendampf umgeschaltet. Dabei bleibt das Element 1 des Vorwärmers immer auf Frischdampf geschaltet, während die anderen 3 auf Eigendampf laufen. Der Druck wird entsprechend der Temperaturerhöhung im Reaktor langsam gesteigert. Der Wärmeaustauscher bekommt eine Temperatur von 160° , gleichzeitig steigert sich die Temperatur im Vorwärmer auf ca. 210° . Es wird mit einer Temperatur von $225 - 235^{\circ}$ im Reaktor bei ca. 65 atü gearbeitet. Eine By-Pass-Regulierung, die von der Trenntrommel aus gesteuert wird, ermöglicht dem ankommenden Gasol bei erreichter Reaktionstemperatur den sofortigen Eintritt in den Vorwärmer. Eine beigelegte Skizze gibt das Fluß-Schema der Anlage wieder.

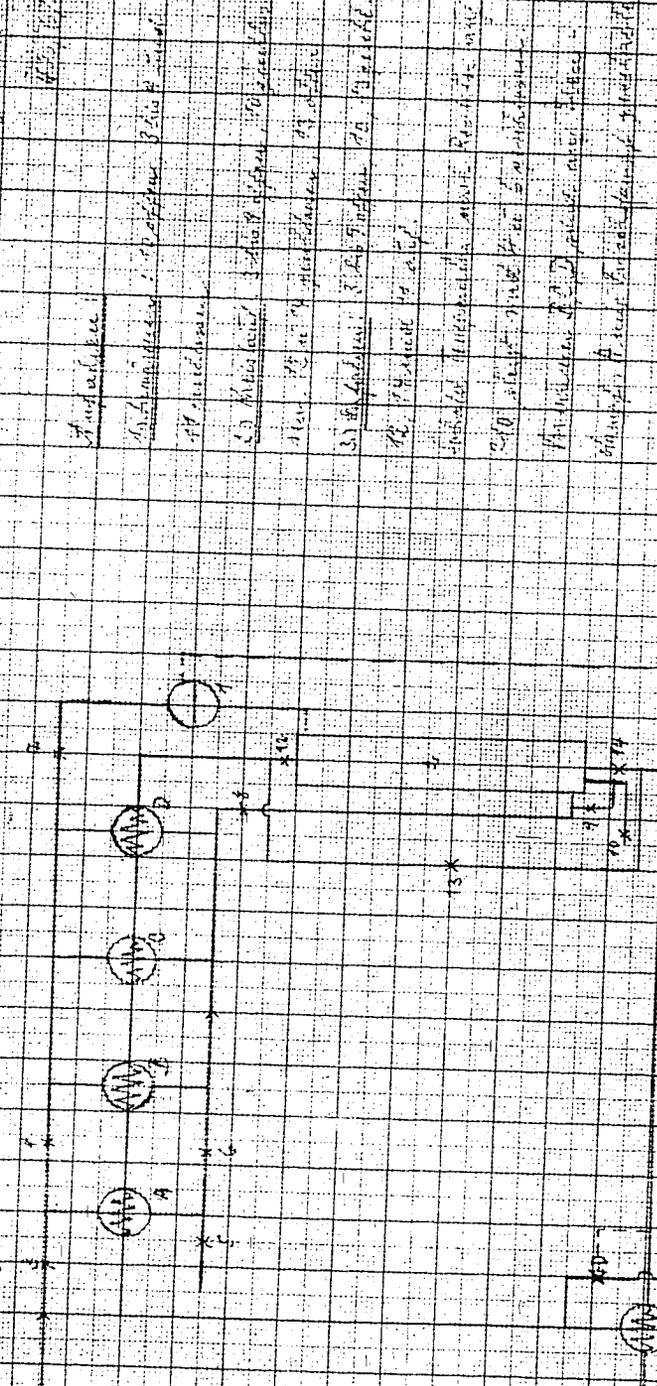
Herr Dr. Rauchenberger hatte einen Reaktionsturm mit unserem Kontakt gefüllt. Er fuhr diesen in der 2. Stufe, während in der ersten noch ein amerikanischer Kontakt war, der ca. 300 kg Poly-Bl. pro kg Kontakt gegeben hat. Die Anlage war lief ca. 12 Std. normal, mußte durch eine Betriebsstörung abgesetzt werden, wurde dann wieder angefahren und zeigte im Anfang keinerlei Veränderung, bis nach ca. 10 Stunden ein plötzlicher Anstieg in der Druckpumpe einen starken Widerstand anzeigte. Der Reaktor 2 mit unserem Kontakt wurde abgeschaltet, der Druckverlauf war wieder normal. Es mußte sich also um eine Verstopfung im 2. Reaktor handeln. Beim Aushauen zeigte sich, daß der Kontakt sehr weich war. Er machte rein äußerlich den Eindruck, als ob er Wasser bekommen hätte. Es stellte sich nachträglich heraus, daß er ca. 2 - 3 Monate vor dem Anfahren bereits in den Reaktor eingefüllt worden war. Eine H_2O -Bestimmung in unserem Laboratorium ergab einen H_2O -Gehalt von ca. 4 % beim ausgebauten Kontakt, während der frische Kontakt kaum 0,5 % enthielt. Es lag die Annahme nahe, daß er durch die Feuchtigkeit beim monatelangen Stehen weich wurde. Daraufhin wurde der Reaktor 2 frisch gefüllt und wieder angefahren. Er ergab nach 5 Tagen Laufzeit keine Verstopfung, trotzdem einmal absichtlich der Reaktionsverlauf unterbrochen und die Anlage abgestellt worden war. Es konnte nur eine 80%ige Umsetzung erzielt werden, trotzdem eine Temperatur von 225° erreicht worden war. Nach 5 Tagen Laufzeit waren die Vorlagen leer und es trat nun eine längere Unterbrechung ein. Doch auch beim nächsten Anfahren verlief der Prozeß ganz normal. Die Temperatur im 1. Reaktor war nach ca. 20 Minuten von 180° auf 198° , im 2. auf 196° gestiegen und stieg langsam weiter.

Doch soll das Ansteigen der Temperatur jetzt langsamer vor sich gehen, nach Aussagen von Herrn Dr. Rauchenberger, als beim Original-Ipatieff-Kontakt. Es konnte auch bei dieser Fahrperiode bis jetzt noch keine 90%ige Umsetzung erzielt werden. Herr Dr. Tramm macht auf die Gefahr aufmerksam, die durch die Umgehungsleitung für den Reaktor bei nicht vollkommen schließenden Ventilen vorhanden ist, da dann Produkt ohne daß es durch den Reaktor fließt, in die Leitung zum Stabilisator treten könnte und damit eine Umsatzniedrigung nach sich ziehen müßte. Es werden jetzt im Laboratorium im Versuchsofen mit unserem Kontakt bei einem gering olefinischen Produkt ($C_3 + C_4$) die Umsetzungen bei verschiedenen Temperaturen 140 - 240° und verschiedenen Belastungen festgestellt.

1. Einleitung
 2. Aufbau
 3. Messung
 4. Ergebnisse
 5. Diskussion
 6. Schluss

1. Einleitung
 2. Aufbau
 3. Messung
 4. Ergebnisse
 5. Diskussion
 6. Schluss

1. Einleitung
 2. Aufbau
 3. Messung
 4. Ergebnisse
 5. Diskussion
 6. Schluss



000415