

27. September 1940.

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann ✓
Direktor Alberts
Dr. Schuff
Dipl.-Ing. Drehschmidt
" " von Asboth

000007
008191

Sekretariat Hg.	
Eingang:	9. 10. 1940
Lfd. Nr.:	843
Beantw.:	/

Betrifft: Vergleich eines Polymerisation-Dauerversuches mit Original-Isotief-Kontakt und unserem selbsthergestellten H_3PO_4 -Kontakt.

In einer vorhergehenden Arbeit vom 15.3.1940, die einen Vergleich zwischen den beiden Kontakten im allgemeinen und den entstandenen Polymerisationsprodukten brachte, wurde die Planung dieser Dauerversuche erwähnt. Für das Gelingen der Versuche wurden folgende Bedingungen gestellt. Die Durchführung muß

- 1.) ohne Unterbrechung,
- 2.) bei gleicher Temperatur und gleichem Druck,
- 3.) bei gleicher Belastung und
- 4.) bei gleichem Olefingehalt der Gasele
geschehen.

Nur der Punkt 1) konnte nicht eingehalten werden, da während der Versuchsperiode 42 Unterbrechungen durch Fliegeralarm eintraten. Die Versuche sind daher nicht im Stande, ein abschließendes Urteil über die wahre Haltbarkeit des Kontaktes beim störungsfreien Verlauf zu geben, aber sie haben die bis jetzt durchgeführten Dauerversuche an Zeit und Leistung übertroffen und neue Erkenntnisse gebracht und sollen daher hier festgehalten werden.

Apparatur:

Zur Durchführung dieser Vergleichsversuche wurde auf Grund der gesammelten Erfahrungen ein neuer Reaktionsofen in doppelter Ausführung gebaut, der sich von den früheren Öfen vor allem in der Art der Beheizung wesentlich unterscheidet. Sie geschieht nicht mehr durch direkte elektrische Bewicklung des Reaktionsofens, sondern durch einen Dampfmantel, der das Reaktionsrohr ganz umgibt und die elektrische Wicklung trägt. Die Temperaturregulierung erfolgt mit Hilfe eines Kontaktmanometers über ein Relais durch Drucksteuerung. Zur Kontrolle des Kontaktmanometers trägt der Dampfmantel noch ein Feinmanometer und ein Sicherheitsventil. Die Beheizung und Temperaturregulierung des Vorwärmers ist ebenso druckgesteuert. Sonst ist die Apparatur nicht geändert worden. Das Gasol fließt aus einer Hochdruckflasche durch einen Vorwärmer dem Reaktor (Hochdruckrohr 20 mm l.W. ϕ , 1600 mm lang) zu, der mit Kontakt gefüllt ist. Am Ausgang des Ofens sitzt vor dem Entspannungsventil ein Manometer zur Messung des Reaktionsdruckes. Die Entspannung erfolgt durch einen Kühler in die Vorlage, der ein Gasmesser folgt.

Durchführung der Versuche:

Ofen I war mit 280 g Original-Ipatief-Kontakt, Ofen II mit 272 g eigenen Kontakt gefüllt. Während des ganzen Versuches wurde in beiden Öfen ein Reaktionsdruck von 60 atü gehalten. Der Druck im Dampfmantel betrug dauernd 16 at, entspricht einer Temperatur von 198°C. Die Kontaktaktivität sank nicht merkbar ab, so daß eine Temperatursteigerung unnötig war. Die Polymerisation war bis zu 1000 Stunden fast immer die gleiche (durchschnittlich 90%ig); beide Öfen kamen dann durch Verstopfungen zum Erliegen. Die Belastung betrug im Anfang 1 kg Gasol auf 1 kg Kontakt je Stunde, sie wurde nach ca. 500 Stunden auf 2 kg Gasol je kg Kontakt erhöht und nach ca. 700 Stunden wieder auf 1,5 kg je kg Gasol gesenkt. Der Olefingehalt der Gasole schwankte zwischen 22 - 37 Vol.%. Die Polymerisation betrug in beiden Öfen durchschnittlich 90%.

000000

Die 42 Unterbrechungen durch Fliegeralarm dauerten ^{je} 2 - 5 Stunden, wobei die Gasol- und Temperaturszuführung abgestellt und die Öfen nur entspannt wurden. Es wurde in diesen 42 Fällen nicht mit Gasol nachgespült. Wegen schlechten Materials an den Kontaktmanometern kam es außerdem noch bei dem Ofen I zu 17, beim Ofen II zu 22 Unterbrechungen technischer Art. Während der ganzen Reaktionsperiode hat daher Ofen I 59, Ofen II 64 Unterbrechungen gehabt, wobei es einmal wegen des Versagens eines Ecco-Reglers bei unserem Kontakt zu größeren Überhitzungen kam.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammenstellung der Daten von beiden Versuchen wieder:

Tabelle I	Orig. Ipatief-Kontakt	Eigener Kontakt
Ofen	20 mm l.W.ϕ, 1600 mm l	20 mm l.W.ϕ, 1600 mm l
Füllung	280 g Kont. (2 - 3 mm)	272 g Kont. (2-3 mm)
Bedingungen	200°, 60 atü, 3 versch. Belast. 1:1, 1:2, 1:1,5	wie b. Orig. Ipat. Kont
Olefingehalt	23 - 37 Vol.-%	22 - 36 Vol.-%
Unterbrechungen	59	64
Vers.-Dauer	1015 Stunden	1016 Stunden
Durchsatz pro kg Kontakt	1230 kg Gasol	1250 kg Gasol
Flüssigprodukt pro kg Kontakt	554 l = 388 kg Poly-Bi	530 l = 372 kg Poly-Bi
Polymerisation	ϕ 90%ig	ϕ 90%ig

Der Kontakt hatte nach dieser Zeit nicht an Aktivität abgenommen. Fast nach derselben Zeit - die Stundenleistungen der beiden Öfen lagen durch die verschieden langen Unterbrechungen ca. 60 Stunden auseinander - zeigten die beiden Öfen wieder im unteren Teil des Rohres Verstopfungen, die zum Stillstand zwangen, da der Druck und Durchsatz nicht mehr konstant gehalten werden konnten.

Zusammenfassung:

Der Vergleichsversuch zeigte:

- 1.) daß eine möglichst gleichmäßige Wärmeruführung sehr wesentlich ist. Während wir bei den alten elektrisch gewickelten Öfen nach 300 - 400 Stunden schon Verstopfungen durch Überpolymerisation im unteren Teil des Ofens erhielten, liefen bei gleichmäßiger - milder - Wärmeübertragung durch den Wasserdampfmantel die Öfen über 1000 Stunden. Bei direkter elektrischer Bewicklung ist die Gefahr einer lokalen Überhitzung und damit auch die Voraussetzung für eine Überpolymerisation an dieser Stelle zu groß. Dies wird bei der neuen Heizung unmöglich gemacht. Ob das Auftreten von den Verstopfungen nach 1000 Stunden Reaktionszeit durch die vielen Unterbrechungen - besonders unangenehm bei Fliegeralarm, weil der Kontakt da nicht nachgespült wurde und benzingetränkt noch lange auf hohen Temperaturen verblieb - verursacht worden war oder auch ohne diese Unterbrechungen schon eingetreten wäre, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Doch besteht die große Wahrscheinlichkeit, daß all die Stillstände geschadet haben und deshalb die garantierte Leistung (1 kg Kontakt = 700 l Poly-Bi) nicht erreicht worden ist, sondern nur ca. 75 % davon.
- 2.) Daß die Öfen eine hohe Zahl von Stillständen vertragen, wenn Temperatur, Belastung etc. sonst konstant gehalten werden.
- 3.) Daß die Temperaturmessungen bei den alten Öfen zu hoch waren.
- 4.) Daß es wichtig ist, durch konstante Bedingungen wie Beaufschlagung, Olefingehalt, Wärmeruf^{und}fuhr, Druck den Ofen in ein Gleichgewicht zu bringen.
- 5.) Daß kein Unterschied zwischen den beiden Kontakten in Bezug auf:

- a) Stärke der Durchpolymerisation,
 - b) Größe der Flüssigproduktausbeute pro kg Kontakt und
 - c) Versuchsdauer
- besteht.

Peter Spiske