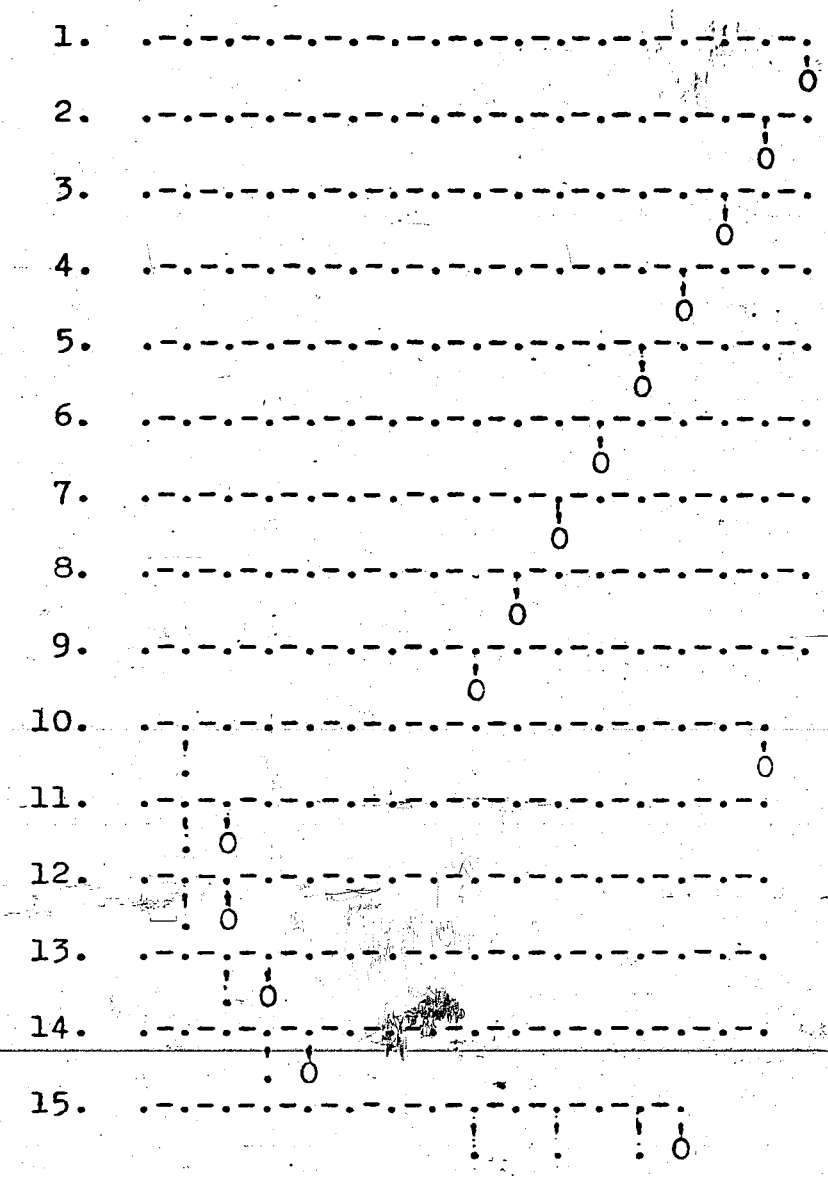
$C_{18}H_{36}O_2$



16. $C_{18}H_{36}O_2$ Isostearinsäure

17. $C_{18}H_{36}O_2$ Sphingostearinsäure

18. $C_{18}H_{36}O_2$ Lanostearinsäure

19. $C_{18}H_{36}O_2$ Neurostearinsäure

20. $C_{18}H_{36}O_2$ Melissinsäure

21. $C_{18}H_{26}O_2$ Jecorinsäure

22. $C_{18}H_{36}O_2$ aus Gehirn

HEPTADECAN-CARBONSÄURE(1)

F.P. 69,2° [1]
69,4-69,5° [2]
69,320° [3]
70,5° [4]
71-71,5° [5]
71,5-72° [6]

K.P. 359°-383° [8]
291°/100mm [9]
232°/15mm [9]
238°/17mm [11]
158-160°/0,25mm [12]

D 20° : 0,9408 [13]
D_4 79,2° : 0,8454 [14]
D_4 79,6° : 0,8428 [15]
D_4 80° : 0,8386 [16]
D_4 105,8° : 0,8250 [15]
D_4 75° : 0,8436 [27]
D_4 70° : 0,849 [17]
D_4 90° : 0,835 [17]

n_α 79,6° : 1,42924 [15]
n_β 79,6° : 1,43664 [15]
n_α 105,8° : 1,41940 [15]
n_β 105,8° : 1,42663 [15]
n_D 71° : 1,4325 [11]
n_D 80° : 1,43003 [16]
n_D 60° : 1,4374 [18]
n_D 70° : 1,4335 [18]
n_D 80° : 1,4296 [18]

Methylester
F.P. 38° [19]
38° [20]
39,7-40° [6]
K.P. 214-215° [20]
442-443°/747 [21]

Nitril
F.P. 41° [14]
K.P. 274,5°/100mm [14]
214°/13mm [22] -D45° : 0,8149 [14]
128°/0mm [22] -D99,2° : 0,7790 [14]
D_4 41° flüssig : 0,8178 [14]

Aethylester
F.P. 33,7° [1]
33,5° [28]
32,9° [24]
K.P. 224° [25]
199-201°/10mm [28]
139°/0mm (25mm Steighöhe) [10]
154°/0mm (65mm Steighöhe) [10]
213°-215°/15mm [26]
F.P. 34,7-35° [6]

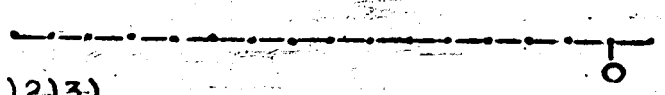
Amid
F.P. 108,5°-109° [14]
K.P. 250-251/12mm (zers.) [23]
168-169/0mm [22]

Sonstiges: Mol.Verbr.Wärme 2711,8 Cal [7]

1) Heintz J.pr. 66, 23
2) Schiff A. 223, 264
3) De Visser R. 17, 184
4) Partheil Ar. 241, 552
5) Saizew C. ~~) / (~~ 17, 425
6) Wagner C 1914$_2$, 1458
7) Stohmann J.pr. 49, 107
8) Carnelly B. 12, 1360
9) Krafft B. 16, 1722
10) Krafft B. 36, 4340
11) Partheil Ar. 241, 551
12) E. Fischer B. 35, 2162
13) Hess C. 1906$_1$, 213
14) Krafft B. 15, 1724
15) Eijkman R. 12, 165
16) Scheij R. 18, 188
17) Dunstan Soc. 107, 668
18) Pascal Bl. 15, 398
19) Hanhart C.r. 47, 230
20) Haller C.r. 143, 805
21) H. Meyer M. 31, 1236
22) Krafft B. 29, 1324
23) Eitner B. 26, 2840
24) Pebal A. 91, 154
25) Duffy A. 88, 292
26) Oskerko C. 1914, 1264
27) Waentig Ph.ch. 93, 553
28) Holzmann Ar. 236, 440

00002981

HEPTADECAN-CARBONSAURE(2)

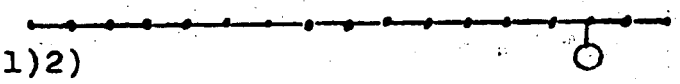


aus: Malonestersynthese [1)2)3)]

F.P. 34-35° 1) 51-51,5° 2) 49-49,5° 3)	K.P. 179-183°/5 mm 1) 180°/2 mm 3)

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261
2) Grignard, Morgan C 1927$_2$, 1464
3) Asano B. 68, 991

HEPTADECAN-CARBONSÄURE(3)



aus: Malonestersynthese [1)2)]

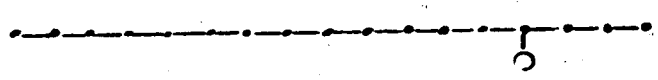
F.P. 23°-24° [1)] 37,5-38° [3)]	K.P. 167-170°/2,5 mm [1)] 215-220°/10 mm [2)]
$D_4^{25°}$: 0,8767 [1)]	$n_D^{25°}$: 1,4531 [1)]
Methylester K.P. 164-168°/2 mm [3)]	
Aethylester 198-203°/12 mm [2)]	Amid F.P. 111-112° [2)]

Sonstiges: Verb. m. Desoxycholsäure [4)]

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261
2) Brunner M. 66, 438
3) Chargaff B.65, 745
4) Chargaff C 1935$_1$, 2024

HEPTADECAN-CARBONSÄURE(4)

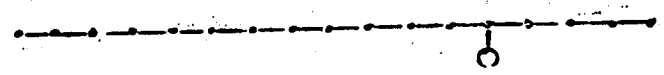
aus: Malonestersynthese [1]



F.P. 31-32° [1]	K.P. 179-183°/5 mm

1) Stanley J.am-Chem.Soc. 51, 1261

HEXTADECAN-CARBONSÄURE(5)

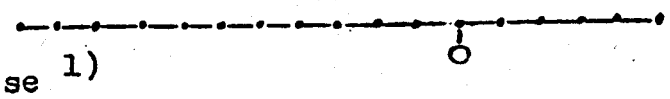


aus: Malonestersynthese[1)]

F.P. 23°-24° [1)]	K.P. 180-184°/4 mm [1)] 214-219°/10 mm [2)]
$D_4^{25°}$: 0,8743 [1)]	$n_D^{25°}$: 1,4528 [1)]
Äthylester K.P. 189-192°/10 mm [2)]	Amid F.P. 109-110° [2)]

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261
2) Brunner M. 66, 438

HEPTADECEN-CARBONSÄURE(6)



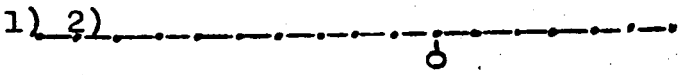
aus: Malonestersynthese [1]

	K.P. 180-185°/4 mm [1]
$D_4^{25°}$: 0,8829	$n_D^{25°}$: 1,4519

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261.

HEPTADECAN-CARBONSÄURE(7)

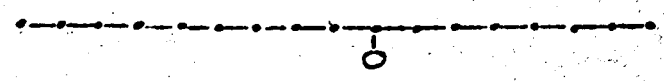
aus: Malonestersynthese [1] [2]



	K.P. 182-184°/5 mm [1] 218-222°/13 mm [2]
$D_4^{25°}$: 0,8741 [1]	$n_D^{25°}$: 1,4527 [1]
Aethylester K.P. 195-198°/12 mm [2]	Amid F.P. 110-111° [2]

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261
2) Brunner M. 66, 438

HEPTADECAN-CARBONSÄURE(8)



aus: Malonestersynthese [1]

	K.P. 180-183°/5 mm
$D_4^{25°}$: 0,8747	$n_D^{25°}$: 1,4528

Sonstiges: bakterizide Wirkung [2]

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261
2) Abbot.Lab. (Adams) A.P. 1917681.

HEPTADECAN-CARBONSÄURE(9)

aus: Malonestersynthese [1)4)5)]

F.P. 35-36° [1)] 38,5 [2)] 39° [3)]	K.P. 183-185°/5 mm [1)] 270-275°/100 mm [2)] 212-218°/13 mm [4)]
Aethylester K.P. 275-280°/100 mm [2)] 195-197°/12 mm [4)]	Amid F.P. 122,5-123,5° [4)]

Sonstiges: bakterizide Wirkung

1) Stanley J.Am.Chem.Soc. 51,1261
2) Guthzeit A. 204,11
3) Conrad A. 204, 165
4) Brunner M. 66, 438
5) Abbott. Lab. (Adams) A.P. 1917681.

00002989

METHYL(16)- hexadecan -CARBONSÄURE(1)

aus: Isooctylmagnesium-bromid + Sebacylchlorid[1)]

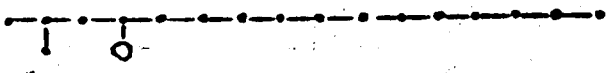
F.P. 67,6-68,2° 1)	

1) Fordyce J.am.Chem.Soc. 55, 3368

00002990

METHYL(15)-HEXADECAN-CARBONSÄURE(13)

aus: Malonestersynthese 1)



F.P. 26-27°	K.P.175-180°/4 mm

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51,1261

00002991

METHYL(15)-HEXADECAN-CARBONSÄURE(14)

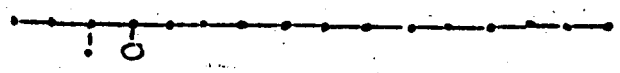
10

aus: Malonestersynthese [1]

F.P. 58-59° [1]	K.P. 178-182°/5 mm [1]

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51, 1261.

METHYL(14)-HEXADECAN-CARBONSÄURE(13)



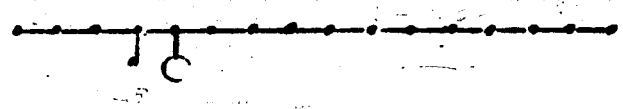
aus: Malonestersynthese [1]

F.P. 38-39° [1]	K.P. 178-183°/6 mm [1]

1) Stanley J.am.Chem.Soc. 51,1261

00002993

METHYL(13)-HEXADECAN-CARBONSÄURE(12)



F.P. 37-38° 1)	K.P. 175-178°/5 mm

1) Stanley J.am.ChemSoc. 51, 1261

TRIMETHYL(2,4,6)-TETRADECAN-CARBONSÄURE(1)

aus: Methyl(β,γ-dimethyl-dodecyl-keton[1])

	K.P.209-210°/10 mm [1]
Äthylester K.P. 189°/10 mm	

Sonstiges: Viskos. Messungen [2]

1) Rupe C $\underline{1932}_2$, 1429
2) Staudinger C $\underline{1934}_1$, 1027

$C_{18}H_{36}O_2$ λ - ISOSTEARINSÄURE

aus: Lichesterinsäure + H.J. 1)
" " 2)

F.P. 49,5-50,5° 1) E = 38 -37° 1) 48-49° 2)	K.P. ~200° 1) ~170°/1 mm 2)
Aethylester gelbliche Flüssigkeit	Amid F.P. 104-104,5° 2) Anilid F.P. 86-86,5° 2)

Sonstiges: ist identisch mit Heptadecan-Carbonsäure (2) 2)

1) Böhme Ar. 241, 14
2) Asano B. 68, 991

$C_{18}H_{36}O_2$ SPHINGOSTEARINSÄURE

aus: Gehirn Thudichum die chem.Konst. des Gehirns des Menschen und der Tiere [1]

F.P. 57° [1]
51-52° [2]

1) Thudichum die chem.Konst.des Gehirns des Menschen und der Tiere Tübingen [1901] S. 171
2) Grey Biochem. J. 7, 155

LANOSTERINSÄURE $C_{18}H_{36}O_2$

aus: Wollfett [1]

F.P. 54,5-56,0° [1]	
	Amid F.P.89,0-91,0° [1]

Sonstiges: Mischprobe mit Stearinsäure F.P. 39,5-41,5°
Mischprobe d. Amide F.P. 82-82,5°.

1) Kuwata C 1937$_1$, 4577

00002938

$C_{18}H_{36}O_2$ (NEUROSTEARINSÄURE)

aus: Ihrenosin [1]

F.I. 84° [1]

Methylester
Kristalle

Sonstiges: Ist vielleicht identisch mit Cerebrininsäure [2]

1) Thudichum J.pr. 25, 25
2) Bethe A.Path. 48, 80

$C_{18}H_{36}O_2$ MELISSINSÄURE

aus: Mentha piperita [1]

F.P 100-101° [1]

1) Braun C $\underline{1930}_2$, 1999

$C_{18}H_{36}O_2$ (Jecorinsäure)

aus: Sardinentran [1]

Sonstiges: Hexabromderivat

1) Fahrion C 1917$_1$, 925

HCC00000

$C_{18}H_{36}O_2$

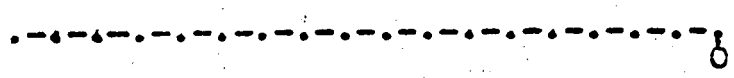
aus: Gehirn [1)]

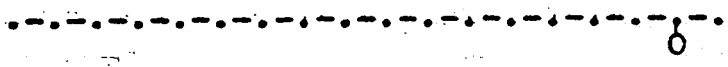
F.P. 66°

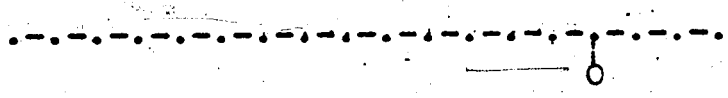
1) Bethe A.Pth. 48, 73

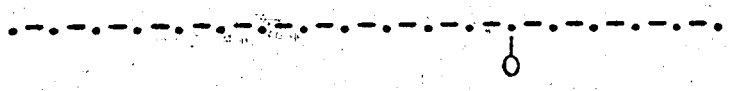
00003002

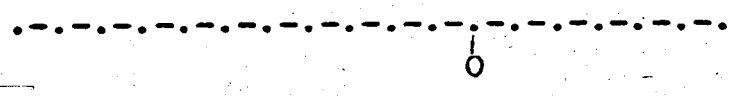
$C_{19}H_{38}O_2$.

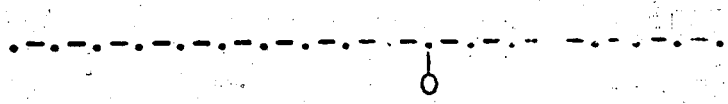
1.) 

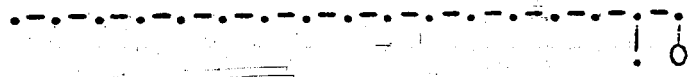
2.) 

3.) 

4.) 

5.) 

6.) 

7.) 

8.) $C_{19}H_{38}O_2$ (Turbekulostearinsäure)

OKTADEKAN-CARBONSÄURE(1)

aus: Oktadecylcyanid [1]
" Oktadecylbromid [2]
" Oktadecylalkohol [4]

F.P. 66,5° [1] 69°-70° [3] 68-68,5° [4]	K.P. 297-298°/100 mm [1]
Methylester F.P. 39,5-40,5° [3]	
Aethylester F.P. 37-38° [3] K.P. 166-168°/0,27 mm [3]	

1) Schweizer Ar. 222, 770
2) Oserko C 1914₂, 1264
3) Levene J.biol.Ch. 59, 905
4) Woolley J.am.Chem.Soc. 57, 1078.

OKTADEKAN- CARBONSÄURE (2)

Aus: α -Br.-Stearinsäure + CH_3 Mg J.[1]

F.P. 58° [1]

1) Morgan C 1927 2, 1464

aus: Malonestersynthese [1]

OKTADEKAN-CARBONSÄURE(4)

F.P. 35-37° [1]	K.P. 182-185°/0,5-1,5 mm [1]

1) Greer, Adams J.am.Chem.Soc. 52, 2540.

OKTADEKAN-CARBONSÄURE(6)

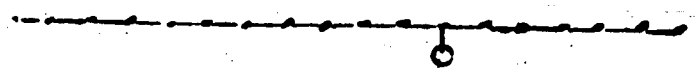
aus: Malonestersynthese [1]

	K.P. 184-188°/0,5-1,5 mm [1]
$D_4^{20°}$: 0,8752 [1]	$n_D^{20°}$: 1,4508 [1]

1) Greer Adams J.am.Chem.Soc.52, 2540

OKTADEKAN-CARBONSÄURE(7)

1)

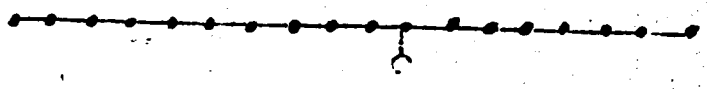


Sonstiges: bakterizide Wirkung d. Ester

1) Abbot Laboratories (Adams) A.P.1917681

OKTADEKAN-CARBONSÄURE(8)

aus: Malonestersynthese [1]



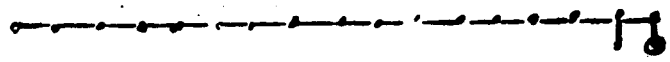
F.P. 31,5-33,5° [1]	K.P. 180-184°/0,5-1,5 mm [1]

Sonstiges: bakterizide Wirkung [2]

1) Greer, Adams J.am.Chem.Soc. 52,2540
2) Abbott Lab.(Adams) A.P. 1917 681.

METHYL(2)-HEPTADECAN-CARBONSÄURE(1)

aus: Heptadecyl -2-Malonsäure [1]



F.P. 48,5-49° [1]

Methylester

K.P. 148-149°/0,4 mm [1]

$n_D^{17°}$: 1,4458 [1]

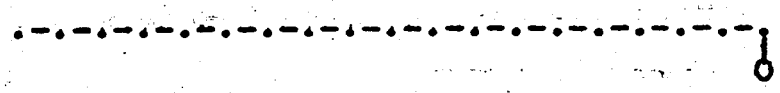
1) Kuhn C 1937, 648

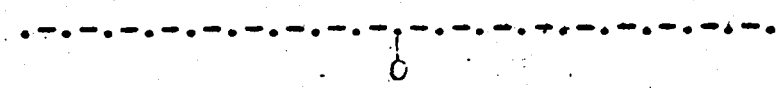
$C_{19}H_{38}O_2$ (TUBERKULOSTEARINSÄURE)

aus: Tuberkelbazillen [1]

1) Wagner-Jauregg C 1937$_2$, 3183.

$C_{20}H_{40}O_2$

1.) 

2.) 

3.) $C_{20}H_{40}O_2$ Dihydrolagansäure

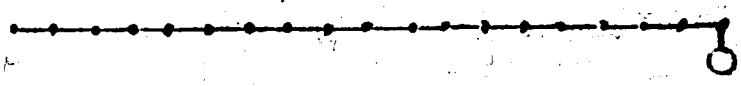
4.) $C_{20}H_{40}O_2$ Lanoarachinsäure

5.) $C_{20}H_{40}O_2$ Phytansäure

6.) $C_{20}H_{40}O_2$ aus Hopfen

7.) $C_{20}H_{40}O_2$ aus Wollfett

NONADECAN-CARBONSÄURE(1)



F.P. 77° 1) 75,5° 2) 74,5-75° 3) 76° 7) 77° 8) 76-77° 9)	K.P. 328° etwas zers. 4) 240-250°/18 mm 10)
Methylester F.P. 54,5° 5) 54,5° 6) 53° 2) 46-47° 9) K.P. 284-286°/100 mm 2)	
Aethylester F.P. 50° 3)5) 49,5° 2) 41,5-42,5 9) K.P. 295-297°/100 mm 2) 177°/0,28 mm 9)	Amid F.P. 108° 1)13)

Sonstiges: Molek. Verbr.Wärme 3025,8 Cal 11)
Verb.m.Desoxycholsäure 12)

1) Baczewski M. 17, 530
2) Schweizer Ar. 222, 762
3) Gössmann A. 89, 4
4) H. Meyer M. 22, 419
5) Caldwell A. 101, 97
6) Haller C.r. 144, 597
7) Meyer M. 34, 1132
8) Levene J.biol.Chem. 20, 525
9) " " " " 59, 905
10) Power Am.Soc. 32, 370
11) Stohmann J.pr. 43, 107,111,
12) Rheinboldt A. 451, 256
13) Fileti G. 23_2, 391

NONADEKAN-CARBONSÄURE(10)

1)

Sonstiges: bakterizide Wirkung d. Ester.

1) Abbott.Lab. (Adams) A.P. 1917681

$C_{20}H_{40}O_2$ (DIHYDROLAGANSÄURE)

aus: Lagamin [1]

F.P. 68,5-70° [1] 70-70,5° [2]	
	Amid F.P. 104-105° [1]

Sonstiges: Ist v. Arachinsäure verschie den [1]

1) Kotake C 1927$_2$, 709
2) Kawai C 1930$_2$, 1969

$C_{20}H_{40}O_2$ (LANOARACHINSAURE)

aus: Wollfett [1]

F.P. 56,5-58,5° [1]

1) Kuwata C 1937 1, 4577

$C_{20}H_{40}O_2$ (PHYTANSÄURE)

aus: Phytanol [1]

	K.P. 221°/7,5 mm [1]
$D_4^{0°}$: 0,8879[1] $D_4^{20°}$: 0,8761[1]	
	Amid F.P. 53-53,5° [1]

1) Willstätter A. 378, 103

$C_{20}H_{40}O_2$

aus: Hopfen [1]

F.P. 62,5-63° [1]

1) Power Soc. 103, 1283

$C_{20}H_{40}O_2$

aus: Wollfett [1]

1) Abraham C 1936, 2468

00003019

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Vertraulich!

Wüsc.
30/402

Bag Target
3043 - 0/4.02

Bericht Nr.: 832 / II

Datum: 8.9.1942

Betrieb: Versuchslaboratorium

Überschrift: Die Ammonolyse des Diisobutenylchlorids.

Verfasser: Striegler

Bag Target
3043 -30/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 – 500 – 369 Din A4

00003020

HAUPTLABORATORIUM
Abteilung Versuchslaboratorium
B. 346 f

Leuna Werke, den 8. 9. 1942

Dr. Striegler

Die Ammonolyse des Diisobutenylchlorids

Wa.

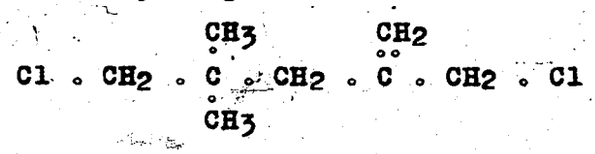
00003021

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Ziel der Arbeit	2
II. Literaturbetrachtungen	2
III. Experimentelle Untersuchungen	3
1. Haftfestigkeit des Chlors im Diisobutenylchlorid	3
2. Einfluß von Temperatur, Druck und Lösungsmittelnauf die Ammonolyse	3
3. Aufarbeitung der Umsetzungsgemische	5
4. Reaktionsverlauf und Kinetik	6
5. Aktivierung und Hemmung	8
6. Versuche zur kontinuierlichen Durchführung der Ammonolyse	9
7. Physikalische und chemische Eigenschaften der Amine	10
8. Erweiterte Anwendbarkeit des Ammonolysen-Verfahrens	11
a) Umsetzung von Diisobutenylchlorid mit den Methylaminen	11
b) Ammonolyse anderer Chlorverbindungen	12
IV. Voraussichtliche Weiterentwicklung und Patentlage	13
V. Zusammenfassung	13

I. Ziel der Arbeit

Diisobutenylchlorid ist durch Dimerisierung von Methallylchlorid verhältnismäßig leicht zugänglich geworden[1]. Nachdem seine Konstitution als 1,5-Dichlor-2,2-dimethyl-4-methylen-pentan



erkannt war[1], lag es nahe, sein Chlor gegen NH_2-Gruppen auszutauschen, um so zu einem 1,5-Diamin zu kommen, das als Diaminkomponente für die Gewinnung von Polyamid-Kunststoffen interessieren müßte. Die starke Verzweigung des Diamins sowie die Doppelbindung müßten besondere Effekte erwarten lassen.

II. Literaturbetrachtungen

Abgesehen von den 1,2-Dihalogenverbindungen, die ja verhältnismäßig umsetzungsfreudiges Halogen enthalten, sind bisher nur wenige Versuche unternommen worden, α,ω-Dihalogenide auf direktem Wege in die entsprechenden Diamine überzuführen[2]. So untersuchte J. v. Braun[3] die Einwirkung von flüssigem NH_3 auf die α,ω-Dibromide von Propan, n-Butan, n-Pentan und Undecan. Dabei erhielt er 1,3-Diaminopropan in 45 - 50 %iger Ausbeute neben Tri- und Polyamin. 1,4-Dibrombutan und 1,5-Dibrompentan reagierten dagegen unter Bildung von Bis-pyrrolidinium- bzw. Bis-piperidiniumbromid. 1,11-Dichlorundecan lieferte wiederum als Hauptprodukt das entsprechende Diamin. In diesen Versuchsergebnissen zeichnen sich deutlich die Schwierigkeiten ab, die bei einer Ammonolyse von Dihalogeniden zu erwarten sind: nämlich Ringbildung und Polyaminbildung. Daher ist man bei der Darstellung von α,ω-Diaminen lieber indirekte Wege gegangen. In den meisten Fällen führte das Gabriel'sche Verfahren durch Umsetzung mit Phthalimidkalium zum Ziel[4]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Umsetzung der Dihalogenide mit Alkalicyaniden und anschließender Hydrierung der Dinitrile zu Diaminen. Dieser letztere Weg hat bereits technische Bedeutung erlangt, seit 1,4-Dichlorbutan aus Tetrahydrofuran leicht zugänglich geworden ist. Leider ist es bisher noch nicht gelungen, das Diisobutenylchlorid mit einigermaßen annehmbarer Ausbeute in das Dinitril überzuführen.

---

1) A. Striegler, "Dimerisierung von Methallylchlorid", Labor-Bericht 143, 1941, Merseburg

2) Houben, "Methoden der organischen Chemie," IV. Bd., III. Aufl., S. 364

3) B. 70. 979-93 (1937)

4) J. v. Braun, B. 37. 3586 (1904)

III. Experimentelle Untersuchungen

1. Haftfestigkeit des Chlors im Diisobutenylchlorid

Das Chlor im Diisobutenylchlorid ist außerordentlich fest gebunden. Diese Feststellung wurde bei allen Umsetzungen des Diisobutenylchlorids immer und immer wieder bestätigt. Beim Erhitzen mit Ätzkali bis zum Siedepunkt (~ 210°) wurden nur unwesentliche Mengen an Chlor abgespalten. Erst nach 50-stündigem Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem KOH auf 200° im Autoklaven konnten 70 bzw. 90 % des gebundenen Chlors ionogen abgespalten werden. Aber auch andere Substitutionsreaktionen, z.B. mit KCN, KCNS, KCNO, Na_2S, Na_2SO_3 u.a. in wäßriger bzw. methanolischer Lösung, erfordern Temperaturen um 200° und lange Reaktionsseiten, ohne bifunktionelle Derivate in einigermaßen vernünftiger Ausbeute und annehmbarer Reinheit zu liefern.

Unter 150° reagiert Diisobutenylchlorid nur sehr langsam mit flüssigem Ammoniak. Gasförmiges NH_3, bei 210° durch Diisobutenylchlorid geleitet, geht unverändert hindurch. Natriumamid in flüssigem NH_3 reagiert schon bedeutend besser, jedoch noch lange nicht vollständig. Besonders bemerkenswert ist, daß die klassische Methode mit Phthalimidkalium im Falle des Diisobutenylchlorids gänzlich versagt hat.

Die folgende Tabelle veranschaulicht die geringe Umsetzungsfreudigkeit des Diisobutenylchlorids mit verschiedenen Agentien:

Tabelle I

Nr.	Agens	Temp. °C	Druck atm.	Dauer Std.	% Umsatz (titrierb. Chlor)
1.	Na CN in Methanol	200	60	50	67,5
2.	Na_2S in Wasser	200	20	50	46,7
3.	Na_2SO_3 in Wasser	200	22	50	42,5
4.	$NaNO_2$ in Wasser	200	12	50	18
5.	Na-acetat Eisessig	180	-	20	55,7
6.	NH_3 gasf.	210	1	10	0,4
7.	NH_3	130	164	50	10,7
8.	NH_3	150	180	50	14,5
9.	$NaNH_2$ in flüss. NH_3	50	20	50	21,8
10.	" " " "	110	200	50	40,0
11.	Phthalimidkalium	210	1	9	7,4

2. Einfluß von Temperatur, Druck und Lösungsmittel auf die Ammonolyse

Nach den Erfahrungen aus der Tabelle I im vorigen Abschnitt ist man offenbar gezwungen, die Umsetzung des Diisobutenylchlorids mit NH_3 bei Temperaturen vorzunehmen, die über der kritischen des Ammoniaks liegen. Andererseits ist es aber nötig, daß Ammoniak in flüssiger Phase vorliegt. Die Löslichkeit des NH_3 in Diisobutenylchlorid ist zwar bei niederen Temperaturen sehr gut, nicht aber bei Temperaturen über 132°. Ein Lösungsmittel ist also unumgänglich, wenn man nicht mit sehr hohen Drucken arbeiten will. Zur Orientierung wurde die Umsetzung des Diisobutenylchlorids mit

NH_3 bei 200° und 50 Stdn. Reaktionszeit in den folgenden Lösungsmitteln verfolgt (Umsatz bestimmt durch Titration des ionogenen Chlors):

Tabelle II

1. Benzol	12,4 %
2. n-Propyläther	34,5 %
3. Wasser	100,0 %
4. Methanol	100,0 %
5. ohne Lösungsmittel	80,0 %

Es kamen also nur Wasser und Methanol in Frage. Bei der Aufarbeitung der gebildeten Stickstoffverbindungen zeigte es sich jedoch, daß unter den obigen Bedingungen nur geringe Mengen des gewünschten Diamins gebildet wurden, in der Hauptsache aber Polyamine und cyclisches Imin. Es empfahl sich also, die Temperatur zu senken. Um 160° wurden bei noch tragbarer Umsetzungsgeschwindigkeit die besten Ausbeuten an Diamin erzielt. Hier erweist sich das Wasser als Lösungsmittel dem Methanol gegenüber weit überlegen:

Tabelle III

Bedingungen:

Diisobutenylchlorid: Lösungsmittel: NH_3 = 1 : 4 : 8
Dauer: 20 Stdn. unter Rühren
Autoklav mit Silberauskleidung

Nr.	Lösungsmittel	Temp.	Druck atm.	Umsatz % Cl
1	Wasser	160°	120	93,6
2	Wasser/Methanol (1 : 1)	160°	138	71,8
3	Methanol	156°	200	26,0

Die Ammonolyse verläuft in wäßriger Lösung mit weit größerer Geschwindigkeit als in Methanol, was leicht erklärlich ist, da ja Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstanten auch stärker dissoziierend wirken muß.

In allen drei Fällen spielte sich die Umsetzung in homogener Phase ab, wie in Schauglasversuchen nachträglich festgestellt werden konnte. Die Durchmischung durch Rühren wäre also überflüssig gewesen, zumal die Reaktion sehr langsam verläuft. Dies trifft aber nur bedingt zu.

Einfluß der Rührung (Tabelle IV)

Bedingungen: Diisobutenylchlorid: H_2O : NH_3 = 1 : 4 : 8, Temp. 160°

	Dauer Stdn.	Umsatz % Chlor	Autoklavenauskleidung		
				Verhältn. Höhe: Ø des Reaktionsraumes	Beheizung
ohne Rühren	10	3,5	Silber	5 : 1	Dampfmantel
mit 200 Touren	10	68,2	"		
ohne Rühren	30	87,8	Blei	1,5 : 1	Ölbad
mit 140 Touren	30	87,8	"		

Die Versuche wurden nämlich vorwiegend in zwei Rührautoklaven durchgeführt, wovon der eine homogen verbleit und der andere mit FK-Silber plattiert war. Die beiden Autoklaven besaßen folgende Abmessungen:

	Reaktionsraum lichte Weite	Reaktionsraum Tiefe	Inhalt l	zulässiger Druck atm
Pb-Autoklav	160 mm	260 mm	5	100
Ag-Autoklav	200 mm	1000 mm	28	220

Im Pb-Autoklaven wurde völliger Umsatz auch ohne Rührung erzielt, nicht aber im Autoklaven mit Silberfutter. Als Erklärung dafür kann man nur die verschiedene Form der Reaktionsräume beider Autoklaven verantwortlich machen. Diisobutenylchlorid ist in den angewandten Mengenverhältnissen und bei Zimmertemperatur in 66 %igem wäßrigem NH_3 nicht gelöst. Völlige Lösung erfolgt erst nach Erwärmung und bei genügender Durchmischung. Gerade diese letztere Bedingung war offenbar im Pb-Autoklaven mit seinem flachen Reaktionsraum gewährleistet, während im Ag-Autoklaven eine ausreichende thermische Konvektion infolge der Tiefe des Reaktionsraumes nicht möglich war.

Um alle diese Zufälligkeiten auszuschalten, wurde daher in den folgenden Versuchen immer gerührt.

3. Aufarbeitung der Umsetzungsgemische

Die Autoklavenanfälle von den Ammonolysen wurden bei Zimmertemperatur auf Atmosphärendruck entspannt. Dabei entwich der größte Teil des Ammoniaks gasförmig. Diamin wurde auch nicht in Spuren mitgerissen, nur das cyclische Imin wurde größtenteils mitgenommen. In der wäßrig-ammoniakalischen Lösung lag das Diamin teils frei, teils als Chlorhydrat gebunden vor. Weiterhin sind noch Polyamine und nichtbasische Verbindungen (unverändertes Diisobutenylchlorid, Spuren von sauerstoffhaltigen Verbindungen) vorhanden. Hier galt es, eine bequeme und saubere Abtrennung aller Begleitstoffe des Diamins zu bewerkstelligen.

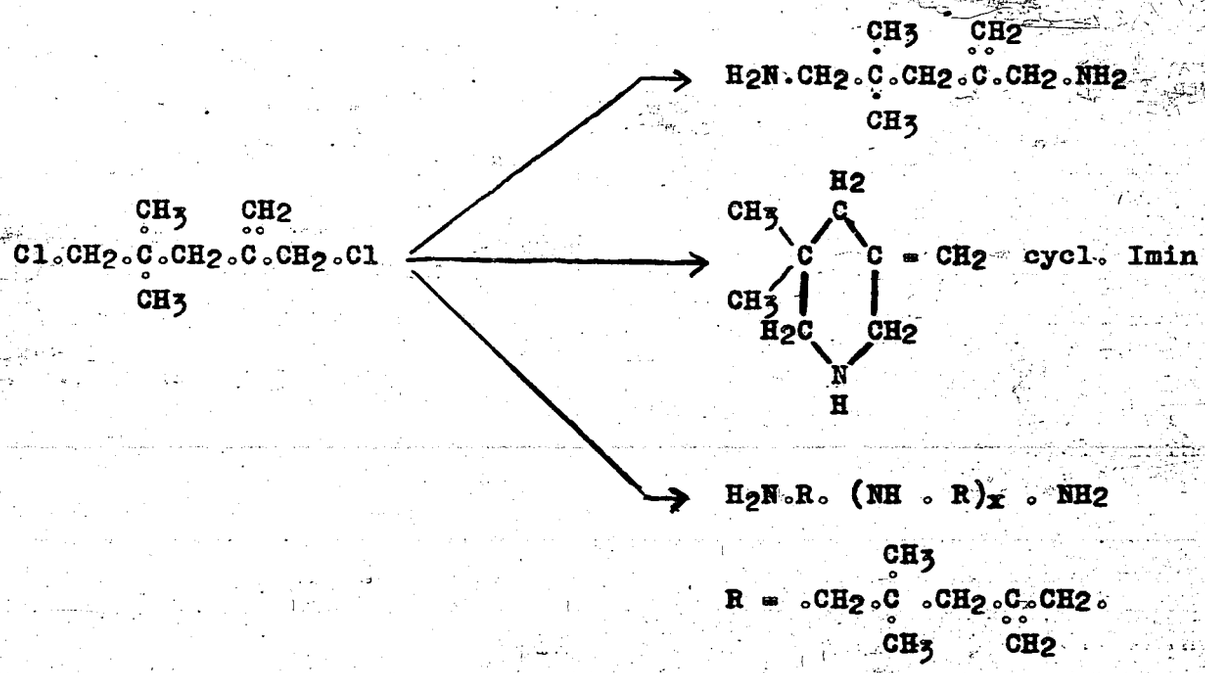
Die Extraktion der wäßrigen Lösung mit Äther am Perforator, der wir uns ursprünglich bedienten, erforderte große Mengen von Alkali, da sonst das Diamin vom Äther nicht gelöst wird. Dabei gingen aber auch alle anderen organischen Verbindungen mit in den Extrakt, so daß eine anschließende Abtrennung der basischen Bestandteile über ihre Chlorhydrate unvermeidlich war. Imin, Diamin und Polyamin sieden genügend weit auseinander, um leicht durch rektifizierende Destillation getrennt werden zu können.

Bedeutend einfacher gestaltet sich die Aufarbeitung, wenn der entspannte Autoklavenanfall (zunächst ohne Alkalizusatz) zur Entfernung des Ammoniaks mit Toluol am Wasserabscheider gekocht wird. Mit etwa der Hälfte des Wassers entweicht fast das gesamte NH_3. Die indifferenten Anteile können nunmehr der wäßrigen Lösung durch Toluol entzogen werden. Nach Zusatz der theoretischen Menge an Alkali wird restlos mit Toluol am Wasserabscheider trocken gekocht, vom festen Alkalichlorid abfiltriert und rektifizierend destilliert. Man erhält das Diamin in einer Reinheit von 98 - 99 %.

Bei kleineren Ansätzen wurde vielfach auf die Extraktion der indifferenten (nichtbasischen) Anteile verzichtet, sondern unmittelbar unter Alkalizusatz mit Toluol trocken gekocht. Die Diaminausbeute ließ sich leicht in den entsprechenden Fraktionen aus der Aminzahl berechnen. Sie bewegt sich um 75 % d.Th. herum. Maximal wurden 80 % erzielt.

4. Reaktionsverlauf und Kinetik

Die rein theoretisch zu erwartenden Reaktionsprodukte wurden tatsächlich auch alle vorgefunden. Neben der Primärreaktion, der Ammonolyse, findet sekundär auch Umsetzung des Diisobutenylchlorids mit schon gebildetem Amin statt. Erfolgt diese Sekundärreaktion, die Aminolyse, intramolekular, so erhält man cyclisches Imin, während in intermolekularer Reaktion Polyamine entstehen:



Höhere Temperatur begünstigt die Sekundärreaktionen (cyclisches Imin und Polyamine), während die optimalen Bedingungen für die Bildung des Diamins bei niederen Temperaturen liegen. Ein sehr wichtiger Faktor im Hinblick auf die Diaminbildung ist die Anwendung eines großen NH_3-Überschusses.

Der Einfluß von Temperatur und NH_3-Konzentration geht klar aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

Tabelle V

Nr.	Gew.-Verhältnisse Diisobutenylchlorid	H_2O	NH_3	Dauer Std.	Temp.	Umsatz titriert % Cl	Ausbeute Diamin % d.Th.	Ausbeute % Polyamin v. angewendeten Dichlorid
1	1	2	0,5	50	160	11,4	-	-
2	1	2	4	50	160	75,5	62	16,5
3	1	4	8	50	160	100,0	75	14,6
4	1	4	8	50	100	1,5	-	-

Die Versuche J.v.Brauns (vergl. S. 2) zur Ammonolyse von Pentamethylenbromid waren eigentlich wenig ermutigend, da sich das Chlor im Diisobutenylchlorid gleichfalls in 1,5-Stellung befindet und damit die Gefahr zur Ringbildung bestand. Um so erstaunlicher war es, daß dennoch unter

den gefundenen Bedingungen vorwiegend Diaminbildung erfolgte. Man muß wohl annehmen, daß hierbei eine sterische Behinderung der Ringbildung mit verantwortlich zu machen ist. Cyclisches Imin entsteht nur in sehr geringen Mengen. Dagegen bei 200° und in Gegenwart von Methanol könnten etwa 45 % d.Th. an cyclischem Imin gefaßt werden. Die höhersiedenden Anteile enthalten fast ausschließlich Polyamine neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen. Es leuchtet ein, daß das Lösungsmittel bei der Umsetzung nicht unbeteiligt zu bleiben braucht. Glücklicher[redacted]tritt die Hydrolyse neben Ammonolyse sehr stark zurück. Methanol wirkt besonders bei höheren Temperaturen methylierend, denn es konnten sowohl N- als auch O-Methyl nachgewiesen werden. Olefinbildung wurde nicht beobachtet.

Da aus den Umsetzungsprodukten kein Amin isoliert werden konnte, das gleichzeitig noch Cl enthielt, so muß man schließen, daß die Umsetzung des zweiten Cl-Atoms im Diisobutenylchlorid ganz wesentlich schneller verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten Cl-Atoms ist also bestimmend für die Gesamtreaktion. Da NH_3 in sehr großem Überschuß angewandt wird, verläuft die Reaktion offenbar pseudo-monomolekular. Tatsächlich ergibt sich die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit nach Einsetzung der Werte der Tabelle VI in die Gleichung $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ im Mittel zu 0,149.

Tabelle VI

Bedingungen: Dichlorid : H_2O : NH_3 = 1 : 4 : 8
Temp. : 160°
Autoklav : mit Silberauskleidung

Nr.	Dauer Std.	Umsatz % Cl (titriert)	Diamin % d. Th.
1	5	60,0	69,3
2	10	68,2	57,2
3	15	90,5	74,5
4	20	93,6	67,3
5	30	98,8	66,4
6	50	100,0	75,0

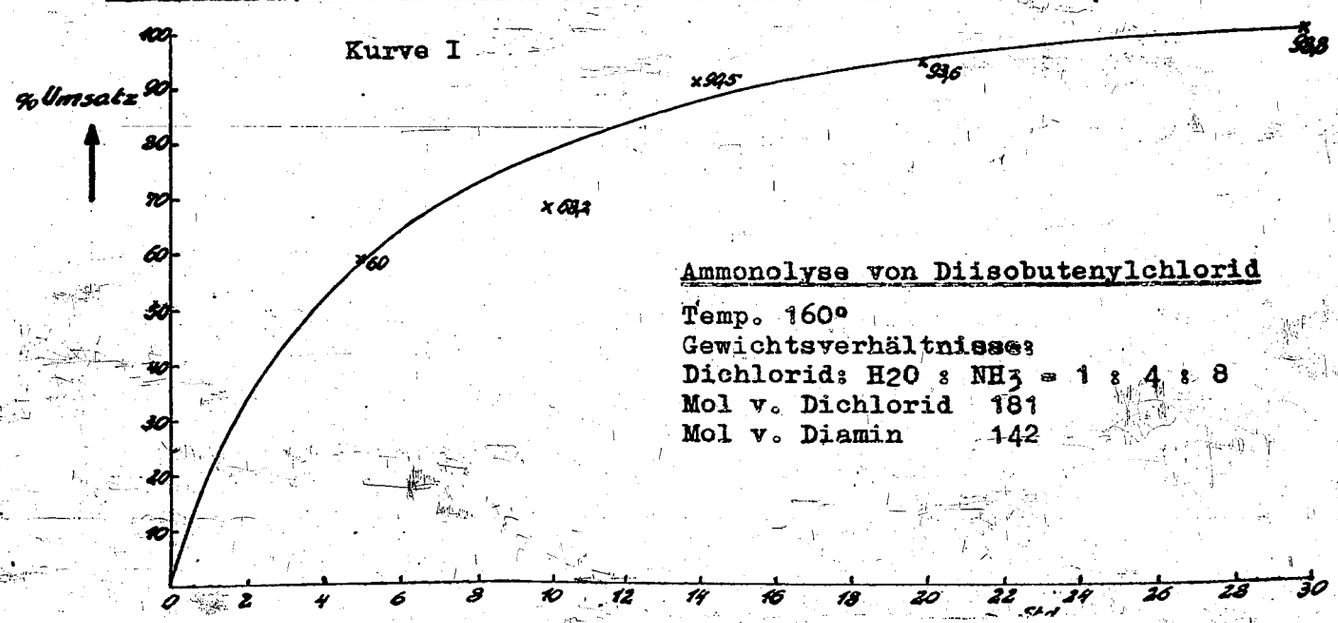


Tabelle VII

t	x	$\frac{a}{a-x}$	log $\frac{a}{a-x}$	$k_{160°}$
5	60,0	2,50	0,398	0,183
10	68,2	3,14	0,497	0,114
15	90,5	10,50	1,021	0,156
20	93,6	15,60	1,193	0,137
30	98,8	83,30	1,921	0,147
			Mittel	0,149

5. Aktivierung und Hemmung

Schon die ersten Versuche zur Ammonolyse des Diisobutenylchlorids zeigten, daß die Reaktion vom Autoklavenmaterial nicht unabhängig war. Abgesehen von der starken Korrosion waren die Umsätze und Diaminausbeuten bei Verwendung von Eisenautoklaven recht gering. Hoch war der Anfall an Polyaminen. In Autoklaven mit Cu-Ausfütterung wurden ähnliche Nachteile beobachtet. Am besten eigneten sich Silber und Blei, die nur geringfügige Korrosion zeigten. Auch Nickel scheint den Reaktionsverlauf wenig zu stören. In einem V2A-Autoklaven wurde eine einmalige, nicht reproduzierbare, sehr gute Ausbeute an Diamin erhalten. Offenbar hat in diesem Falle eine Passivierung hereingespielt.

Tabelle VIII

Bedingungen:

Dichlorid: H_2O : NH_3 = 1 : 4 : 8

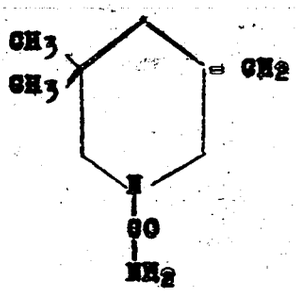
Nr.	Autoklaven-Auskleidung	Dauer Stdn.	Temp.	Umsatz % Cl	Ausbeute Diamin % d.Th.	Ausbeute Polyamin % v. Dichlorid
1	Cu	50	150°	93,8	30	20,6
2	Fe	50	150°	70,4	65,8	15,2
3	V2A	50	150°	79,5	74,0	-
4	Pb	50	150°	88,5	70,0	13,7
5	Ag	30	160°	98,8	66,0	11,6

Da das Chlor im Diisobutenylchlorid so außerordentlich reaktionsträge ist, wurde auch versucht, dieses durch katalytische Zusätze aufzulockern. Nickelpulver hatte weder aktivierenden noch hemmenden Einfluß. Bei Gegenwart von Cu-Pulver fiel die Ausbeute an Diamin auf 49 % d.Th. ab, was mit den Erfahrungen im Cu-Autoklaven gut übereinstimmt. Das Chlor erfuhr durch den Cu-Zusatz keinerlei Auflockerung, denn der Cl-Umsatz bewegt sich um 93 % d.Th., also etwas geringer als ohne Katalysator. Das ist umso verwunderlicher, als Cu für aromatisch gebundenes Cl ein ausgezeichneter Aktivator ist. Cu begünstigt also die Sekundärreaktion auf Kosten der Diaminbildung.

Rein kinetisch betrachtet wäre eine Ausbeutesteigerung an Diamin auf Grund folgender Überlegung denkbar: Wie schon gezeigt wurde (vgl. S. 6 + 7), erleidet das Diisobutenylchlorid neben der gewünschten Ammonolyse in sekundärer Reaktion auch noch Aminolyse. Der Unterschied in der Basizität zwischen Diamin und NH_3 ist sehr wahrscheinlich auch unter den Versuchsbedingungen nur gering (PK $\frac{a}{1}$ NH_4OH = 11,6 und PK $\frac{a}{1}$ Diamin = 11,7 beide bei 20°). Es wird also infolge des großen NH_3-Überschusses nur ein sehr kleiner Prozentsatz des sich bildenden Diamins als Diam[redacted] vorliegen. Ein Zusatz von reichlich Anionen müßte das Gleichgewicht zugunsten der Diam[redacted] verschieben und damit das Diamin der sekundären Reaktion mit Diisobutenylchlorid entziehen. Tatsächlich konnte durch Zusatz von NH_4NO_3 die Ausbeute an Diamin etwas erhöht werden, während die Menge an Polyamin leicht abfiel. Der Effekt ist allerdings nur sehr gering, sodaß sich eine Nutzanwendung kaum verlohnt.

Starke Basen bewirken nun gerade das Gegenteil. In Gegenwart von Natronlauge fiel die Diaminausbeute zugunsten von Imin und Polyamin auf ca. 18 % ab.

Zusätze von Alkali- und NH_4-Carbonaten (auch Harnstoff) führen eigenartigerweise in guter Ausbeute zu einem kristallisierten cyclischen Harnstoffderivat folgender Formel:



F.P. 186°

Die Lage der Doppelbindung ist nicht sicher.

Auch andere zur Ringbildung befähigte Dihalogenide sind dieser Reaktion zugänglich[5].

6. Versuche zur kontinuierlichen Durchführung der Ammonolyse

Für die kontinuierliche Umsetzung des Diisobutenylchlorids bedeutet die lange Reaktionszeit ein großes Hindernis. Man kann zwei Grenzfälle unterscheiden. Einmal, indem man dafür sorgt, daß das eingefahrene Reaktionsgut keine Vermischung mit dem schon teilweise umgesetzten Gut erfährt. Das erreicht man z.B. dadurch, daß man es durch ein enges beheiztes Reaktionsrohr schickt. Es herrschen hierbei kinetisch die gleichen Verhältnisse wie im statischen System, also auch die gleiche Verweilzeit. Es gilt die Beziehung $\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)$.

Die Versuche wurden in einem versilberten Hochdruckrohr von 1 m Länge und 2 cm lichter Weite durchgeführt. Dichlorid, Wasser und NH_3 wurden im Verhältnis 1 : 5 : 11 eingetropft. Temperatur 160°. Druck 200 atm. Verweilzeit 50 Stdn. Trotz der langen Verweilzeit wurde bestenfalls nur 45 % Umsatz erreicht. Offenbar war der Idealfall vollkommen unvermischten Durchgangs durch den Ofen nicht verwirklicht. Durch Verwendung von Füllkörpern konnte zwar die Durchmischung etwas gehindert werden, dafür wurde aber die Einhaltung der Verweilzeit sehr erschwert, ohne einen besseren Umsatz zu gewährleisten.

5) O.Z. 13 135

Der andere Grenzfall völliger Durchmischung des kontinuierlich eingefahrenen Reaktionsgutes ist zum Beispiel erfüllt, wenn man in einem Autoklaven arbeitet und laufend Reaktionsgut zu- und Umsetzungsgemisch abführt. Bei Gleichgewicht herrscht somit auch keine integrale Konzentrationsabhängigkeit, sondern eine einfache gemäß der Beziehung[6]:

$$\frac{x}{t} = k\,(a - x).$$

Für einen 90 %igen Umsatz errechnet sich also eine Verweilzeit von 60 Stdn. ($k_{160°} = 0{,}15$), während im stationären System unter sonst gleichen Bedingungen nur 15 Stdn. erforderlich waren.

Man sieht also, daß die Umsetzungsbedingungen für eine kontinuierliche Fahrweise, wenn man auf völligen Umsatz abzielt, sehr ungünstig sind. Die Umsetzung, wie sie in der Kurve S. 7 graphisch dargestellt ist, lädt aber geradezu ein, sich mit einem Teilumsatz zu begnügen. Daher sollen weitere kontinuierliche Versuche in dieser Richtung mit Hilfe einer 15 m langen, beheizten silbernen Hochdruckschlange unternommen werden.

7. Physikalische und chemische Eigenschaften der Amine

Unter den Bedingungen der Ammonolyse ist sicher keine Änderung des Kohlenstoffskeletts im Diisobutenylchlorid anzunehmen. Selbst Verlagerung der Doppelbindung ist kaum zu erwarten, sodaß man unbedenklich dem Diamin eine dem Diisobutenylchlorid entsprechende Konstitution zuordnen kann:

$$H_2N \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{\underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C}} \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_2}{\cdot\cdot}}{C} \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

Das Diamin ist ein farbloses, wasserklares Öl vom charakteristischen Geruch der Diamine. An der Luft raucht es und zieht gierig Wasser und Kohlensäure an. Ohne Alkalizusatz ist es aus seinen wäßrigen Lösungen durch Äther nicht extrahierbar. Folgende Konstanten charakterisieren die Base:

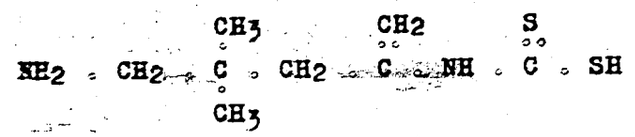
Kp_{760} = 213 - 216°
d_{20} = 0,896
n_D^{20} = 1,4820
P_H = 11,5 ($\frac{n}{1}$ wäßrige Lösung)

Die analytische Bestimmung des Diamins erfolgte durch Titration der wäßrigen Lösung mit $\frac{n}{5}$ H_2SO_4 gegen Methylrot. Die Ermittlung des primären Aminostickstoffs nach van Slyke lieferte stets zu hohe Werte um 110 - 115 % d.Th., wofür bisher noch keine Erklärung gefunden wurde. Zur Bestimmung der Doppelbindung war die Bromzahl nach Winkler recht gut brauchbar, während die Jodzahl nach Hanus versagte. Bei der katalytischen Hydrierung mit Nickel entsteht das entsprechende gesättigte Diamin:

Kp_{753} = 206 - 208°
d_{20} = 0,866
n_D^{20} = 1,4610

[6] Bodenstein u. Wolgast, Zeitschr.f.phys.Chem. 61. 422 (1908)

Gegenüber den Salzen des Hexamethylendiamins (Adipinat, Chlorhydrat) besitzen die Salze des Diaminooctens eine bedeutend größere Löslichkeit in Methanol oder Äthanol. Als charakteristische Derivate des Diamins sind zu nennen: das Adipinat vom Fp 153° und die Dithiocarbaminsäure vom Fp 141° und der Formel:



Das in Spuren als Nebenprodukt anfallende cyclische Imin ist eine piperidinartig riechende wasserklare Flüssigkeit vom Kp_{749} 120 - 125° und d_{20} 0,8310.

Der Nachlauf bei der Destillation des Diamins besteht fast ausschließlich aus Triamin:

$$NH_2 \cdot R \cdot NH \cdot R \cdot NH_2$$

während im Rückstand die Polyamine zurückbleiben. Nachlauf und Rückstand erinnern im Geruch an die Amine im Tabaksaft.

8. Erweiterte Anwendbarkeit des Ammonolysen-Verfahrens

a) Umsetzung von Diisobutenylchlorid mit den Methylaminen

Es lag nahe, die Erfahrungen der Ammonolyse des Diisobutenylchlorids auf die Umsetzung mit den Methylaminen zu übertragen. Mono- und Dimethylamin reagieren unter sonst gleichen Bedingungen mit etwas besserer Ausbeute an entsprechenden methylierten Diamin als Ammoniak. Nachlauf und Rückstand ist sehr klein. Dagegen war der Umsatz mit Trimethylamin sehr spärlich. Das Diisobutenylchlorid blieb größtenteils unverändert. Die 7,2 % des ionogenen Chlors waren jedenfalls nicht an die zu erwartende quartäre Ammoniumbase gebunden.

Tabelle IX

Bedingungen:

Dichlorid : Amin (bzw. NH_3) : Wasser = 1 : 8 : 4
Temp. 160°
Autoklav mit Pb-Futter

	Umsatz % Chlor	Ausbeute an Diamin % d.Th.	Ausbeute an % Polyamin v.eingesetzten Dichlorid
Ammoniak	97	74,5	12,9
Monomethylamin	93,8	80,3	4,1
Dimethylamin	96,6	82,3	3,6
Trimethylamin	7,2	-	

b) Ammonolyse anderer Chlorverbindungen

Ganz ähnlich wie Diisobutenylchlorid verhält sich sein Hydrierungsprodukt, das 1,5-Dichlor-2,2,4-trimethylpentan. Bei 1,6-Dichlorhexan fällt die Ausbeute an Hexamethylendiamin schon bedeutend ab, während die Darstellung von Putrescin aus 1,4-Dichlorbutan nach diesem Verfahren undiskutabel ist. Das gleiche kann man für die Umsetzung von 1,3-Dichlorpropan zum entsprechenden Diamin sagen. Die Ammonolyse des Äthylenchlorids zum Diamin gelang mit einer Ausbeute von 60,8 % d.Th. Aus Chlorex konnten keine definierten Ammonolysenprodukte erhalten werden, obwohl das Chlor bereits bei 100° quantitativ abgespalten wurde.

Die Versuche wurden sehr schematisch durchgeführt, so daß man sehr wahrscheinlich bei einiger Variation der Fahr- und Aufarbeitungsbedingungen die Ausbeuten an Diamin noch wesentlich steigern kann. In der folgenden Tabelle seien die Umsetzungen der untersuchten Dichloride kurz zusammengefaßt:

Tabelle X

Nr.	Dichlorid	Bedingungen			Einlage				Ausbeute % Diamin
		Temp. °C	Druck atm	Dauer Stdn.	Chlorid g	H_2O	NH_3	Cl-Umsatz %	
1	1,5-Dichlor-2,2,4-trimethylpentan	150	135	50	250	1000	2200	98,5	78
2	1,6-Dichlorhexan	160	105	50	165	600	1200	90,2	41,2
3	1,4-Dichlorbutan	160	84	50	127	600	1200	100,0	13,6
4	1,3-Dichlorpropan	150	102	50	113	650	1300	94,5	13,5
5	Äthylenchlorid	160	95	30	98	600	1230	100,0	60,8
6	Chlorex	100	32	24	50	200	400	98,0	-

Diisobutenylchlorid und 1,5-Dichlor-2,2,4-trimethylpentan lassen sich also mit weitaus besserer Ausbeute in die entsprechenden Diamine überführen, als die unverzweigten niederen Homologen. Offenbar wird durch die starke Verzweigung die Iminbildung verhindert und die Polyaminbildung infolge weitgehender Abschirmung durch die Methylgruppe verzögert.

Des weiteren wurde das gefundene Ammonolysen-Verfahren auf Monohalogenverbindungen angewandt. Dabei ergab sich, daß primäres Halogen gut austauschbar ist, während bei sekundär gebundenem und ganz besonders bei tertiärem Chlor gleichzeitig Olefinbildung stattfindet. Dies sei an einigen Beispielen von Undecyl- und Hexadecylchloriden kurz erläutert:

Tabelle XI

Bedingungen: Temp. 150°, Dauer: 50 Stdn.
Gewichtsverhältnis Chlorid : Wasser : NH_3 ungefähr 1 : 4 : 8

Nr.	Alkylchlorid	% Chlor	Darstellungsweise des Chlorids	Chlor-Umsatz %	Aminausbeute ber. auf umges. Chlorid		
					prim.	sek.	gesamt
1	Undecylchlorid	18,0	Desulfierung von Undecylsulfochlorid	100,0	66,4	5,6	72,0
2	Undecylchlorid	18,3	Chlorierung v. Undecan im U.V.-Licht b. Zimmertemp.	97,5	72,0	2,5	74,5
3	Undecylchlorid	16,3	HCl-Anlagerung an Krackolefin	100,0	73,5	3,3	76,8
4	Hexadecylchlorid	5,9	HCl-Anlagerung an Krackolefin	92,5	61,8	13,8	75,6
5	Cetylchlorid	13,2	aus Cetylalkohol + HCl	91,5	48,2	44,8	92,0

Auffällig, jedoch infolge vermehrter sterischer Hinderung nicht verwunderlich, ist die vorwiegende Bildung von primären Aminen aus sekundären Chloriden. Die reichliche Bildung von Dicetylamin ist wahrscheinlich auf zu geringe Löslichkeit des Cetylchlorids in 66 %igem wäßrigen Ammoniak zurückzuführen. Während von den niederen Alkylhalogeniden 2-Butylchlorid und Cyclohexylchlorid mit sehr mäßigen Ausbeuten umgesetzt werden konnte, verlief die Ammonolyse des Methallylchlorids schon bei Zimmertemperatur sehr glatt und sie ließ sich sogar in kontinuierlicher Fahrweise ohne Schwierigkeiten durchführen. Einzelheiten darüber sollen in einem besonderen Bericht niedergelegt werden. Die Ausbeute an Aminen betrug ca. 90 - 93 %, davon etwa 60 - 62 % als Methallylamin und 30 - 33 % als Dimethallylamin. Da das angewandte Methallylchlorid 6 - 7 % 1,1-Dimethylvinylchlorid enthielt, ist der Umsatz, auf Methallylchlorid berechnet, fast 100 %.

IV. Voraussichtliche Weiterentwicklung und Patentlage

Das im vorliegenden Bericht geschilderte Verfahren zur Ammonolyse von Diisobutenylchlorid ist in seiner chargenweisen Durchführung nicht fähig, ein Diamin zu liefern, das mit Hexamethylendiamin wirtschaftlich konkurrieren kann. Die weitere Entwicklungsarbeit soll daher einer kontinuierlichen Fahrweise gewidmet werden, wobei man sich mit einem Teilumsatz begnügt. Als Umsetzungsrohr ist eine lange Silberschlange vorgesehen. Die Aufarbeitungsmethodik muß dann entsprechend abgewandelt werden.

Zur Patentlage ist zu sagen, daß das Ammonolysen-Verfahren zur Darstellung von primären Aminen unter I 68 551 zum Patent angemeldet wurde. Die Entgegenhaltung der Patente DRP 648 088 und DRP 624 379 durch das Reichspatentamt sind unseres Erachtens gegenstandslos, da es sich im ersten Falle um die Darstellung sekundärer Amine handelt und im zweiten speziell um die Darstellung von Äthylendiamin aus Äthylenchlorid, das ja bekanntlich das Chlor in sehr leicht austauschbarer Form enthält.

V. Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, zur Ammonolyse von Diisobutenylchlorid mit einem großen Überschuß an hochprozentigem, wäßrigem Ammoniak bei Temperaturen um 160°. Man erhält das entsprechende Diamin in maximal 80 %iger Ausbeute.

Lu. Spritzer

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
AWP
Organ. Abt.
HBS 3 x
Hauptlaboratorium

00000091

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B. 435/43

Leuna Werke, den 28.12.1943

Bag Target
3043 - 0/4.02

Dr. Pobloth

Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Organoblei-Eisenkarbonylen als Antiklopfmittel

Wa.

Zusammenfassung

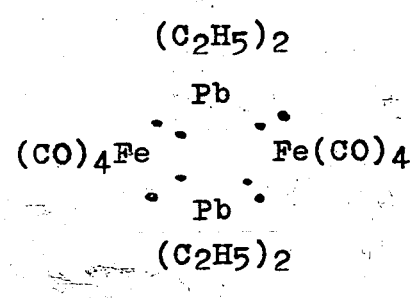
Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl wurden hergestellt und auf ihre Verwendung als Antiklopfmittel untersucht. Beide Verbindungen erreichen die Eigenschaften des Bleitetraäthyls nicht. Sie haben eine geringere Antiklopfwirkung, sind leichter zersetzlich und nur sehr beschränkt benzinlöslich.

Ø Herrn Dir. Dr. Bütefisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Schunck
" Dir. Dr. Herold
" Dr. Kaufmann
" Dr. Krajewski
" Dr. Pobloth
HBS

die sich aber sofort zu dem rotbraunen Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und Bleitetraäthyl dismutiert.

$$((C_2H_5)_3Pb)_2Fe(CO)_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2Pb : Fe(CO)_4 + (C_2H_5)_4Pb$$

Der Niederschlag wird mit Petroläther aufgenommen und nach dessen Trocknung und teilweiser Verdampfung kristallin in leuchtend roten hexagonalen Prismen gewonnen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch vorsichtige Destillation im Vakuum das entstandene Bleitetraäthyl rein erhalten. Das Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl ist dimer, wie eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisenpentakarbonyl als Lösungsmittel ergibt. Hein gibt dem Aufbau der Verbindung folgendes Bild:



b) <u>Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl</u>

Da das Triphenylbleihydroxyd wasserunlöslich ist, mußte zur Umsetzung mit der wäßrigen Eisenkarbonylwasserstofflösung ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen werden. Eine alkoholische Lösung von Triphenylbleibromid wurde mit wäßriger Eisenkarbonylwasserstofflösung umgesetzt und der rote Niederschlag dann solange mit Alkohol ausgewaschen, bis er analysenrein war. Die Substanz besteht aus leuchtend roten sehr kleinen sechseckigen Blättchen. Der Reaktionsmechanismus ist der gleiche wie beim Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl, nur daß hier nicht das Hydroxyd, sondern das Bromid reagiert.

$$H_2Fe(CO)_4 + 2(C_6H_5)_3PbBr \longrightarrow ((C_6H_5)_3Pb)_2Fe(CO)_4 + 2HBr$$

$$((C_6H_5)_3Pb)_2Fe(CO)_4 \longrightarrow (C_6H_5)_2Pb : Fe(CO)_4 + (C_6H_5)_4Pb$$

Hier war es besonders leicht, das bei der Dismutation entstandene Tetraphenylblei nachzuweisen.

<u>Verhalten der Organoblei-Eisenkarbonyle in Motorkraftstoffen</u>

a) <u>Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl</u>

Diese Substanz löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln. Im Gegensatz zu dem festen Körper, der im braunen Exsikkator tagelang (4 Wochen) unverändert bleibt, sind die Lösungen sauerstoffempfindlich, indem beim Schütteln an Luft bald (Nach 2 Stunden) ein rotbrauner eisenoxydhaltiger Niederschlag entsteht.

Die Löslichkeit im Leunabenzin V.T. 702 beträgt 12,6 g/l. Zur Ausprüfung der Antiklopfwirkung wurde eine eingewogene Menge Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl in einem Liter V.T. 702 gelöst und die Oktanzahl im I.G.-Prüfmotor bestimmt. Zum Vergleich wurde diejenige Menge Bleitetraäthyl ermittelt, die dieselbe Klopfzahlerhöhung ergab wie die willkürlich gewählte Lösung von Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl im V.T. 702.

Motorkraftstoff	Oktanzahl
V.T. 702	70,0
V.T. 702 + 2,6 g Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl	75,8
V.T. 702 + 0,26 g Bleitetraäthyl	75,8

Erst die zehnfache Menge Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl gegenüber Bleitetraäthyl erreicht die gleiche Oktanzahlerhöhung.

b) Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl

Das Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl ist beständiger als die Diäthylverbindung. Die feste Substanz verändert sich an Luft nicht, dagegen ist die Lösung noch sauerstoffempfindlich. Nach achttägigem Stehen im Dunkeln an Luft ist die gesamte gelöste Substanz zersetzt und ausgefallen.

Die Löslichkeit ist sehr begrenzt. Praktisch ist die Phenyl-Verbindung nur in Lösungsmitteln aromatischen Charakters löslich.

Löslichkeit im V.T. 702 = 0,03 g/l
" " Aromatenbenzin (68 % Aromaten) = 0,3 "

Die Ausprüfung der Antiklopfwirkung konnte daher nur mit einer geringen Substanzmenge durchgeführt werden. Als Motorkraftstoff mußte eine Mischung von V.T. 702 mit einem hocharomatischen Benzin (1 : 1) gewählt werden, dessen Bleiempfindlichkeit bekanntlich gering ist.

Motorkraftstoff	Oktanzahl
Aromatenbenzin + V.T. 702 (1 : 1)	78,0
" + " " " + 0,12 g Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl	80,0
" + " " " + 0,007 g Bleitetraäthyl	80,0

Erst die siebzehnfache Menge Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl ist einem Teil Bleitetraäthyl gleichwertig.

Ergebnisse und Ausblick

In der Antiklopfwirkung sind die zwei untersuchten Organoblei-Eisenkarbonyle dem Bleitetraäthyl unterlegen. Da sie auch infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit sich in Benzinen zersetzen, so sind sie als praktisch brauchbare Antiklopfmittel nicht geeignet.

Nach diesem Ergebnis kann man vermuten, daß Organoblei-Eisenkarbonyle mit besseren Eigenschaften nicht gefunden werden können. Da erstens Äthylgruppen am Bleiatom von allen anderen Organoblei-Kombinationen die stärkste Antiklopfwirkung besitzen, (M. Marder, Motorkraftstoffe S. 499, Berlin 1942) werden andere organische Substituenten erfahrungsgemäß einen geringeren Gegenklopfwert bringen. Außerdem würde zweitens durch solch eine Maßnahme die Löslichkeit solcher Substanzen in Benzinen mehr oder weniger weiter eingeschränkt werden. Es ist fernerhin anzunehmen, daß drittens auch die Sauerstoffempfindlichkeit der im Benzin gelösten Stoffe bestehen bleibt, da diese eine Eigenschaft der Karbonylgruppe ist. Brauchbare Stabilisatoren hierfür konnten nicht gefunden werden.

Nach allem bietet das Thema kaum Aussicht, Fortschritte in motortechnischer Hinsicht zu bringen. Die Arbeit daran wurde daher eingestellt.

$$H_2Fe(CO)_4 + 2R_3Me^{IV}OH \longrightarrow (R_3Me^{IV})_2Fe(CO)_4 + 2H_2O$$

Bisher sind Veröffentlichungen über zwei dieser Verbindungen erschienen:

1.) Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl $(C_2H_5)_2Pb : Fe(CO)_4$ (Hein und Pobloth, Z. anorg. Ch. 248 (1941) 84)

2.) Methylquecksilber-Eisentetrakarbonyl $(CH_3Hg)_2Fe(CO)_4$ (Hein und Heuser, Z. anorg. Ch. 249 (1942) 293)

Durch mündliche Mitteilung erfuhr der Verfasser, daß von Prof. Hein und Mitarbeitern, die der Verbindung 1 entsprechenden Propyl-, Butyl- und Phenyl-Blei-Eisenkarbonyle dargestellt worden seien, und daß die Phenylverbindung sich durch besondere Stabilität auszeichne.

Zur Ausprüfung als Antiklopfmittel wurden zwei dieser Substanzen in Betracht gezogen:

1.) Das Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und

2.) das Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl.

Vom Methylquecksilber-Eisentetrakarbonyl war bekannt, daß es sich leicht dismutiert zu dem unlöslichen Quecksilber-Eisentetrakarbonyl und Quecksilberdimethyl. (Hein und Heuser, Z. anorg. Ch. 249 (1942) 293)

$$(CH_3Hg)_2\ Fe(CO)_4 \longrightarrow (CH_3)_2\ Hg + HgFe(CO)_4$$

Propyl- und Butyl-Blei-Eisentetrakarbonyl müssen sich ähnlich verhalten wie die Äthyl-Verbindung.

Die Herstellung der Organoblei-Eisenkarbonyle erfordert eine besondere Arbeitstechnik, da der Eisenkarbonylwasserstoff und besonders auch seine wäßrigen Lösungen außerordentlich empfindlich gegen Sauerstoff sind. Die Darstellung erfolgt daher stets unter Stickstoff in Normalschliffapparaturen.

a) <u>Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl</u>

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung sind:

1. Eine unter Sauerstoffausschluß durch Schütteln einer Kalziumhydroxyd-Aufschlämmung in Wasser mit Eisenpentakarbonyl hergestellte wäßrige Eisenkarbonyl(wasserstoff)-Lösung bzw. deren Kalziumsalz.

$$Fe(CO)_5 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Fe(CO)_4H_2 + CaCO_3$$

2. Das Triäthylbleihydroxyd, das über eine Grignard-Synthese aus Äthylchlorid und Bleichlorid zu dem Triäthylbleichlorid und daraus durch Ätzalkali dargestellt wird.

Eisenkarbonylwasserstoff reagiert mit Triäthylbleihydroxyd in Wasser und bildet zuerst das Neutralsalz als gelbe Ausfällung,

$$H_2Fe(CO)_4 + 2(C_2H_5)_3PbOH \longrightarrow ((C_2H_5)_3Pb)_2\ Fe(CO)_4 + 2H_2O$$

Einführung

Von den vielen möglichen Antiklopfmitteln, die seit der Entdeckung der ersten Gegenklopfmittel (1920) vorgeschlagen wurden, haben nur zwei praktische Bedeutung erlangt, nämlich das Bleitetraäthyl und das Eisenpentakarbonyl. Letzteres fand in Deutschland einige Jahre Verwendung wurde aber dann vom Bleitetraäthyl verdrängt. Nachteilig für die Verwendung des Eisenpentakarbonyls ist die Bildung von Eisenoxydniederschlägen an den Zündkerzen, sowie seine Eigenschaft, sich an Licht zu zersetzen. Von Vorteil ist seine einfache technische Herstellung aus Kohlenoxyd und fein verteiltem Eisen, während das Bleitetraäthyl technisch weit schwieriger darzustellen ist und seine Handhabung und Anwendung wegen seiner sehr viel größeren Giftigkeit außerordentlich erschwert ist. Das Bleitetraäthyl hat jedoch von allen bisher bekannten klopfhindernden Substanzen die größte Wirkung, weshalb es heute in ausgedehntem Maße angewandt wird.

Die erwähnten Schwierigkeiten beim Bleitetraäthyl werden immer dazu anregen, nach Antiklopfmitteln zu suchen, die ohne diese Nachteile eine ebenso gute oder möglicherweise bessere Gegenklopfwirkung besitzen. Es war daher von Interesse, die erst in jüngster Zeit entdeckten Organometall-Eisenkarbonyle auf ihre Verwendung als Antiklopfmittel auszuprüfen. Diese Substanzen gehören zu den metallorganischen Verbindungen und enthalten Molekülgruppen, die einmal zu den reinen Organometall- (wie das Bleitetraäthyl) als auch zu den Metallkarbonylverbindungen (wie das Eisenpentakarbonyl) zu rechnen sind. Es kann von den Organometall-Eisenkarbonylen erwartet werden, daß sie eine Antiklopfwirkung haben müssen, weil sie leicht durch thermische Dissoziation in ihre Komponenten zerfallen, die dann ihrerseits einen günstigen Einfluß auf den Verbrennungsablauf im Motor nehmen. Voraussetzung dazu ist eine genügende Löslichkeit dieser Substanzen in Benzinen. Weiterhin muß eine gewisse Stabilität verlangt werden, die eine vorzeitige Zersetzung nicht eintreten läßt.

Besonderes Interesse bieten Organoblei-Eisenkarbonyle, weil bei ihnen die Komponenten schon ausgesprochene Antiklopfeigenschaften haben und ihre Fähigkeit in dieser Hinsicht [redacted] über den Mittelwert der beiden Bestandteile hinausgeht. Außerdem wäre die Möglichkeit gegeben, diese Substanzen aus der leichter zugänglichen Komponente Eisenpentakarbonyl aufzubauen und an Blei zu sparen. Dabei ist zunächst die Möglichkeit der Eisenoxydabscheidung im Zylinder außer Acht gelassen. Weiterhin wäre von Vorteil, daß diese Substanzen fest sind und infolge ihres geringen Dampfdruckes weit weniger giftig wirken, als das Bleitetraäthyl.

So war es die Hauptaufgabe dieser Untersuchungen, die Eigenschaften dieser Verbindungen in Lösung von Motorkraftstoffen zu studieren, besonders aber die Antiklopfeigenschaften zu prüfen, ob diese sich additiv aus den Komponenten ergeben, oder ob sich die Substanzen grundsätzlich anders verhalten.

Herstellungsweise für Organoblei-Eisenkarbonyle

Organometall-Eisenkarbonyle wurden erstmalig hergestellt von Hein und Pobloth (Z. anorgan. Ch. 248 (1941) 84) auf Grund der Umsetzung von Eisenkarbonylwasserstoff mit metallorganischen Basen:

C0003040

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung	1
Herstellungsweise der Organoblei-Eisenkarbonyle	1
Verhalten der Organoblei-Eisenkarbonyle in Motorkraftstoffen	3
Ergebnis und Ausblick	4
Zusammenfassung	5

2266 235

Himmelman.

Luft im

Zerteilen von Flüssigkeiten.

Bericht Nr 235/34

IG.LUDWIGSHAFEN
Technische Versuchsgruppe
Lu 104a

Zerteilen von Luft in Flüssigkeiten.

Eine sehr häufige Aufgabenstellung in der Verfahrenstechnik ist die Gasverteilung in einer Flüssigkeit. Mehrere Apparaturen stehen hierfür zur Verfügung, z.B. Rotorzerteiler, Etagenrührer, Injektoren, gelochte oder poröse Platten. Je nach Anforderung auf grobe oder feine Zerteilung, auf lange oder kurze Verweilzeit des Gases in der Flüssigkeit kann die entsprechende Anordnung gewählt werden. Eine weitere Ausführung für die Gasverteilung, die einfach und billig ist, und in der Technischen Versuchsgruppe mit Luft und Wasser ausprobiert wurde, soll hier kurz mitgeteilt werden, wobei die Strömungsbilder durch einige Aufnahmen festgehalten worden sind.

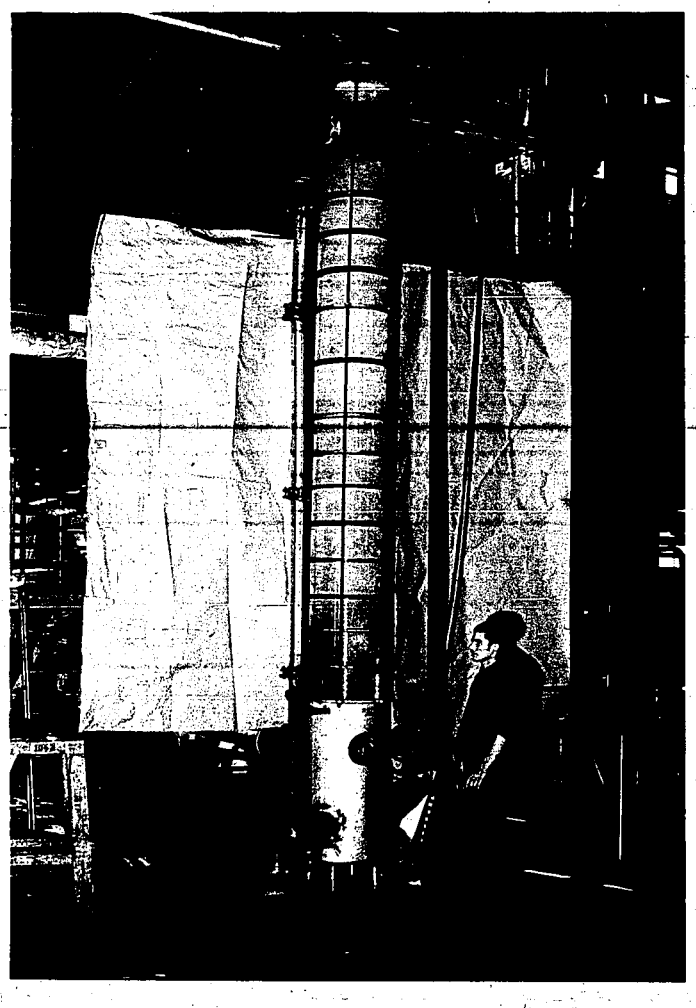


Bild 1

In einer stehenden Glassäule von 400 mm li. Ø und 3 m Höhe (s. Bild 1) wurde am Fuße der Säule Luft durch eine Düse von 6 mm Bohrung eingeblasen. Die Düse war ein Rohrstück, dessen Ende auf die kreisrunde Oeffnung verjüngt war. Sonstige Einbauten für die Gasverteilung waren nicht vorhanden. Nach einer Anlaufstrecke von 0,4 m von der Düse an gerechnet (s. Bild 2) war die Luft in kleine Luftperlen von ca. 4 mm Ø über den Querschnitt und in der Achsenrichtung gleichmässig in der Flüssigkeit verteilt. Die Blasen hatten eine etwas plattgedrückte kugelige Gestalt und behielten die Grösse längs der Kolonnenhöhe bei, gleich ob die Kolonne mit einer 1 m, 2 m, oder 3 m hohen Wassersäule gefüllt war. Kurz nach dem Einströmen der Luft hat sich die Gestalt der Blasen, die Verteilung und die Bewegungsform ausgebildet und änderte sich nicht mehr längs der ganzen Höhe der Ge-

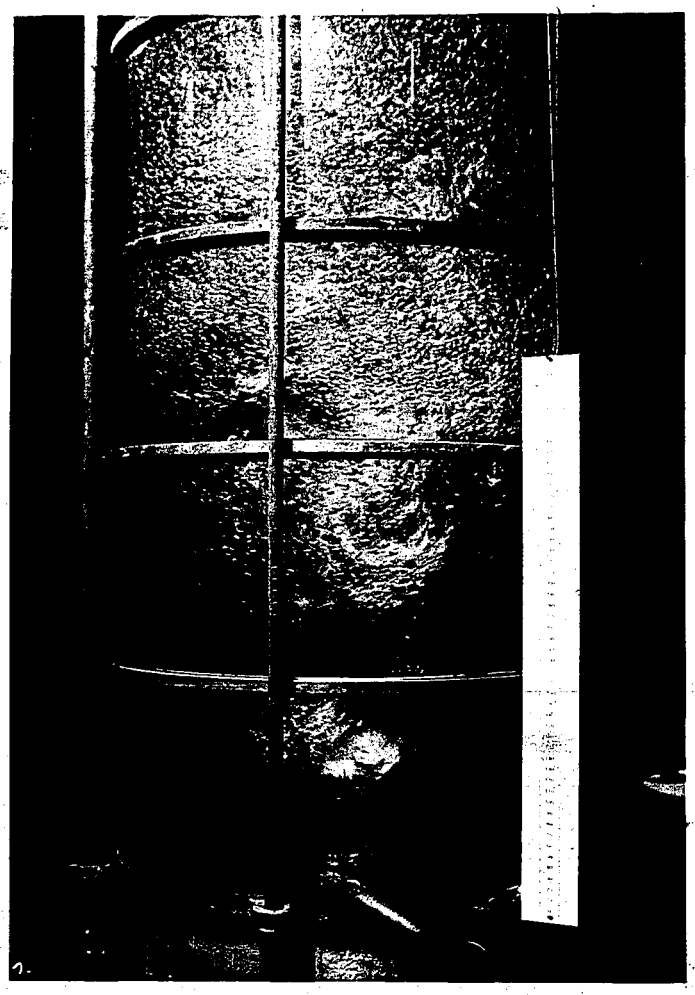


Bild 2

ken und den durch die Strömung hervorgerufenen Scherkräften, die eine Trennung begünstigen. Bei Erhöhung des Austrittsdruckes der Luft auf 1 atü konnte keine Verkleinerung der Blasen beobachtet werden, jedoch ist die Anlaufstrecke auf ca. 0,5 m gestiegen.

Beim Emporsteigen der Luftblasen wurde nach dem Prinzip der Mammutpumpe Flüssigkeit nach oben getragen. Die geförderte Flüssigkeit wurde über einen Luftabscheider in die Glassäule unten wieder zurückgeführt (s.Bild 1), sodass ein dauernder Flüssigkeitsmischsäule. Dadurch kann ein fast konstantes spez. Gewicht des Gemisches längs der Kolonne angenommen werden. Bei Vergrösserung des Düsenquerschnittes zwecks grösseren Luftdurchsatzes konnte dasselbe Strömungsbild beobachtet werden, dodass der Einfluss der Zuführungsart ob durch Düsen, durch Rohrstutzen, ob kleine oder grosse Oeffnung vernachlässigbar ist. Die austretende Luft musste nur einen Ueberdruck besitzen, der mindestens der darüber stehenden Wassersäule entsprach. Die an den Grenzflächen zwischen den entstandenen Luftblasen und der Flüssigkeit vorhandenen Kapillarkräfte bewirkten, dass Luftblasen von ganz bestimmten und wenig veränderlichem Volumen erhalten blieben. Es herrschte anscheinend ein Gleichgewichtszustand zwischen den Oberflächenkräften, die einer Trennung entgegenwir-

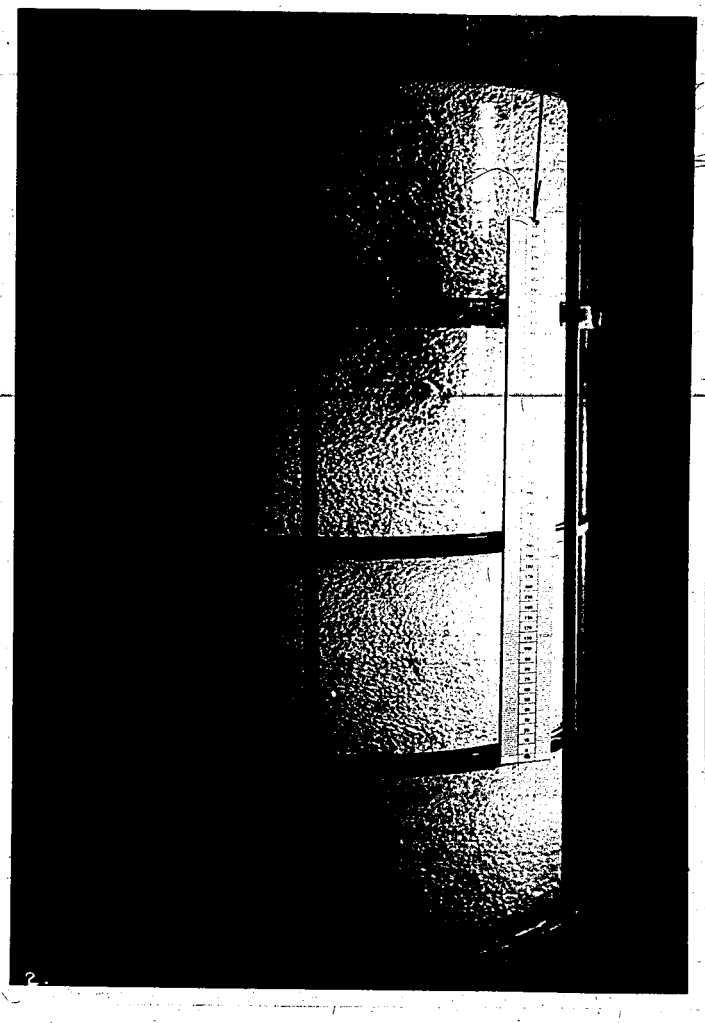


Bild 3

umlauf vorhanden war. In dem Rücklaufrohr von 50 mm ø konnten je nach dem Luftdurchsatz Geschwindigkeiten bis ca. 0,8 m/s festgestellt werden, was ungefähr einem Flüssigkeitsumlauf von 5,5 cbm/h entspricht. Bei sehr geringem Luftdurchsatz von ca. 10 cbm/h konnte die Luftströmung noch sehr gut verfolgt werden. (s. Bild 3). Die Luftblasen stiegen in der praktisch ruhenden Flüssigkeit ver-

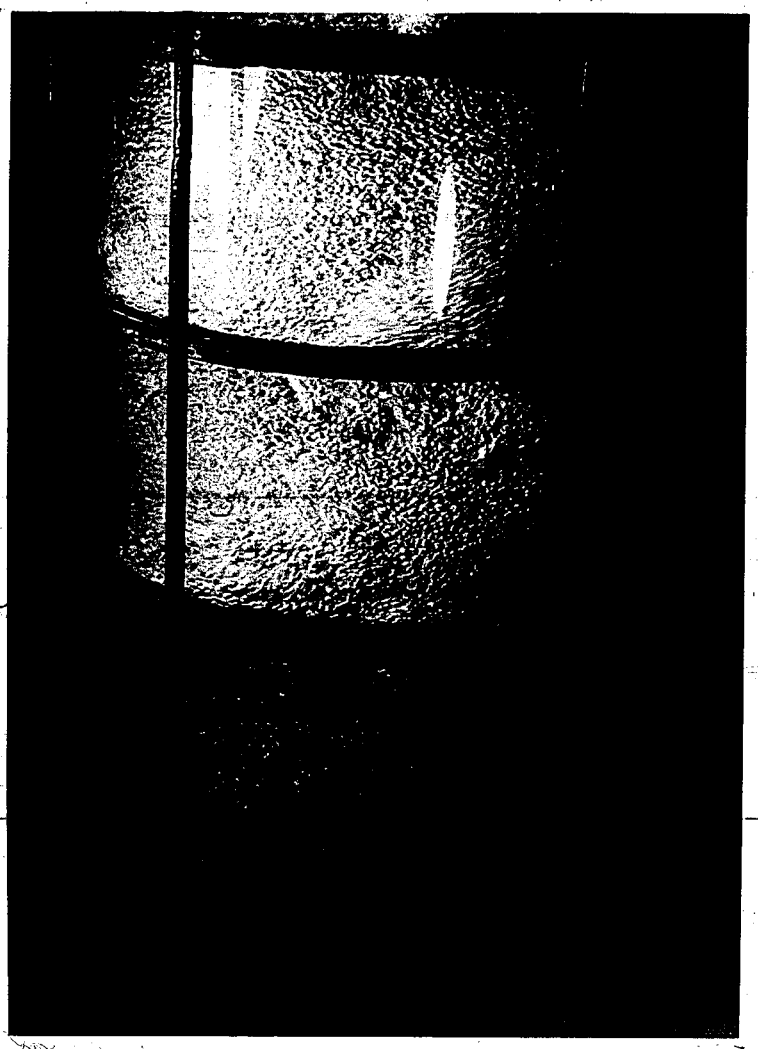


Bild 4

hältnismässig langsam und gleichmässig empor. Bei Vergrösserung des Luftdurchsatzes auf ca. 20 cbm/h trat ein sehr unregelmässiges und turbulentes Strömungsbild ein. (s. Bild 4) Die Flüssigkeit war nicht mehr in Ruhe, sondern wurde, mit Luftblasen durchmischt stark durcheinander gewirbelt. Durch Zuführen von Farbflüssigkeit konnte dabei festgestellt werden, dass die Durchmischung in der Querachse sehr intensiv war, und sich in der Achsenrichtung verhältnismässig schnell ausbreitete. Die Luftblasen haben auch bei diesem grossen Gasdurchsatz ihre Größe beibehalten, aber sie stiegen in ganz unregelmässiger Weise durch das in wilder Turbulenz befindliche Luft-Flüssigkeitsgemisch. Es hatte manchmal den Anschein,

als ob in der Mitte der Kolonne öfters Blasen grösseren Durchmessers mit geschoßartiger Geschwindigkeit emporsteigen würden. Nach verhältnismässig kurzer Wegstrecke zerplatzen sie jedoch in kleine Luftperlen und strömten mit Flüssigkeit durchmischt an die Glaswand. An der Glaswand war teilweise noch ein Abwärtsströmen des Luft-Flüssigkeitsgemisches zu beobachten.

Bild 5

Bis jetzt haben die Schauversuche gezeigt, dass die Luftverteilung und die Grösse der Luftblasen in einer Flüssigkeitssäule unabhängig ist von der Höhe der Flüssigkeitssäule, der Art der Luftzuführung, sowie der Menge des Gasdurchsatzes. Von Interesse war deshalb noch festzustellen, wie sich Einbauten in der Glassäule z.B. Kühler oder Kontaktkörper auf das Strömungsbild auswirken würden.

Auf Bild 3 ist auf der oberen Hälfte noch ein Rohrbündel zu erkennen, dessen Rohre geschlossen sind und die frei in die Flüssigkeit hineinragen, sodass das Luft-Flüssigkeitsgemisch ohne grossen Widerstand zu finden, an den Rohren vorbei nach oben strömen kann. Wie aus der Aufnahme zu ersehen ist, wird das Strömungs-

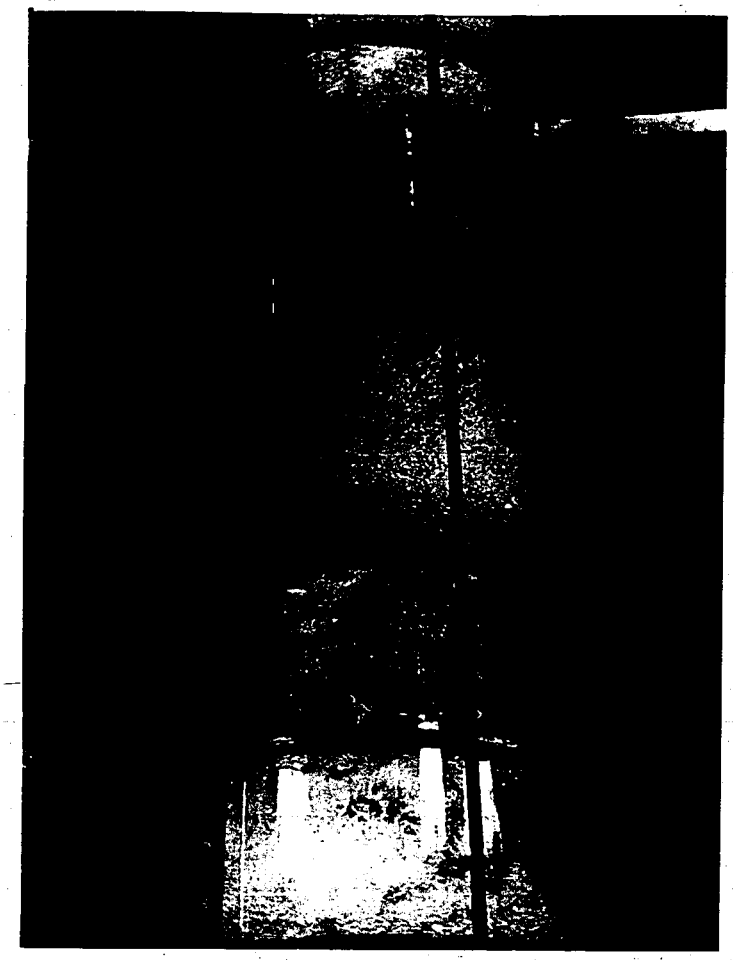


Bild 6

platte mit 10 Oeffnungen von je 20 mm ∅ ersetzt und in die Glassäule eingebaut. Das Strömungsbild gibt Bild 5 wieder. Unterhalb der Lochplatte ist das Anstauen der Blasen zu erkennen. Dies bedingte ein ganz unregelmässiges Durchströmen der Blasen durch die Oeffnungen derart, dass einige Oeffnungen vollkommen unberührt blieben.

Für den Einbau eines Wärmeaustauschers eignet sich daher nur eine Schlange, die von dem Luft-Flüssigkeitsgemisch umspült wird. Um hierbei auch die ganze Querschnittsfläche zu erfassen, wurde eine konisch sich verengende und erweiternde Schlange eingebaut. Bild 6 gibt das Strömungsbild wieder.

bild dadurch auch nicht beeinflusst. Die Gasverteilung ist genau so gut vorhanden wie in der unteren Hälfte der Glassäule, in der sich keine Einbauten befinden. Anders werden die Verhältnisse jedoch beim Einbau eines Rohrbündels, dessen Rohre am Ende in einen Rohrboden eingebaut sind, die Rohre also von dem Dampf-Flüssigkeitsgemisch durchströmt werden müssen. Denn hierbei findet das aufströmende Dampf-Flüssigkeitsgemisch einen zusätzlichen Widerstand vor, wodurch vor Eintritt in die Rohre eine Stauung der Luftblasen eintritt. Um über die Strömungsverhältnisse vor allem in den Rohren Aufschluss zu erhalten, wurde dieses Rohrbündel durch eine Loch-

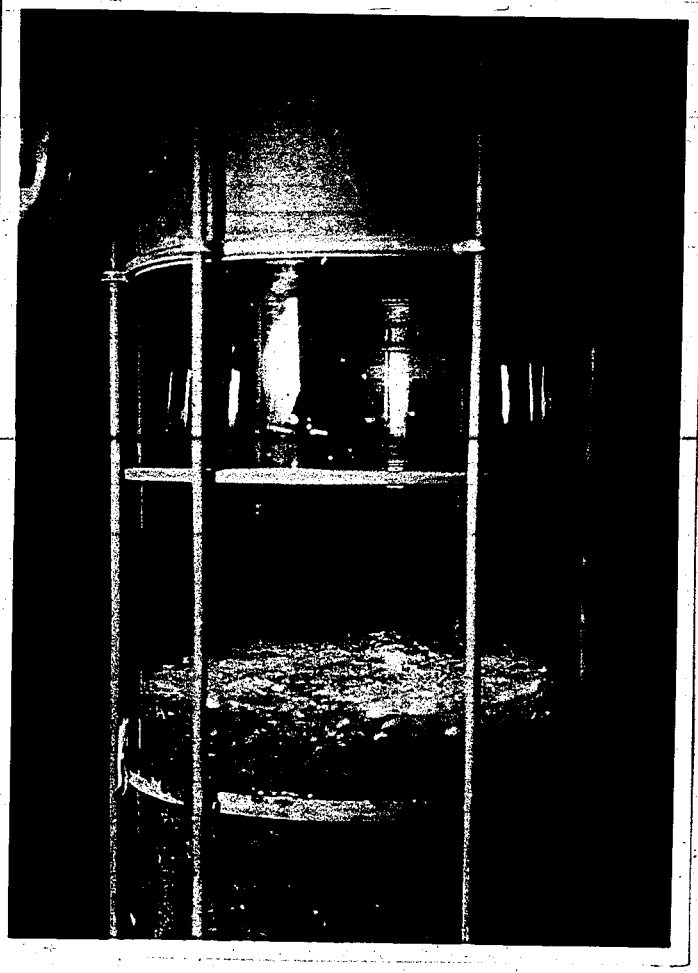


Bild 7

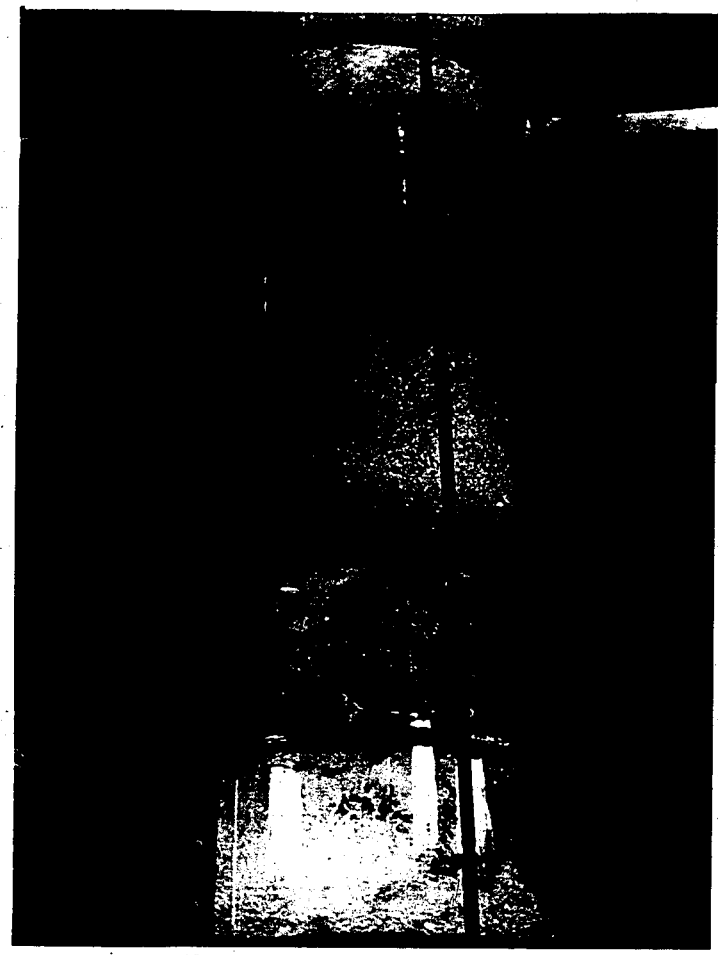


Bild 6

platte mit 10 Oeffnungen von je 20 mm ø ersetzt und in die Glassäule eingebaut. Das Strömungsbild gibt Bild 5 wieder. Unterhalb der Lochplatte ist das Anstauen der Blasen zu erkennen. Dies bedingte ein ganz unregelmässiges Durchströmen der Blasen durch die Oeffnungen derart, dass einige Oeffnungen vollkommen unberührt blieben.

Für den Einbau eines Wärmeaustauschers eignet sich daher nur eine Schlange, die von dem Luft-Flüssigkeitsgemisch umspült wird. Um hierbei auch die ganze Querschnittsfläche zu erfassen, wurde eine konisch sich verengende und erweiternde Schlange eingebaut. Bild 6 gibt das Strömungsbild wieder.

bild dadurch auch nicht beeinflusst. Die Gasverteilung ist genau so gut vorhanden wie in der unteren Hälfte der Glassäule, in der sich keine Einbauten befinden. Anders werden die Verhältnisse jedoch beim Einbau eines Rohrbündels, dessen Rohre am Ende in einen Rohrboden eingebaut sind, die Rohre also von dem Dampf-Flüssigkeitsgemisch durchströmt werden müssen. Denn hierbei findet das aufströmende Dampf-Flüssigkeitsgemisch einen zusätzlichen Widerstand vor, wodurch vor Eintritt in die Rohre eine Stauung der Luftblasen eintritt. Um über die Strömungsverhältnisse vor allem in den Rohren Aufschluss zu erhalten, wurde dieses Rohrbündel durch eine Loch-

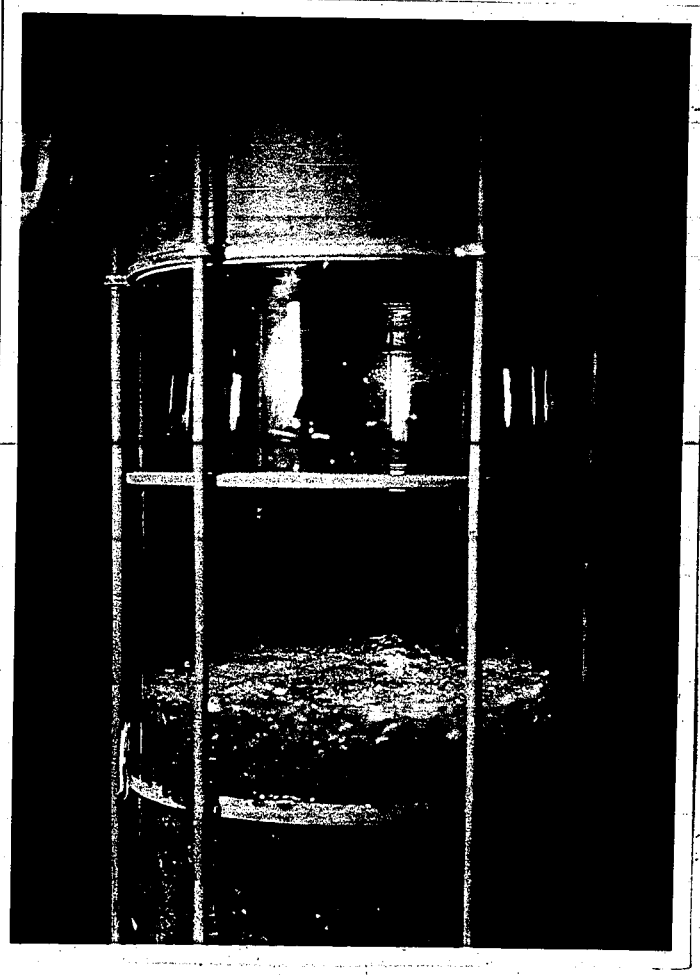


Bild 7

Weiterhin wurde die Glassäule mit einer Kontaktträgermasse von 3 m Schichthöhe aufgefüllt. Hierbei konnte allerding nur der Austritt der Luftblasen aus der Kontaktträgermasse beobachtet werden. Die Luftblasen hatten dabei wieder die gleiche Gestalt und Grösse angenommen, wie beim Eintritt in die Füllkörperschicht.

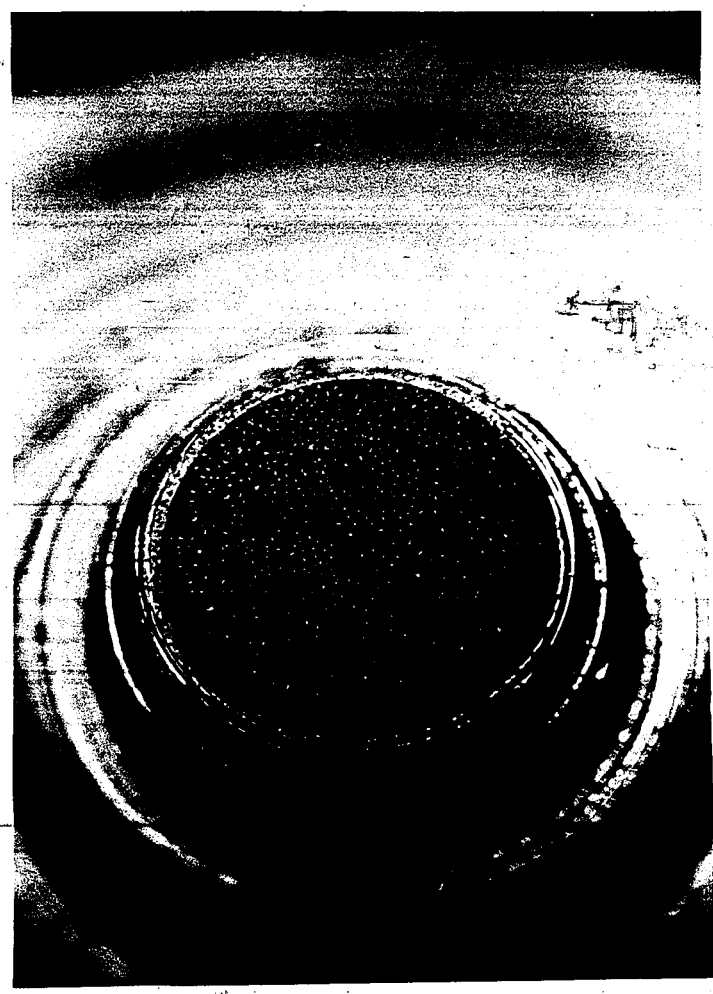


Bild 8

Unterhalb der Füllkörperschicht war wieder ein Anstauen der Luftblasen festzustellen, sodass anzunehmen war, dass innerhalb der Füllkörperschicht bevorzugte Gassen oder Luftkanäle sich eingestellt haben. Um deshalb die Luftverteilung über dem Querschnitt beim Austreten der Luft aus der Füllkörperschicht besser beobachten zu können, wurde die Flüssigkeit bis kurz oberhalb der Füllkörperschicht abgelassen. (s. Bild 7 und 8). Die Aufnahmen geben eindeutig eine gleichmässig über den Querschnitt verteilte Sprudelschicht wieder, sowohl bei sehr geringem (ungefähr 10 cbm/h) als auch grösserem Gasdurchsatz, wodurch sich die Annahme der ungleichmässigen Luftverteilung über dem Querschnitt innerhalb der Kontaktträgermasse nicht bestätigt haben dürfte. Bei der Kontaktträgermasse waren eben gegenüber der Lochplatte bedeutend kleinere und zahlreichere Gasdurchtrittsöffnungen

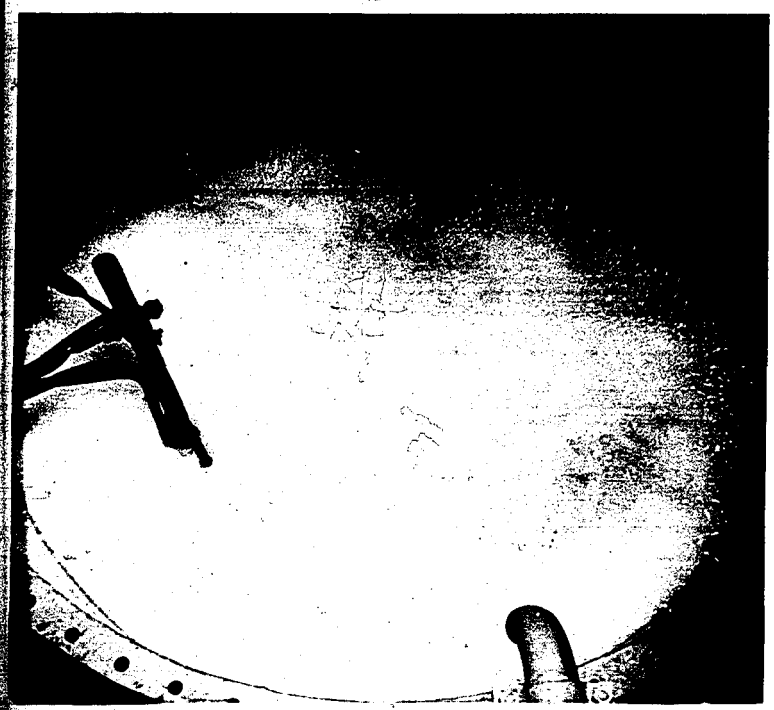


Bild 9

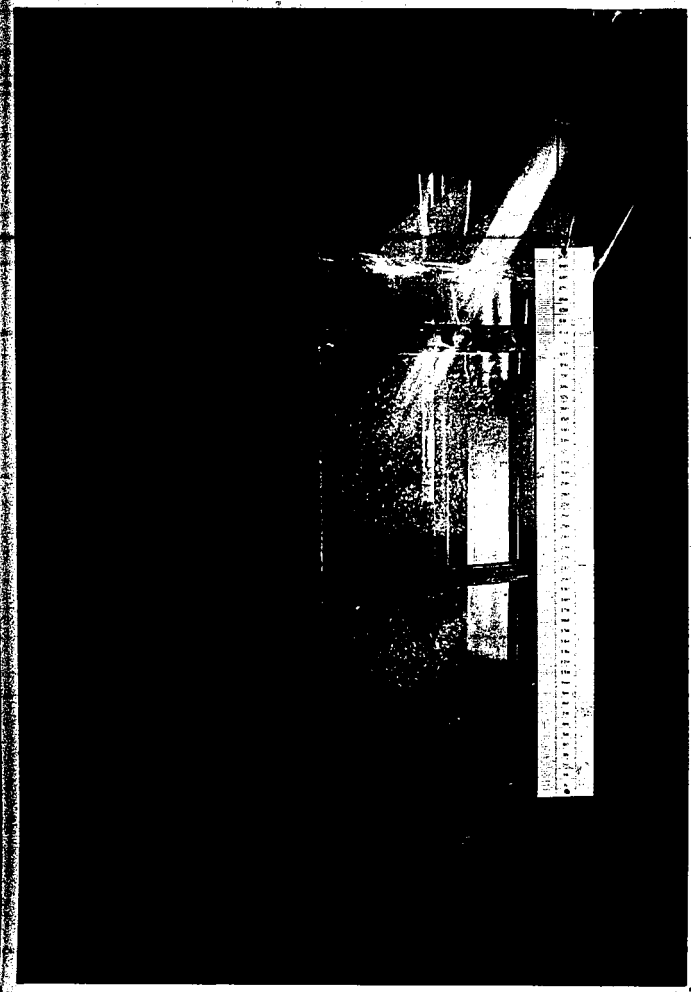


Bild 10

vorhanden, wodurch sich das Anstauen der Luftblasen nicht mehr nachteilig auswirkte. Die Gasverteilung wird deshalb günstiger bei sehr kleinen Kontaktkörpern.

Um die Gasverteilungsart auch auf Kolonnen grösseren Durchmessers ausdehnen zu können, wurde eine Düse von 32 mm ⌀ - Oeffnung in einen Turm von 1500 mm ⌀ eingebaut. Die Grösse der Blasen, die Verteilung und ihre Bewegungsform haben sich gegenüber der 400 mm ⌀-Säule nicht geändert.

Bild 9 gibt die Sprudelschicht in dem Turm wieder. Die Luftblasen können sich natürlich in dem grossen Turm in Bezug auf die Flüssigkeit viel freier bewegen. Die Anlaufstrecke ist demnach auch grösser geworden, was besagt, dass erst nach einer sehr grossen Anlaufstrecke die Luftverteilung über den ganzen Querschnitt vorhanden war. Es ist deshalb bei grösseren Säulendurchmessern ratsam, mehrere Düsen oder eine Rohrschlange mit mehreren Bohrungen einzubauen. Das turbulente Strömungsbild trat schon bei bedeutend geringerem Gasdurchsatz ein.

Es war anzunehmen, dass die Zähigkeit und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit einen grossen Einfluss auf das Strömungsbild ausüben. Da diese beiden Stoffeigenschaften bei Wasser mit steigender Temperatur stark abnehmen, wurde die Glassäule auch mit siedendem Wasser gefüllt. Nach Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, ist der Einfluss dieser beiden physikalischen Grössen nicht sehr vorherrschend. Das Strömungsbild war annähernd dasselbe wie bei kaltem Wasser, auch war die Blasengrösse der Luft nicht verschieden. Die gleichen Feststellungen konnten noch mit kalter und heißer Kaliumchloridlösung gemacht werden, wobei die Luftblasen eher noch etwas kleiner waren (s. Bild 10). Die Stoffeigenschaften der beiden Medien Gas und Flüssigkeit sind derart verschieden gross, dass Aenderungen in den physikalischen Grössen der Flüssigkeit den grossen Unterschied der Stoffeigenschaften kaum beeinträchtigen und daher auch das Strömungsbild weniger beeinflussen. Einen sehr grossen Einfluss wird daher auch nicht

die Erhöhung des Druckes mit sich bringen, obwohl dadurch die physikalischen Grössen etwas mehr einander angeglichen werden.

Ludwigshafen/Rhein, 15. Juni 1944

H i m m e l h a n .

III 000030

Ammoniakwerk Merseburg

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

~~HYDRO~~
30/4.02

Firma: Zusammenfassungen von Berichten

Ort: der Hy-Gruppe, Kw-Gruppe und

Telegrammadresse: anderer Abteilungen.

Branche:

Bemerkungen:

Verwahrungsmappe Nr.:

1	vom		bis	
2	„		„	
3	„		„	
4	„		„	
5	„		„	
6	„		„	
7	„		„	
8	„		„	
9	„		„	
10	„		„	

Schriftstücke dürfen aus dem Hefter nicht entnommen werden.

Berichte - Verzeichnis.

I. Berichte der Hy-Gruppe.

1.	Dr. Kaufmann	Dezember 1929		Versuche ~~über~~ zur Benzinierung von Mittelölen u.dgl.
2.	Dr. Kaufmann	März 1930		Vergleichende Produktversuche und Untersuchung der höchstsiedenden "Siedeschwänze".
3.	Dr. Kaufmann	März 1931		Das Verhalten von Pentan im Benzinierungsofen.
4.	Dr. Kaufmann	April 1931		Vorläufige Versuchsergebnisse bei Benzinierung mit Kt. 5058 Lu.
5.	Dr. Smeykal	Juni 1931		Zusammenstellung von Analysen verschiedener Mittelöle.
6.	Dr. Kaufmann	Juli 1931		Benzinierung von Naphthalin über Kt. 5058 und Wasserstoffverbrauch bei und (vergleichsweise) bei der Benzinierung von Steinkohlenteer-, Braunkohlenteer- und Erdölmitteln.
7.	Dr. Kaufmann	August 1931		Benzinierung von Steinkohlenteerölen.
8.	Dr. Kaufmann	November 1932	III	Das Dehydrierungs-Verfahren zum Klopffestermachen von Benzinen.
9.	Dr.v.d. Horst	Oktober 1933		Vaselinölersatz aus Leuna-Hydrierungsprodukten.
10.	Dr. Kaufmann	Juli 1936	III	Die Benzinierungs-Großversuche in Me 333.
11.	Dr. Weber	Oktober 1936		Raffination von Benzinen mit Metallchloriden.
12.	Dr. Kaufmann u.Dr.Bemmann	Oktober 1936	III	Hydrierung von Steinkohle-Extrakt.
13.	Dr. Kaufmann	Dezember 1936	III	Hydrierung von Steinkohle-Extrakt.(2.Bericht)
14.	Dr. Kaufmann	Mai 1938	III	Versuchsergebnisse zum Projekt Hydrierungsanlage Lützkendorf.
15.	Dr. Kaufmann Dr. Welz und Dr. Woerner	Dezember 1938		Herstellung von Dieselöl aus Kohlemittelöl durch Extraktion mit Butan-SO_2.
16.	Dr. Woerner u. Dr. v.d.Horst.	Dezember 1938		Zerlegung von Kohleextrakten nach Pott-Broche.
17.	Dr. Kaufmann dr. Schrader	Februar 1939		Versuche über die Eignung von Zinksulfid-Kontakten zur Benzinierung von Steinkohleölen inder Gasphase.
18.	Dr. Kaufmann Dr. Welz	März 1939		Herstellung von Dieselöl aus Braunkohlenschwelteer durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln und Aufspaltung der festen paraffinischen Kohlenwasserstoffe.
19.	Dr. Kaufmann Dr. Woerner	März 1939	III	Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen.
20.	Dr. Kaufmann Dr. Welz	Juli 1939	III	Katalytisches Kracken mit staubförmigem Katalysator i. flüssiger Phase.
21.	Dr. Kafmann	Dezember 1941	III	HF-Verfahren und Anlage Moosbierbaum.
22.	Dr. Kaufmann	Juli 1942	III	Flugbenzin durch katalytisches Kracken.
23.	Dr. Welz	Februar 1943	III	Das HF-Verfahren.

00003052

24.	Dr. Gemaßmer Dr. Barkow u. Dr. Rennhak.	März 1943	Untersuchung von estnischem Schieferöl unter besonderer Berücksichtigung der Verwendbarkeit als Rohprodukt für die Oxo-Synthese und für chemische Verarbeitbarkeit.
25.	DI. Otto	August 1943 III	Versuche und Theorie über die Kontaktwiederbelebung beim katalytischen Krack-Schleußverfahren.
26.	Dr. Pobloth	September 1943 III	Katalytisches Kracken in Festbett. Bericht über die K.K.-Versuchsanlage Me 56 in Leuna.
27.	Dr. Welz	Oktober 1943 III	Das Arobin-Verfahren.
28.	Dr. Pobloth	Dezember 1943	Untersuchung über die Verwendbarkeit von Organoble-Eisenkarbonylen als Antiklopfmittel.
29.	Dr. Weber	Februar 1944	Zwischenbericht über den Stand der Kohleabbauversuche.
30.	Dr. Hartmann Dr. Ebeneder	März 1944 III	Untersuchungen ostmärkischer Erdöle.
31.	Dr. Kaufmann	April 1944 III	15 Jahre Treibstoffforschung im Versuchs-Labor Leuna.
32.	Dr. Weise.	Juni 1944 III	Katalytisches Kracken reiner Kohlenwasserstoffe.
33.	Dr. Welz Dr. Ebeneder	Juli 1944	Untersuchung und Vergleich von Redestillationsrückständen aus DHD- und HF-Prozesse.
34.	Dr. Hartmann	August 1944 III	Die Verbrennungsgeschwindigkeit des Kokses, der beim K.K.-Prozess auf dem Kontakt abgelagert wird.
35.	DI. Mijs. DI. Witteveen	November 1944	Vorschläge für eine katalytische Krackanlage (im Schleußverfahren) von 70000 Jato.
36	Dr. Smeykal Dr. Kaufmann	September 31 III	Das Verhalten reiner, im Mittelölbereich siedender Kohlenwasserstoffe bei der Druckhydrierung in der Gasphase.

B e r i c h t e - V e r z e i c h n i s .

II. Berichte der Kw-Gruppe.

1.	Dr. Baumann II.	November 1929		Versuche zur Entschwefelung von Hydrierungsentspannungsgasen.
2.	Dr. Baumenn II Dr. Strätz)	Februar 1938		Die katalytische Dehydrierung von Isobutan.
3.	Dr. Kühn	Dezember 1941	IV	Untersuchung kohlenwassterstoffhaltiger Gase ("Stock-Analyse")
4.	Dr. Pohl II Dr. Nowotny)	Februar 1943	III	Die Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$.
5.	Dr. Kaufmann Dr. Nowotny)	Juli 1943	III	Butan-(Propan) Dehydrierung im Röhrenofen über festangeordnetem Kontakt-
6.	Dr. Nowotny Dr. Faber)	September 1943		Anreicherung bzw. Trennung niederer Paraffin-Olefin-Gemische durch Hilfsstoffdestillation.
7.	Dr. Nowotny	März 1944	III	Die katalytische Dehydrierung von Propan zu Propen.
8.	Dr. Pohl II	August 1944	III	Anreicherung niedriger aliphatischer Olefine aus Olefin-Paraffingemischen durch Silberwäsche unter besonderer Berücksichtigung der Butylenkonzentrierung aus Butylen-Butangemischen.
9.	Dr.Welz Dr.Barkow	Oktober 44	III	Herstellung von Toluol durch katalyt.Abbau höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Berichte - Verzeichnis.

III. Berichte andrerer Abteilungen.

1.	Dr. Michael	Oktober 1926	Zusammenstellung der Arbeiten des Ammoniaklaboratoriums auf dem Holz- bzw. Zellulosegebiet.
2.	Dr. Kaufmann	1926	Versuche über Hydrierung von Furfurol
3.	Dr. Michael Dr. Kaufmann	Januar 1927	Versuche über die katalytische Darstellung von Monomethylamin aus Blausäure bzw. aus Methylnitrit
4.	Dr. Michael Dr. Kaufmann	Januar 1927	Orientierende Versuche über die Druckerhitzung von Holz mit Laugen und dergleichen.
5.	Dr. Michael Dr. Kaufmann	März 1927	Abtrennung des Öles von den bei der Kohlehydrierung anfallenden Teerrückständen mittels überhitzten Wasserdampfes usw.
6.	Dr. Berns	März 1931	Untersuchung von Mittelölen verschiedener Herkunft mittels Testmethoden.
7.	Dr. Häuber Dr. Hirschberg	September 1931	Vorläufige Kalkulationen mit Unterlagen für die Herstellung von Benzolwasserstoffen und Olefin-Gas aus Hy-Gas in " Si "-Apparaturen.
8.	Dr. Giesen	Januar 1932	Kurze Zusammenstellung über die technische Verhalten von Treibstoffen aus Benzin, Benzol, Äthylalkohol und Methanol.
9.	Dr. Paetzold	Oktober 1932	Isomerisierung von Benzin-Kohlenwasserstoffen. I. (Hexan).
10.	Dr. Schlueter	August 1935	Verbrennungswärme von Aethylchlorid.
11.	Dr. Hirschbeck	April 1936	Aethylchloridherstellung aus Vinylchlorid.
12.	Dr. Bossert	April 1936	Verarbeitung von verdünnten Äthylen auf Äthylenoxyd.
13.	Dr. Hirschbeck	April 1936	Hydrierung des Vinylchlorids zu Aethylchlorid
14.	Dr. Friehmelt Dr. Winkler Dr. Frese	Oktober 1936 u. Dezember 1936	Großversuch zur Hydrierung von Steinkohleextrakt.
15.	I.G. Lu Dr. Schmitt	November 1936	II. Gasphase-Großversuch
16.	Dr. Winkler	Dezember 1936	Bericht über Extraktgewinnung und Extrakthydrierung
17.	Dr. Winkler/Frese	Juli 1937	Großversuch zur Hydrierung von Steinkohle-Extrakt.
18.	Dr. Hirschbeck.	März 1938	Über die katalytische Dehydrierung des Isobutans.
19.	Dr. Friehmelt	März 1938	Braunkohle-Extraktion-Großversuch Leuna-
20.	DI. Schwab	April 1938	6434 Kontakt (VK) in strömendem Kreislaufgas.
21.	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Juli 1938	Herstellung von konzentrierten gasförmigen Olefinen (insbes. von Aethylen) aus gasförmigen oder verdampfbaren Paraffin-Kohlenwasserstoffen.
22.	Dr. v. Huhn DI. Scholz	Oktober 1938	Motorische Untersuchung zweier Dieselöle aus dem Kohle-Ofen. Abstreifer.
23.	Dr. Bähr Dr. Kolb	Oktober 1938	Dieselöle aus TTH-Rückstand über 300°C siedend und Anteilen desselben durch Krackung.
24.	Stern	März 1940	Bericht zur 2. Arbeitsgemeinschaft. Analytische und Praeparative Feintrennung von Kohlenwasserstoffgemischen.

00003055

25.	Dr. Kaufmann	April 1941 b. August 1942	Untersuchung des Klopfverhaltens nach dem Überladeverfahren (grundsätzliches).
26.	Dr. Wetzel	Mai 1942	Laborkolonnen für Feindestillationen. Niederschift der 1. Tagung von Verbrauchern und Herstellern von Laborkolonnen für Feindestillation in Jena.
27.	Dr. Wirth	Juli 1942	Die Berechnung und Beurteilung von Öfen für katalytische exotherme und endotherme Reaktionen, die innerhalb enger Temparaturgrenzen verlaufen.
281	Dr. Eckhardt	Februar 1943	Vergleich verschiedener Methoden zur Olefinbestimmung.
29.	Dr. Orlicek	März 1943	Über die Wirtschaftlichkeit der Wärmepumpe bei der Rektifikation.
30.	Dr. Eckhardt	Mai 1943	Über die Ermittlung des Heizwertes von in Leuna hergestellten Benzinen und Ölen aus der Dichte.
31.	Friedr. Uhde	Mai 1944	AT 244 - Erfahrungsaustausch 14.u.15.März 1944 in Leuna - Referatesammlung.
32.	Dr. Eckhardt	November	Übersicht über die Methoden zur Olefinbestimmung.
33.	Dr. Wenzel	Juli 1944	Das Sapropel-Problem. Reise nach Lettland vom 31.5. bis 8.6.1944
34.	Dr. Elm	September 1944	Versuche zur Analyse von Kohlenwasserstoffe Gemischen mittels Farbstoffen.

Zu Hy 36.

Zusammenfassung.

1. Es werden folgende reine Kohlenwasserstoffe bezw. wohl definierte Kohlenwasserstoff-Gemische des Mittelölsiedebereiches hergestellt und der Benzinierung in der Gasphase unter Verwendung der Kontakte 3510 bezw. 5058 unterworfen:

Paraffingemisch	Dicyklohexylmethan
Olefingemisch	Tetralin
Dibutylbenzol	Dekalin
Hexahydrodibutylbenzol	Isopropylnaphthalin
Diphenyl	Isopropyldekalin
Dicyklohexyl	Dekahydroacenaphten
Diphenylmethan	Hexadekahydropyren.

2. Durch Analyse der bei der Spaltung entstehenden Produkte wurde der Spaltungsverlauf und die Spaltungsfähigkeit der einzelnen Kohlenwasserstoffe untersucht.

3. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung des Kontaktes 3510 zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoffen in Bezug auf Benzinierbarkeit wesentliche Unterschiede bestehen. Die Kohlenwasserstoffe wurden hinsichtlich ihrer Benzinierbarkeit zu bestimmten Gruppen zusammengefaßt.

4. Kontakt 5058 vermag alle Kohlenwasserstoffe bis einschließlich der tricyklischen Kohlenwasserstoffe zu Benzin-Kohlenwasserstoffen abzubauen. Nur das tetracyklische System des Hexadekahydropyrens vermag auch dieser Kontakt nicht zu sprengen.

gez. Smeykal gez. Kaufmann.

305BB

Zu Hy 35. Abschrift!

Z u s a m m e n f a s s u n g .

1.) Auf Wärme-Ökonomie-Gebiet konnten wir nur einen Vorschlag machen, und zwar die Benützung von Luft von 200°C im Vorheizer (siehe VIb). Weitere Wärme-Ersparnisse sind in diesem eng umgrenzten Gebiet kaum noch möglich. Die Lage dürfte sich vielleicht ändern, wenn man die Stabilisierung und die Trennung von Benzin und Dieselöl mit berücksichtigt. Da hier jedoch keine Unterlagen über die Destillation vorliegen und ein Studium dieses Problemes außerhalb unseres Auftrages lag, haben wir uns nicht weiter hiermit befaßt

2.) Wie schon unter VIf, g und h erwähnt, haben wir, so nur möglich, indentische Kühler (Kondensatoren) benützt. Rohrbündel und andere Unterteile sind somit auswechselbar, so daß eine geringe Anzahl Reserveteile auf Lager gehalten werden kann.

3.) Übersichtskeithalber haben wir in Anlage XII noch den Temperatur-und Druckverlauf im Kontaktofen gegeben. Zu dem Druckverlauf sei noch bemerkt, daß der Druck von 400 mm W.S. im Unterteil des Regenerationsofens sich vermutlich automatisch einstellen und der Druck von 400 mm im oberen Teil der Krackkammer wahrscheinlich künstlich erzeugt werden muß.

3056C

Zu Hy 34. Abschrift!

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Reaktionsgeschwindigkeit des auf dem Krackkontakt niedergeschlagenen Kokses wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 390° und 535° bei isothermen Verbrennungsverlauf bestimmt. Für die Versuche wurde Kontakt benutzt, worauf 2,8 und 4,2 Gew.% Koks/Kontakt abgelagert waren. Die Versuchsergebnisse sind in Form eines Kurvenblattes zusammengestellt.

gez. Dr.Hartmann.

3056D

Abschrift!

Zu Hy 33.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es wurde versucht, die Zusammensetzung der Destillationsrückstände aus dem HF- und DHD-Prozeß analytisch zu ermitteln. Nach einer kurzen Skizzierung der Aufgabestellung und Analysenmethoden wurden die bei den verschiedenen Ausgangsprodukten erhaltenen Ergebnisse besprochen. Der HF-Rückstand war durch einen höheren Prozentsatz an unter 210° siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen gekennzeichnet., die im wesentlichen aus Alkylbenzolen bestehen. Bei Betrachtung des gleichen Siedebereiches ergaben sich dagegen abgesehen vom Substitutionsgrad der Naphthaline keine wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Rückstände. Abschließend wurde der analytische Befund mit den Anschauungen über die Entstehung der Rückstände und ihr Verhalten bei der Benzinierung verglichen.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr. Welz gez. Dr.Ebeneder

3056E

Abschrift!

Zu Hy 32.

Zusammenfassung.

Folgende Kohlenwasserstoffe wurden hergestellt und über dem Kontakt 3248 einer katalytischen Spaltung unterworfen:

n-Dekan	n-Decen	Xylol	iso-Amylcyclohexan
n-Heptadekan	n-Ceten	Durol	Dicyclohexyl
i-Dodekan		iso-Amylbenzol	Dicyclohexylethan
		Diphenyl	
		Diphenylmethan	
		-Methylnaphthalin	
		Tetralin	

Die Krackprodukte der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden weitgehend analysiert, sodaß nahezu sämtliche bei der Spaltung gebildeten Kohlenwasserstoffe möglichst einzeln und quantitativ erfaßt wurden. Aus den zahlreichen Einzeldaten (Tabellen, Kurven) wurde jeweils ein Bild von dem Reaktionsmechanismus gegeben. Die Spaltergebnisse der gewählten Ausgangsstoffe wurden sinngemäß miteinander verglichen. Auf diese Weise konnten neue Erkenntnisse über den Verlauf der Aufspaltung beim Prozeß des katalytischen Krackens sowie insbesondere über den Einfluß der Ausgangsprodukte gewonnen werden.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Weise.

3056F

Zu Hy 31 keine Zusammenfassung.

Zu Hy 30. Abschrift!

Zusammenfassung.

In großen Zügen lassen sich die bisher untersuchten ostmärkischen Öle in drei Gruppen einteilen:

Die Gruppe I ist am einheitlichsten und umfaßt folgende Öle:
BA 28, 35, 40, 7a, 13, 33, 10a, 34a, Hau 16, 17, 22, 29.

Die Öle dieser Gruppe weisen einen relativ hohen Benzingehalt auf (14 - 16 Gew.% Benzin bis 200°). Ihr Charakter ist paraffinisch.

Die Gruppe II ist nicht mehr so einheitlich wie Gruppe I. Sie umfaßt die Öle BA 3a, 41, 19a, GA 7, 17, 35, 40, 42, 59 mit einem mittelren Benzingehalt (5-9 Gew.% Benzin bis 200°). Der Charakter der Öle schwankt zwischen paraffinisch und naphthenisch, wobei naphthenisch überwiegt.

Zur Gruppe III gehören BA 8, 21, 55, 51, 67, 68, 70, 76, 77, 78, EPG 54, 57, 62, 65 Öle, welche einen besonders niedrigen Benzingehalt aufweisen (1 - 5 Gew.% Benzin bis 200°). Die Benuine konnten infolge der geringen Menge nur teilweise genau untersucht werden. Der Charakter der Öle ist naphthenisch.

Einen besonderen Typ stellt das Öl BA 2 dar. Charakteristisch an diesem Öl ist sein hoher Gehalt an Aromaten und das Fehlen von Naphthenen im Benzinsiedebereich Das Mittelöl 200 - 400° zeigt einen erhöhten Olefingehalt (20 - 25%).

Ausblick

Da es sich bei dem vorliegenden Bericht nur um den ersten Teil einer laufenden Untersuchungsarbeit handelt und da, wie uns von authentischer Seite mitgeteilt wurde, die Auswahl der uns bisher übersandten Proben insbesondere der ersten 20 Proben noch nicht nach gewissen einheitlichen Gesichtspunkten erfolgen konnte, so glauben wir, daß der vorliegende Bericht mit dazu beitragen wird, eine systematische Auswahl der künftig zu untersuchenden Proben zu gewährleisten.

Weiterhin hoffen wir, daß durch laufende Übermittlung von Proben aus bereits untersuchten Bohrungen, soweit es sich um wirtschaftlich bedeutendere Quellen handelt, das vorliegende Bild vervollständigt werden kann und daß wir dem Geologen bei der uns schon seit längerer Zeit in Aussicht gestel ten Stellungnahme zu der gemeinsam zu bearbeitenden Aufgabe durch unseren Bericht bereits einige interessante Hinweise geben konnten.

Als besonders interessantes Endergebnis dieser Untersuchungen soll angestrebt werden, Zusammenhänge zwischen chemischen Befunden und geologischer Lage bzw. Herkunft der einzelnen Rohöle herauszufinden.

gez. Dr.Kaufmann, gez. Dr.Hartmann, gez. Dr.Ebeneder.

00003058

Abschrift!

Zu H_y 29.

Zusammenfassung.

Die Braunkohle besitzt einen hohen Gehalt an Sauerstoff, welch letzterer bei der Druckhydrierung der Kohle größtenteils in wertloses Wasser übergeführt wird und damit nicht nur für die Gewinnung verwertbarer, sauerstoffhaltiger organischer Stoffe verloren geht, sondern überdies noch große Mengen an wertvollem H_2 für die Wasserbildung verbraucht.

Diese Tatsache gab Veranlassung zu experimentellen Studien mit dem Ziel der Ermittlung von Reaktionsbedingungen, unter denen sich wenigstens ein Teil dieses Sauerstoffes (z.B. in einer Vorstufe der Hydrierung) in brauchbare organische Verbindungen umwandeln ließe, Da der Braunkohlenwasserstoff nur zum kleineren Teil im Montanwachs des Braunkohlenbitumens, zum größten Teil jedoch in den Huminsäuren bzw. den Huminen der Kohle gebunden ist und letztere Stoffklassen konstitutionell eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Molekülaufbau des Lignins besitzen, war es naheliegend, zunächst Abbaustudien am Lignin als Modellsubstanz vorzunehmen.

Als unmittelbarer Ausgangspunkt unserer Versuche wählen wir die Nachprüfung des D.D.R.P. 709 943 von Suida-Prey, das vorgibt, aus Lignin durch Behandlung mit Alkoholen und Kalk bei 500° 70 bis 80% an Phenolen, Phenolcarbonsäuren und Neutralöl von Phenoläthercharakter gewinnen zu können.

Wir konnten wohl die im Patent angegebenen Neutralölausbeuten bestätigen, keineswegs jedoch auch nur annähernd die Phenolausbeuten erreichen.

Nachdem auch weder der Zusatz von Kontakten (Formiate des Ni und Zn; $NiCO_3$) noch die Beigabe elementaren H_2 (80 at) noch auch die Wahl tieferer Temperatur (260°) bessere Ergebnisse brachten, gingen wir zu höheren Reaktionstemperaturen (400 und 475°) über.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Versuche mit Lignin	2
1. Versuche mit geringerem H_2-Druck (20 bis 45 at)	2
2. Vergleich von Wasserzusatz mit Methanolzusatz	3
3. Vergleichsversuche mit verschiedenen Kontakten	3
4. Trockenhydrierung bei 475° und 160 at H_2 (mit $NiCO_3$)	4
5 Naßhydrierung bei 450° und 80 at H_2 (mit Fe_2O_3)	4
II. Versuche mit Braunkohle	
1. Hydrierung mittels Methynols bei 300°	5
2. Trockenhydrierung bei 400°	5
3. Hydrierung mit H_2O-Zusatz bei 400°	5
4. Trockenhydrierung bei 475°	6
5 Hydrierung mit H_2O-Zusatz bei 475°	6
III. Versuche mit Dr.Fröhlich-Öl	6
1. Versuche ohne Kalkszusatz	7
2. Versuche mit Kalkzusatz	7

Zu Hy 28. Abschrift!

Zusammenfassung.

Diäthylblei-Eisentetrakarbonyl und Diphenylblei-Eisentetrakarbonyl wurden hergestellt und auf ihre Verwendung als Antiklopfmittel untersucht. Beide Verbindungen erreichen die Eigenschaften des Bleitetraäthyls nicht. Sie haben eine geringere Antiklopfwirkung, sind leichter zersetzlich und nur sehr beschränkt benzinlöslich.

gez. Dr. Kaufmann Gez. Dr. Pabloth.

Zu Hy 27.

Absc rift!

Z u s a m m e n f a s s u n g.

In dem Bericht wird die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Verarbeitung des bei dem HF-Prozeß anfallenden über 165° siedenden aromatischen Destillationsrückstandes auf ein Hochleistungsbenzin beschrieben. Dieses sogenannte "Arobin"(Aromatenbenzin)-Verfahren ermöglicht die Herstellung eines Benzins mit 70 - 75 Vol.% Aromaten aus HF-Rückstand durch Hochdruckhydrierung über Spezialkontakte bei normalen Benzinierungsbedingungen.

Bei einer Ofenbelastung von 1,0 kg/l Kontakt/Stunde (Frisch- + Kreislaufprodukt ca. 1 : 1), ca. 400° Kontakttemperatur, 200 Atm. Gesamtdruck wird mit 85-87 %iger Ausbeute eine Arobin-Leistung (-165°) von 0,43 Kg/l Kontakt/Stunde erzielt. Der chemische Wasserstoff-Verbrauch beträgt ca. 360 cbm/to Arobin.

Die verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten zur Herstellung aromatenreicher Benzine aus sonstigen aromatenreichen Mittelölen werden miteinander verglichen und dabei die Vorteile des neuen Verfahrens herausgeschält.

In Kleinofenversuchen wird der Einfluß des Katalysators und der Arbeitsbedingungen ermittelt und ein Überblick über die Qualität und die Zusammensetzung der entstehenden Benzine gegeben.

Nachdem die Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten des Arobin-Verfahrens sichergestellt sind, werden z.Zt. Erhebungen über die Einschaltung dieses Prozesses in die vorhandenen und noch erstehenden DHD-Anlagen angestellt, insbesondere im Vergleich zu dem bisher üblichen Wiedereinsatz der DHD-Rückstände in den gesamten Gasphaseweg (Vorhydrierung, Benzinierung, DHD-Behandlung) mit seinem verhältnisweise viel höheren H_2-Verbrauch und Hochdruckraumbedarf.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Welz.

Zu Hy 26. Abschrift!

Zusammenfassung.

Das katalytische Krackverfahren mit fest angeordnetem Katalysator "Festbett-Verfahren" wurde in der halbtechnischen Versuchsanlage Me 56 durchgeführt. Die einzelnen Arbeitsgänge wurden bereits durch eine Automatik abgewickelt.

Der reinen Krackung von Mittelölen wurden nur wenige Versuche gewidmet, da Öle und Kontakt nicht den Anforderungen entsprachen.

Ausgiebig wurde die Wiederbelebung des Kontaktes studiert und dabei die Zündvorgänge am verkokten Kontakt geklärt.

Die Regenerationsversuche ergaben, daß technisch sicher ohne Schädigung des Kontaktes allein eine drucklose Kreislaufregeneration arbeitet, wenn größere Koksmengen als 1 Gew.% bezogen auf den Kontakt abzubrennen sind, dabei muß für eine Abscheidung des entstehenden Wasserdampfes gesorgt werden.

Bei Koksmengen kleiner als 1% ist eine Kontakt-Wiederbelebung mit reiner Luft in geraden Durchgang vorteilhafter. Jedoch ist zur Zeit bei unserer Betriebsweise für eine technisch Anlage eine Kontaktverkokung von 2 % zu erwarten.

Die zur Regeneration benötigten Gasmengen und erforderlichen Zeiten würden bestimmt.

Schließlich waren die Ofenspülungen Gegenstand der Versuche.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Pebloth.

Zu Hy 25.

Abschrift!

Zusammenfassung.

Es wird die Entwicklung der Regenerationsweise am ersten Versuchsschleußofen für katalytisches Kracken in ihrem einzelnen Phasen beschrieben und auf die Betriebserfahrungen eingegangen. Ferner werden für die günstigste Regenerationsweise, die Regeneration mit Luft in geraden Durchgang, die Wärmeberechnungen zunächst für veränderliche Koksablagerungen und dann für den einer Großanlage zugrundezulegenden Fall mit einer bestimmten Koksmenge pro Kontakt angebeben.

Die Koksmenge wird nicht, wie sonst üblich, auf das Einspritzprodukt bezogen, sondern durchweg auf das Kontaktgewicht.

Die erforderliche Regenerationsluftmenge sowie die dafür erforderliche Austauscherfläche wird immer auf 1 m^3 zu regenerierenden Kontakt bezogen.

Um die vielen Abhängigkeiten anschaulich möglichst zugleich darstellen zu können, wird oft die dreidimenzionale Darstellung gewählt. Es soll so erleichtert werden, in der zu erstellenden technischen 650 Ltr.-Krackraumzustand, der an der vorhandenen halbtechnischen Anlage nicht ermittelt werden kann, aufzufinden, um bei der Erstellung einer Großanlage mit dem Minimum an Bauvolumen, Eisenkontingent und Energie auszukommen.

Weiterhin wird der Wasserdampfgehalt im Regenerationsgas und seine Abhängigkeit von den einzelnen Fakturen angegeben. Schließlich wird noch in einer einzelnen Überschlagsrechnung die grundsätzliche Überlegenheit einer kontinuierlichen Kontaktwiederbelebung mit Luft, die im Gleichstrom mit dem Kontakt gefahren wird und beim Beginn der Wiederbelebung etwa 200° heißer als der Kontakt ist, nach dem jetzigen Stand der Erkenntnisse beim Vergleich mit einer gleichen Anlage, jedoch mit festangeordneten Kontakt, gezeigt.

gez. Dipl.-Ing. Otto.

Zu Hy 24. Abschrift!

Zusammenfassung.

Estnisches Schieferöl wurde durch rektifizierende Destillation in mehrere Fraktionen zerlegt und diese als Einsatzprodukt für die Oxo-Synthese und für Direktsulfierung geprüft.

Die bis 200° siedenden Anteile sind ohne jede Vorbehandlung direkt oxierbar, wobei 40 - 45 % des Produktes in Alkohole überführbar sind. (C-Zahl dieser Alkohole C_8 - C_{13})

Alle über 200° siedenden Anteile müssen, ehe sie einer weiteren chemischen Umsetzetzung unterworfen werden, mit verdünnter Schwefelsäure und Lauge gewaschen werden, oder durch eine selektive Raffination, wie z.B. mit flüssigem SO_2 und Butan vorgereinigt werden. Die vorraffinierten über 200° siedenden Öle lassen sich über die Oxo-Reaktion zu etwa 20% in Alkohole umwandeln. Durch Direktsulfierung der vorraffinierten Öle lassen sich cä. 25 - 30% in Sulfonate überführen, die jedoch wegen der dunklen Farbe nur als technische Emulgatoren oder Spalter Verwendung finden können. Der erzielbare Umsatz von etwa 20% bei der Oxierung liegt in der selben Größenordnung wie er bisher bei Einsatz von Krackgasölen auf Erdölbasis erzielt werden konnte. Der Umsatz von 20% ist so gering, daß sich eine Wirtschaftlichkeit nur bei sehr niedrigem Einstandspreis des Schieferöles ergeben wird.

Sollen aus den Alkoholen durch Sulfierung Waschmittel hergestellt werden, so ist es nicht erforderlich, die Alkohole rein abzutrennen, sondern sie können gemeinsam mit dem Neutralöl sulfiert und das Neutralöl durch Extraktion abgetrennt werden.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Zahlenwerte gegenübergestellt.

Fraktion	% d. Rohöles	Dichte	Br.Z.	% saure Öle	% Umsetzbares drch. Oxo-Reakt.	Eigenschaften und C-Zahl	Verwendungsmöglichkeit d.Alk.
Benzin bis 200°	10 %	0,759	25	0,13	40 - 45	8 - 12	Weichmacher od. Esteröle
Fraktion 200-250°	10 %	0,849	34	-	20 - 22	12 - 15	Waschmittel
Fraktion 200-300°	13 %	0,862	19	-(4,05)+	20	12 - 17	Waschmittel
Fraktion 230-340°	25 %	0,917	27	-(10,4)+	20	14 - 20	Waschmittel

Zur genaueren Ausprüfung der erhältlichen Reaktionsprodukte und zur Festigung der ermittelten Ergebnisse sind weitere Versuche mit größeren Produktmengen unerläßlich.

+ Vor der Raffination

gez. Dr.Gemassmer gez. Dr.Barkow gez. Dr.Rennhak.

Zu Hy 23. Ab schrift!

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Der Bericht gibt einen ausführlichen Überblick über die Entwicklung und den neuesten Stand des HF-Verfahrens im Versuchslaboratorium in Leuna.

Systematische Versuche in kleinen elektrisch beheizten Versuchsöfen dienten zunächst dazu, die günstigsten Kontakte und Arbeitsbedingungen für das Verfahren zu ermitteln. An Hand von Kurven und Tabellen wird die Abhängigkeit der Produktverteilung, HF.Benzinausbeute und Qualität vom Ausgangsprodukt, Druck, der Temperatur, Belastung und Kreislaufgasmenge eingehend dargestellt.

Zur weiteren Beschaffung von Konstruktionsunterlagen für eine großtechnische Durchführung des Verfahrens in Moosbierbaum wurden außerdem Versuche im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Hierbei kamen zwei verschiedene Ofenprinzipien zur Anwendung:

1. Ein System von 3 hintereinandergeschalteten unbeheizten Schachtöfen, von denen jeder mit einem Vorheizer versehen war und
2. ein gasbeheizter Röhrenofen.

Es werden die Vor- und Nachteile beider Ausführungsformen, besonders im Hinblick auf Produktverteilung, Benzinqualität und Leistung des Verfahrens geschildert. Weitere Versuche erstrecken sich darauf, eine Verbilligung des Röhrenofenaggregates durch Nachschaltung eines Schachtofens zu erreichen.

Zahlreiche Produktstudien mit den verschiedenartigsten rumänischen und ungarischen Erdölbenzinen und mit Hydrierbenzinen ergaben Richtlinien für die Auswahl geeigneter Einsatzbenzine für den HF-Prozeß aus den gegebenen, möglichen Rohbenzinen und über deren Verarbeitbarkeit. Weiterhin konnte durch systematische Versuche mit reinen paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen und möglichst genauer Untersuchung der Reaktionsprodukte ein näherer Einblick in den Chemismus des HF-Verfahrens gewonnen werden.

Abschließend wird ein Überblick über die wichtigsten Qualitätsdaten spez. die Überladbarkeit und die Lagerbeständigkeit von HF-Benzinen gegeben, sowie die Verwendungsmöglichkeit des als Nebenprodukt anfallenden Destillationsrückstandes erörtert.

In einem Nachtrag wurden noch die im Fall einer Erhöhung des Dampfdruckes und des Siedeendpunktes sich ergebenden Veränderungen in der Ausbeute und Qualität des HF-Benzins kurz gestreift.

gez. Dr. Kaufmann gez. Dr. Welz.

Abschrift.

Zu Hy. 22

Zusammenfassung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	3
Festbettverfahren	
Apparatur	3
Kontakte	3
"Produktverteilung"	4
Qualität des KK-Benzins	5
Kontaktregeneration	7
Schleußkontakt-Verfahren	8
Staubkontaktverfahren in der Gasphase	9
Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase	10
Ausblick	10

Welche der 4 möglichen Kombinationen zur Anwendung kommen kann, hängt weitgehend von der gewünschten Menge und Art der Endprodukte und von wirtschaftlichen Erwägungen ab, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Frage, welche der drei möglichen Arbeitsmethoden für das Kracken selbst zur Herstellung von Flugbenzin gewählt werden soll, - ob mit festangeordnetem, wanderndem oder stabförmigem Katalysator - müssen wir zur Zeit so beantworten: Für großtechnische Planungen haben wir für das Festbettverfahren genügende Unterlagen Das uns vorteilhafter erscheinende Schleußverfahren konnten wir in der viel kürzeren Versuchszeit noch nicht bis zur Betriebsreife durchentwickeln. Wir glauben aber, daß wir in mehreren Monaten soweit sein werden, wenn wir in einem größeren Schleußofen-Aggregat (1cbm-Krakkraum) Versuche durchführen können. Die sehr aussichtsreiche Arbeitsweise mit staubförmigem Kontakt bedarf sicher noch längerer Zeit bis zur Durchentwicklung auf großtechnischen Stand.

gez. Dr.Kaufmann.

00003066

Zu Hy 21. keine Zusammenfassung.

Referat gehalten in der Mineralöl-Besprechung in Berlin am 26.11.1941.

Betr.: HF-Verfahren und Anlage Moosbierbaum.

Abschrift!

Zu Ly 20.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es wird ein Verfahren zur katalytischen Druckspaltung in flüssiger Phase beschrieben, die mit ihm erzielbaren Ergebnisse an Hand von Versuchen mit Kogasin und Erdölfraktionen geschildert und die Abhängigkeit dieses Verfahrens von Temperatur, Druck, Belastung und erforderliche Kontaktkonzentration untersucht. Außerdem wird das Verfahren mit dem drucklosen katalytischen Verfahren und der nichtkatalytischen Druckspaltung verglichen.

Die Vorteile des neuen Verfahrens sind kontinuierliche Arbeitsweise, hohe Ofenleistung und dadurch kleine und einfache Apparatur, günstige Produktverteilung, Verwertung billiger, natürlicher Erden als Katalysator und hohe Oktanzahl des entstehenden Benzins.

Es wurde außerdem die Anwendung des Verfahrens auf die Reformierung von Schwerbenzin und die Druckspaltung von hochsiedenden Rückständen untersucht.

Zum Schluß wurde versucht, eine Beurteilung des Verfahrens nach den bisherigen Ergebnissen zu geben.

gez. Dr. Kaufmann gez. Dr. Welz.

Abschrift!

00003068

Zu Hy 19.

Zusammenfassung.

Anlaß und Zweck

Im Frühjahr 1938 erhielten wir von Herrn Dir.Dr. Bütefisch den Auftrag, Versuche über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen aufzunehmen. Im Hinblick auf vertragliche Vereinbarungen mit befreundeten amerikanischen Gesellschaften, die seit längerer Zeit auf diesem Gebiete arbeiten, galt es, die Erfahrungen der I.G. auf dem katalytischen Gebiete, wie auch auf dem der Kohlen- und Öleveredlung heranzuziehen, um in Zusammenarbeit mit unseren Vertragspartnern in möglichst kurzer Zeit zu günstigen Ergebnissen zu gelangen. Es war dabei zu berücksichtigen, daß bereits von Seiten der "Houdry Process Corporation" Erfahrungen über katalytisches Kracken vorliegen, die in zahlreichen Patenten niedergelegt sind, sodaß zwangsläufig die weitere Aufgabe gestellt war, unsererseits bei der endgültigen Auswahl von Katalysatoren und Arbeitsweise außerhalb dieses Schutzumfanges zu bleiben.

Apparatur und Arbeitsweise.

Für unsere Versuche mit festangeordneten Katalysatoren wählten wir zwei Apparaturtypen. Zur ersten Ausprüfung der Katalysatoren (Kontakte) dienen 8 Kleinöfen mit je 110 ccm, beziehungsweise 170 ccm Kontaktraum, zu eingehenderen Untersuchungen 8 je 1,7 Liter Kontakt fassende röhrenförmige Öfen. Diese Apparaturen bedingen eine Arbeitsweise, die durch wechselweises Kracken und Wiederbeleben des koksbeladenen Katalysators gekennzeichnet ist. Die Überprüfung der Kontaktaktivität in den Kleinöfen wird für alle Katalysatoren, ohne Rücksicht auf die zweckmäßige Verteilung der Reaktionsprodukte, bei gleichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung des gleichen Öles vorgenommen. Die günstigsten Arbeitsbedingungen, die eine gute Produktverteilung bei möglichst hoher Benzinausbeute bewirken, werden empirisch ermittelt. Im allgemeinen werden bei natürlichen Kontakten (aktivierte Bleicherden) Kracktemperaturen zwischen 450 und 460°C, bei synthetischen Kieselgel-Aluminiumoxyd-Kontakten solche von 400 bis 425°C angewendet. Die Krackperiodendauer beträgt sowohl für natürliche als auch synthetische Katalysatoren in der Regel 30 bis 60 Minuten, in besonderen Fällen auch 2 Stunden, während die Wiederbelebungsdauer die gleiche bis doppelte Zeit in Anspruch nimmt. Bei synthetischen Kontakten wird gewöhnlich der zwei-bis dreifache Durchsatz gegenüber den aktivierten Erden gewählt. Auch das Kracken mit staubförmigem Kontakt im Dampfphase wurde mit verschiedenartig gebauten Apparaturen bearbeitet, doch werden diese Versuche zur Zeit nur beiläufig fortgesetzt, nachdem eine gänzlich andersartige Arbeitsweise, nämlich das Kracken mit Staubkontakt in flüssiger Phase unter Druck zu überraschenden, wesentlich günstigeren Ergebnissen geführt hatte. Besonders beim Spalten von wasserstoffreichen Ölen (Kogasin II) konnten bei außerordentlich hohen Durchsätzen und merklich geringerer Gas- und Koksbildung sehr hohe Benzinausbeuten erzielt werden. Da jedoch diese Arbeiten noch zu sehr im Entwicklungsstadium stehen, ist vorerst von einer Berichterstattung hierüber abgesehen worden.

Ergebnisse.

a) Natürliche Katalysatoren

Einige deutsche Bleicherden, insbesondere Terrana und Frankonit, konnten durch Behandeln mit Säuren oder Salzlösungen, insbesondere der Chloride und Sulfate des Magnesiums, Aluminiums und Mangans, soweit aktiviert werden, daß sie die Spaltwirkung der Superfiltrolkontakte erreichten, in verschiedenen Fällen auch übertrafen. Als bester Kontakt dieser Art wurde deutsche "Frankonit"-Erde ermittelt, die mit Schwefelsäure oder Magnesiumchloridlösung behandelt wurde. Die Überlegenheit zeigt sich besonders in besserer Dauerhaltbarkeit und geringerer Temperaturempfindlichkeit.

b) Synthetische Kontakte

Am besten bewährte sich die Kombination Kieselgel-Aluminiumoxyd. Es wurden die starke Abhängigkeit der Aktivität von der Porengröße des Kieselgels festgestellt und geeignete Herstellungsweisen hochaktiver Kontakte entwickelt. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Aktivität, Formfestigkeit und wirtschaftlichen Herstellung erscheint für stückige oder geformte Katalysatoren das mechanische Homogenisieren der getrennt gefällten Bestandteile besonders vorteilhaft. Die aktivsten Kontakte, deren Festigkeit allerdings noch nicht voll befriedigte, übertrafen in Bezug auf Spaltwirkung die aus zahlreichen amerikanischen Berichten bekannten Ergebnisse. Das durch die Patente der "Houdry Process Corporation" beanspruchte Kieselgel-Aluminiumoxyd-Verhältnis bietet keine Vorteile und bedeutet somit keine Beschränkung.

Bei geeigneten Reaktionsbedingungen zeigten diese hochaktiven Kieselgel-Aluminiumoxyd-Katalysatoren eine ähnliche Produktverteilung wie aktivierte Bleicherden. Beispielsweise wurden aus 100 Gewichtsteilen West Texas Gasöl mit dem $SiO_2 \cdot Al_2O_3$-Kontakt. Nr. 1726 55/3 B_7 bei einem Arbeitsverlust von 2,1% folgende Reaktionsprodukte erhalten:

Stabilisiertes Benzin	:	33,7 Gewichtsteile (=39,7 Volumteile)
Restöl	:	50,6 Gewichtsteile
C_3+C_4-Kohlenwasserstoffe	:	8,2 "
Gas	:	1,7 "
Koks	:	3,7 "

c) Produktversuche

Gegenüber den von uns untersuchten, sich fast gleich verhaltenden ausländischen Erdölen wurden auch deutsche Erdöle, ferner besonders Fraktionen der $CO-H_2$-(Fischer)-Synthese (Kogasin II) und Braunkohlehydrierungsprodukte auf ihr Krackverhalten untersucht. Hierbei zeigten sich teilweise stark abweichende Ergebnisse gegenüber den mit Erdölfraktionen erzielten. Nochmalige Krackung von "Restölen" ergab sich in jedem Falle eine schlechtere Spaltbarkeit als die Frischöle.

Weiterarbeit.

Bei der Fortführung der Arbeit auf dem Gebiet des katalytischen Krackens soll die Weiterentwicklung der Katalysatoren unter Berücksichtigung der bisherigen Erkenntnisse und verschiedener Beobachtungen als Vorversuchen, die auf Verbesserungsmöglichkeiten der Selektivität hinsichtlich der gewünschten Reaktionsprodukte schließen lassen, mit besonderem Nachdruck betrieben werden. Das Studium des Einflusses der Versuchsbedingungen während des Krack- und mehr als bisher auch während des Wiederbelebungsprozesses bleibt in Verbindung mit der noch ausstehenden näheren Ausprüfung verschiedener, besonders ausgewählter Kontakte weiterhin Ziel der Versuche.

Durch Aufnahme von Versuchen über "Viskositätsbrechen", "Reforming" und Aromatisieren soll der Siedebereich der zu verarbeitenden Produkte nach oben und unter erweitert werden. Schließlich soll an bestimmten Erdölen auch wiederholtes Kracken und Einschalten der vorerwähnten Prozesse die Möglichkeit weitestgehender Überführung in hochwertige Benzine studiert werden.

Unabhängig von diesen Arbeiten mit stückigem Kontakt in Dampfphase werden in oben erwähnten Versuchen mit staubförmigen Katalysatoren, insbesondere in flüssiger Phase, intensiv weitergeführt werden.

Die im Frühjahr 1938 begonnenen Arbeiten werden im Versuchs-Laboratorium (Leitung Dr. Herold) ausgeführt; es beteiligen sich daran folgende Herren

Dr. Kaufmann (Leiter der Versuchsgruppe, nebenamtlich)
Dr. Woerner (Durchführung und Leitung der drucklosen Versuche)
Dr. Welz (Kracken mit Staubkontakten)
Dr. Hill (Kontakt-Entwicklung und -Herstellung).

Zu Hy-18.

Abschrift!

Zusammenfassung.

Die Möglichkeit einer Erhöhung der Dieselölausbeute aus Braunkohlenschwelteer durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln und Aufspaltung der hochsiedenden wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe im Teer wurde in einigen Versuchen geprüft.

Als selektive Lösungsmittel kamen Methanol, Leichtbenzin, Phenol und SO_2 bzw. Butan-SO_2 zur Anwendung. Die Aufspaltung der festen Paraffine erfolgte durch Druckdestillation oder möglichst schonende Krackung der mit selektiven Lösungsmitteln erhaltenen Raffinate.

Als beste der untersuchten Teeraufarbeitungsmethoden erwies sich eine vorherige Entparaffinierung, die mit SO_2 vorgenommen wurde, Krackung des so erhaltenen Paraffins bei möglichst niedrigen Temperaturen und Extraktion des entparaffinierten Teeres mit Butan-SO_2. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen in der Erziehlung einer hohen Dieselölausbeute bei gleichzeitiger Einsparung der Teerdestillation und Verminderung unerwünschter Nebenprodukte wie Koks und wenig klopffestes Benzin

gez. Dr.Kaufmann, gez. Dr. Welz.

Zu Hy. 17. Abschrift!

Zusammenfassung.

Es wurden zwei von der Ruhröl GmbH gelieferte Benzinierungskontakte untersucht: eine natürliche Zinkblende und Zinksulfid auf Terrana.

Die natürliche Zinkblende erwies sich als vollkommen inaktiv.

Zinksulfid auf Terrana gibt mit Leistungen von etwa 0,5 bei 26,5 mV und 660 Atm. ein Benzin mit Oktanzahlen um 100. Die Phenolreduktion ist unzureichend, sodaß sich der Kontakt nur für phenolarme Mittelöle eignet. Die Vergasung liegt bei 18% Die Haltbarkeit des Kontaktes wurde in einem 100 Tage Dauerversuch erprobt.

Andere großoberflächige Kontakte geben Benzine gleicher Qualität jedoch geringerer Leistung.

gez. Dr.Kaufmann, gez.Dr.Schrader.

Zu Hy. 16. Abschrift!

Zusammenfassung.

Es wurden Braun- und Steinkohlenextrakt - gewonnen nach Pott-Broche - sowie zwei aus dem Kohlehydrier-Rückstand isolierbare Produkte, nämlich getoppte Entschlammung und Benzolextrakt mittels selektiver Lösungsmittel in eine Reihe von Anteilen zerlegt, deren Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften ermittelt und die erhaltenen Ergebnisse vergleichend gegenübergestellt.

Die Arbeiten wurden in der Zeit von Januar bis Dezember 1937 ausgeführt.

gez. Dr.von der Horst

gez. Dr.Woerner

Zu Hy 15. Abschrift!

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Herstellung von Dieselöl aus Kohlemittelöl wurde einer eingehenden Prüfung unterzogen.

Vorversuche im Baboratorium ließen das Lösungsmittelpaar Butan-SO_2 als das geeignetste erscheinen.

Die technische Verwendbarkeit eines solchen Raffinationsverfahrens wurde deshalb in einer halbtechnischen Anlage näher untersucht.

Der eigentlichen Raffination, welche bei -40° in einer Füllkörperkolonne durchgeführt wird, muß einen Entparaffinierung vorausgehen. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem es möglich ist, das zum Entparaffinieren verwendete SO_2 auch gleichzeitig zur Raffination in der Kolonne zu benutzen.

Die Qualität der Öle wurde analytisch und motorisch (in einem Junkers-Doppelkolben-Flugmotor) geprüft und mit anderen Dieselölen verglichen.

Schließlich wurden Schlußfolgerungen hinsichtlich Anwendung sowie wirtschaftliche Betrachtungen zu dem beschriebenen Dieselöl-Gewinnungsverfahren gegeben.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Welz gez.Dr.Woerner.

Zu Hy 14 Abschrift! 00003074

Zusammenfassung.

Nach kurzer Erwähnung von Veranlassung und Apparatur für die durchgeführten Versuche werden deren Ergebnisse in zusammengefaßter Form wiedergegeben und zwar nach folgenden Gesichtspunkten:

A. Gasphase

I. Katalysatoren
II. Einspritzprodukte
III. Schwefelung des Einspritzproduktes
IV. Betriebsdruck
V. Produktfaktor, Frischgasbedarf

B. Sumpfphase.

Es sind zwar noch einige Gasphaseversuche im Gange, die noch wenige Fragen nicht grundsätzlicher Art zu lösen haben. - Sumpfphaseversuche, die erst sehr viel später begonnen wurden, werden noch ausführlich bearbeitet werden, aber auch die Frage, ob der übliche Sumpfphaseprozeß nicht durch eine einfachere Fahrweise ersetzt werden kann.

gez. Dr.Kaufmann

Zu Hy 13. Abschrift!

Zusammenfassung.

Bei der Fortsetzung der Extrakt-Hydrierungs-Versuche bei höheren Drucken wurde bei 650 Atm. eine Verflüssigungsleistung von 0,7 kg Extrakt pro Ltr. Ofenraum und Stunde erreicht. Durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen konnte der Extrakt vollständig in destilliertes, also fest-stoff- und asphaltfreies Produkt übergeführt werden. Die chemischen und praktischen Vorteile dieser Fahrweise werden erörtert.

Die Benzinausbeute, auf Extrakt bezogen, betrug bei 25,5, mV (467°C) maximaler Ofentemperatur ca. 13%, bei 26,5 mV (480°) stieg sie auf 20-25% bzw. 17-18% bei Extraktdurchsätzen von 0,5 bzw. 0,7 kg/l/h. Aufgrund von Elementaranalysen wird der chemische Wasserstoffbedarf durch Rechnung zu 730 bis 830 cbm pro to Extrakt bei 100% Destillat + Verlust ermittelt.

Das Sumpfofenbenzin läßt sich nach dem früher hier ausgearbeiteten "Dehydrierungsverfahren" zu motorgerechtem Benzin mit Oktanzahlen um 84-90 verarbeiten. Mehrere Analysendaten sind zur Charakterisierung von Verfahren und Produkten angeführt.

Durch diese Behandlungsweise ist man auch in der Lage, im Sumpfofen entstandenes hydriertes Naphthalin wieder in solches überzuführen und dieses zur Deckung der beim Extraktionsprozeß und bei der Naphthalinhydrierung entstandenen Verluste zu gewinnen.

Weiterhin wird über Untersuchungen berichtet, die es wahrscheinlich machen, aus dem hydrierten Benzin Toluol zu isolieren.

Schließlich wird anhand eines Versuches zur Benzinierung des bei der Extrakthydrierung gebildeten Mittelöles die Möglichkeit erörtert, weitere Mengen Benzin durch zusätzlichen Gasphaseprozeß zu gewinnen.

gez. Dr. Kaufmann

Zu Hy 12.

Abschrift!

Zusammenfassung.

Die erste in der neu erstellten Sumpfofen-Apparatur (Me 333a, Ka 5) durchgeführten Versuche zur Herstellung von Heizöl durch Hydrierung von Steinkohlenextrakt haben eine annähernde Verdoppelung der Verflüssigungsleistung gegenüber der bisher unter gleichen Drucken erreichten erbracht.

Die Versuchsergebnisse zeigen ferner den erwarteten günstigen Einfluß der Druckerhöhung. In den Schlußbetrachtungen werden weitere Möglichkeiten zur Verbesserung des Verfahrens aufgezeigt und ein Ausblick auf die noch auszuführenden Versuche gegeben.

Im Anhang wird die benutzte Methode zur Stockpunktbestimmung anhand einer Zeichnung beschrieben.

gez. Dr. Kaufmann gez. Dr. Bemmann

Zu Hy 11. Abschrift!

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man wohl sagen, daß bei den praktisch angewandten Mengen von etwa 1% Raffinationsmittel kein wesentlicher Unterschied in der Beschaffenheit der Benzine zwischen Schwefelsäure und Eisenchlorid festzustellen ist. Bei Polymerbenzin ist Schwefelsäure eher noch etwas wirksamer. Berücksichtigt man noch den höheren Preis des Eisenchlorids (etwa 10,- RM. pro 100 kg) und die Tatsache daß man evtl. mit dem Verlust des Alkohols rechnen muß (durch Auswaschen des Benzins mit Wasser um bei der Destillation die Bildung von Salzsäure zu vermeiden) so muß man zu dem Schluß kommen, daß die Raffination mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung wohl kaum das bewährte und alteingesessene Raffinationsverfahren mit Schwefelsäure verdrängt wird. Auch bei Anwendung der Arbeitsweise nach dem Carbo-Norit-Verfahren, bei dem das raffinierte Benzin mitsamt dem Raffinationsschlamm bis 100° für sich und dann mit direktem Wasserdampf destilliert wird (um den Verlust des Alkohols und die Salzsäurebildung zu vermeiden), besteht wenig Aussicht die Wirtschaftlichkeit der Schwefelsäure-Raffination zu erreichen.

gez. Dr.Web r.

Zu Hy 10. Abschrift!

Zusammenfassung.

Es werden einleitend die Gründe, die 1933 zum Bau einer Benzinierungsanlage in Me 333 führten, sowie eine Beschreibung dieser Apparatur und des benutzten Kontaktes 5058 wiedergegeben. Ein kurzer chronologischer Überblick über die in der Zeit von September 1933 bis September 1935 ausgeführten Versuche sowie über die wesentlichsten betriebstechnischen Daten ist der Beschreibung der einzelnen Versuche vorangestellt. Diese sind mit ihren wichtigsten Bedingungen und Ergebnissen in vier Kurvenblättern (s. Anhang) übersichtlich dargestellt.

In der ersten Versuchsperiode (1.Kurve) wird reines benzinfreies Mittelöl (Siedeende ca. 345°) aus Kohleofen-Abstreiferprodukt der Rotalbenzinierung unterworfen. Die Kontaktbelastung wird bis auf das 1,9fache Volumen gesteigert unter Innehaltung des niedrigen Öldampf-Partialdruckes von ca. 5 Atm.

Es folgen dann (2.Kurve) Versuche mit A- und B-Produkten unterschiedlicher Herkunft bei dauernd 1,9 Vol.-facher Kontaktbelastung. Der Öldampfpartialdruck wird verdoppelt. Der Einfluß der Ausgangsprodukte auf Leistung und Eigenschaften des Benzins (Siedeverlauf, Klopfwerte) wird erortert. Auf Grund monatlicher Produktbilanzen werden Verlustzahlen gegeben.

Im weiteren Verlauf der Versuche (3.Kurve) wird die zwar vorübergehende, außerordentlich schwere Benzinierbarkeit eines Einspritzgemisches des Betriebes festgestellt. Genaue Produkt- und Gasbilanzen von zwei Monaten geben Aufschluß über Größe und Art der Vergasung. Längere Zeit wird das Abstreiferprodukt bei 165° getrennt und die Auswirkung dieser Fahrweise auf Benzinleistung und Benzinqualität beobachtet.

Im Anschluß an diese drei Versuchsperioden (1.-3.Kurve) mit insgesamt 414 Einspritztagen wird ein abschliessendes Urteil über die bisher benutzten Kontaktfüllung gegeben.

Die letzten, über neuer Kontaktfüllung ausgeführten Versuche (4.Kurve) klären Fragen auf, die mit der Herstellung von Fliegerbenzin zusammenhängen. Benzinleistung, Eigenschaften der Benzine und Höhe der Vergasung werden bei Herstellung von 185er Benzin und 150er Benzin gegenübergestellt. In einem Rückblick auf diese letzte Benzinierungsperiode wird nochmals auf die sich anschließenden Dieselölversuche aufmerksam gemacht.

Schließlich sei bemerkt, daß die Zielsetzung der Versuche, wie auch die Art der Ausgangsprodukte, sich weitgehend den jeweiligen Wünschen und Verhältnissen des Hydrierungsbetriebes anpaßte und dementsprechend von Fall zu Fall die Versuchsergebnisse zur Kenntnis gebracht wurden.

In der betriebsmäßigen Durchführung der Versuche wurde ich unterstützt durch die Herren Dr.Deiters, Dr.Weber, Dr.Münzing (in zeitlicher Reihenfolge). Von Dezember 1934 ab übernahm Herr Dipl.-Ing.Schwab (Betriebskontrolle Hy Me) weitgehend die bilanzmäßige Überwachung der Anlage.

gez. Dr.Kaufmann

Zu Hy 9. Abschrift!

Zusammenfassung.

Durch katalytische Hochdruckhydrierung geeigneter, in Leuna anfallender Öle kann man zu Produkten gelangen, welche in ihren Eigenschaften dem in Handel befindlichen Vaselinöl nahekommen. Anlass zu den Versuchen gab das Bestreben der Kustseidentechnischen Zentrale Wolfen, einen Ersatzstoff für das zur Kunstseidenpräparation bisher verwandte, aus dem Ausland bezogene Vaselinöl zu erhalten.

gez. Dr. von der Horst.

gez. Dr. von der Horst.

00003080

Zu Hy 8. Abschrift!

Zusammenfassung.

Einleitend wird der Grund für die Aufgabestellung und das Wesen der Dehydrierungsreaktion erortert.

Es folgt dann die Schilderung des Verfahrens selbst, seiner Bedingungen und Ergebnisse. Dabei zeigt sich, daß es möglich ist, das Klopfverhalten sämtlicher im Hydrierungsbetriebe anfallenden Benzine beträchtlich zu verbessern. Der Grad der Verbesserung hängt von dem Gehalt an dehydrierbaren Naphthenen ab, d.h. solchen mi mit Benzolringstruktur. Betont wird die geringe Vergasung, der gleichzeitige Wasserstoffgewinn und weitgehende Raffination bei dem Dehydrierungsverfahren.

Reicht der Gehalt an dehydrierbaren Ringkohlenwasserstoffen im Benzin nicht aus, um den gewünschten Klopfwert zu erreichern, so muß die Dehydrierung "verschärft" werden. Durch eine höhere Vergasung - etwa 10% - werden die gebildeten Aromaten angereichert. Hierzu wird die Ansicht vertreten, daß dabei noch zusätzlich die klopfverbessernde Wirkung einer Paraffinisomerisation, d.h. einer Umxlagerung von geradkettigen Paraffinen im Tsoparaffin eintritt.

Schließlich werden die Ergebnisse von Großversuchen in Me 333 angeführt, die diejenigen der Kleinversuche bestätigen.

00003081

Schließlich werden die Ergebnisse von Großversuchen in Me 555 angeführt, die die jenigen der Kleinversuche bestätigen.

00003081

Zu Hy 7.

Abschrift.

Zusammenfassung.

1.) Es wird über die bisher vorliegenden wichtigsten Ergebnisse der Steinkohlenteer-Mittelöl-Benzinierung über Kontakt 5058 berichtet. Dabei hat sich gezeigt, daß dies mit guter Dauerleistung bei einfacher Kontaktbelastung und niedriger Temperatur durchführbar ist und dass infolge des aromatischen Charakters des Ausgangsöls klopffeste Benzine erhalten werde , die allerdings infolge des zu geringen Gehaltes an unter 100° siedenden Anteile durch Zugabe von Erdöl-Gas-Benzin siedegerecht gemacht werden müssen.

2.) Für den auffallenden hohen Anteil an 180-210° Siedendem im Anfallprodukt der Steinkohlenteer-Mittelöl-Benzinierung werden einige Wege zur besonderen Verwendung desselben angegeben, und zwar:

1.) sie unter Erhöhung der Siedegrenze beim Benzin zu belassen,

2.) über Kontakt 3510 unter relativ milden (kleinen"aromatisierenden") Bedingungen dehydrierend zu benzinieren,

3.) zur Leuchtölfraktion zu geben.

gez. Dr. Kaufmann

Zu Hy 6.

Abschrift.

Zusammenfassung.

Es wurde die Benzinierung von Naphthalin (Rohnaphthalin) über Kontakt 5058 an 2 Beispielen näher untersucht und an Hand der chemischen Analysen des hierbei entstandenen Benzins der erforderliche Wasserstoff errechnet. Anschließend wurde der Wasserstoffbedarf bei der Benzinierung von Mittelölen aus Steinkohlenkokereiteer, Braunkohlenschwelteer und Thüringer Erdöl auf Grund der Elementaranalysen der Ausgangs-und Endprodukte ermittelt.

Die Ergebnisse sind folgende:

1.) Rohnaphathlin läßt sich mit guter Leistung über Kontakt 5058 vollständig in Benzin überführen. (Kontakt 3510 ist hierzu praktisch unfahig.)

2.) Wasserstoffbedarf bei Tatalbenzinierung der einzelnen Ausgangsstoffe (pro 100 kg):

	Naphthalin bei	32 %	Vergasung	143 cbm
teer	" "	15 %	"	135 "
Steinkohlenkokerei-Mittelöl	"	10 %	"	89,5 cbm
Braunkohlenschwelteer- "	"	10 %	"	50,3 "
Thüringer-Erdöl- "	"	10 %	"	47 "

Aus dem Vergleich obiger Werte ergibt sich ein sehr großer Wasserstoffbedarf für das wasserstoffarme Naphthalin, während dieser abnimmt entsprechend dem zunehmenden Wasserstoffgehalt der Mittelöle in obiger Reihenfolge und bei der Benzinierung des Erdöl-Mittelöls nur noch fast ein Drittel so groß ist. Dieser Mehrverbrauch von Hydriergas bei dem wasserstoffärmeren Steinkohlenteerölen, in denen das Naphthalin und sein Homologen in großer Menge enthalten sind, wäre ein erheblicher Nachteil bei der Verarbeitung dieser Produkte auf Benzin, dem jedoch der Vorteil gegenübersteht, das die daraus entstandenen Benzine erheblich klpffester im Motor sind, als diejenigen aus den wasserstoffreicheren Ölen des Schwelteers und besonders der deutschen Erdöle. Die so gewonnenen Steinkohlen-Benzine zeigen sich durch ihren großen Gehalt an ringförmigen Kohlenwasserstoffen aus, die - da meist aus hydrierten Kernen bestehend - nach einer nachträglichen Dehydrierung einen vorzüglichen Motortreibstoff oder Treibstoffersatz ergeben. Hierüber sind die Arbeiten noch im Gange.

gez. Dr.Kaufmann

Zu Hy 5.

Zusammenfassung.

Es wird eine Übersicht über die Analysenergebnisse von insgesamt 17 Mittelölen verschiedener Herkunft gegeben. Es wurden untersucht, deutsche und ausländische Erdöle, Braunkohlenteerprodukte, Betriebsmischprodukte, vorhydrierte Öle, Steinkohlenteerprodukte. Die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen wurden nach der im Laborbericht vom 15.1.1931, Dr. Smeykal, geschilderten Methode bestimmt.

Zu Hy 4.

Abschrift.

Zusammenfassung.

Der Kontakt 5058 Lu zeigt sich hinsichtlich seiner Benzinierungsleistung dem bisherigen Betriebskontakt 3510 weit überlegen. Die Autobenzinleistung im Kiloofen (4 l Kontaktraum) ist rund 6 - 8 mal so hoch wie über Kt. 3510. Die Benzinerungstemperatur beträgt nur 21 - 22 MV gegen 26 - 27 Mv bei Kt. 3510.

Der ausgebaute Kontakt war jedesmal äußerlich unverändert. Die mechanische Festigkeit läßt nichts zu wünschen übrig. Ein nach 52 Betriebstagen ausgebauter Kontakt wurde nach längerem Aufenthalt an der Luft wieder eingebaut und in Betrieb genommen. Er zeigt noch die gleiche Aktivität wie vorher (Vers. 4).

Gegen Reichgas zeigt er sich im Vergleich zu Frischgas unempfindlich. Auffallenderweise jedoch gab er mit seinem eigenem Kreislaufgas (im Kiloofen) eine bessere Leistung als mit Reichgas. (Vers.10)

Abklingen fi det nur in sehr geringem Maße statt, insbesondere, wenn die Einspritzmenge gering ist.

Die optinale Durchsatzmenge liegt bei dem 1-2-fach Kontaktvolumen. Bei niedrigem Ölpartialdruck scheint der Kontakt noch bis zur 5-fachen Einspritzmenge zu vertragen. (Vers. 3).

Die Vergasung ist im Verhältnis zum Umsatz gering (niedrige Temperatur). Die gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe haben die "C-Zahl" 2,2 - 2,8.

Das zu benzinierende Produkt spielt auch bei Kt. 5058 eine nicht unwesentliche Rolle; die unterschiedliche Benzinierbarkeit verschiedener Mittelöle wirkt sich über Kt.5058 stärker aus als über Kt. 3510. Autobenzinleistung mit vorhydriertem Produkt (P 814) 1,0, mit P 525 0,5, mit P 524 1,1, mit Betriebs-B-Produkt P 520/524) 0,3.(Mit Kt. 3510 wäre sie entsprechend bei 26 MV nur 0,18, 0,1, 0,16 und 0,08). Besonders erwähnt sei, daß das Erdölprodukt P 524 sich doppelt so gut benzinieren läßt als das Schwelteerprodukt P 525 (Über Kt. 3510 ist der Unterschied 0,16 : 0,1).

Ringbildung konnte bei der Benzinierung von Paraffinöl nicht beobachtet werden trotz äußerster Steigerung der Kontaktwirkung (25 MV) (Vers. 7).

Spalten von kondensierten Ringen trat bei der Behandlung von Dekalin in großem Maße ein. Der Kontakt zeigt hier ganz besonders die Überlegenheit gegenüber Kt. 3510, der solche Körper nur äußerst schwer aufspalten kann (Vers. 8). (Wird noch an Hydriertem Pyran geprüft.)

Die chemische Zusammensetzung des entstandenen Benzins ist ungünstig, wasserstoffreich. Bei 22 MV hat das aus

P 525 gewonne Benzin:	1-2% Olefine,	5-10% Arom.	27-29% Naphth.	60% Paraffin
P 524 " " :	1% " ,	3% "	18% "	78% "

Anilinpunkt 52° - 58° resp. 62°!

Da Klopfwerte der bei obigen Versuchen erhaltenen Benzine erst in letzter Zeit laufend bestimmt werden, sei hier noch keine Stellungnahme zu den wenigen bisher ausgeführten, bei den einzelnen Versuchen angegebenen, genommen.

zwar gelang es, durch höhere Temperatur bei höher Kontaktbelastung und hohen Partialdruck zu einem wesentlichen H_2-ärmeren Benzin zu kommen, jedoch ist diese Fahrweise auf die Dauer für den Kontakt zu nachteilig. (Versuche anderer Art mit diesem Ziel sind im Gange.)

Wie das Benzin, so ist auch das B-Produkt stark aufhydriert worden (Anilinpunkt von 27° bis fast 70° erhöht) und läßt sich besser benzinieren als das ursprüngliche A-Produkt.

gez. Dr. Kaufmann

Zu Hy 3.

Abschrift.

Zusammenfassung.

Unter den im Betrieb üblichen Benzinierungsbedingungen w rde das im Kreislaufgas vorhandene Pentan sich sowohl über Kontakt 3510 wie auch über Kt. 5058 zum beträchtlichen Teil zersetzen und unter Wasserstoffverbrauch niedrigere Homologe bilden. Es ist demnach zu empfehlen, das Pentan aus dem Kreislauf-Gas möglichst auszuwaschen.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Herold

Zu Hy 2.

Abschrift.

Zusammenfassung.

Bei der bisher üblichen technischen Destillation der Mittelöle bis zu 300° oder 325° gehen - je nach Ausführung der Destillation - mehr oder weniger noch viel höher (bis über 400°) siedende Anteile, sogenannte "Siedeschwänze" mit in das Destillat und damit in den Benzinofen. Ihr Einfluß auf die Benzinierung wurde Untersucht, ebenso ihre Beschaffenheit zu ergründen versucht. Hierbei zeigte sich folgendes:

1.) Diese "Siedeschwänze" beeinträchtigen erheblich die Benzinierbarkeit und zwar sowohl bei A-Produkten (P 508, P508/516), wie bei B-Produkten (B-Produkt, P 505).

2.) Diese Verminderung der Benzinleistung liegt vom Beginn des Versuches an vor. Eine bleibende Verschmierung des Kontaktes liegt nicht vor.

3.) Auf das bekannte Abklingen der Kontaktwirkung haben die Siedeschwänze keinen Einfluß.

4.) In den Siedeschwänzen der B-Produkte konnten außer Paraffinen Verbindungen mit vier Benzolkernen isoliert werden (gelbgrüne Kristalle), die als Phenylanthracen und -Dinaphthyl angesehen werden. Aus dem A-Produkt P 508 konnten diese Kristalle nicht erhalten werden. Bildung dieser wahrscheinlich durch den Benzinierungsprozess.

5.) Welcher Art die schädlichen Bestandteile in den Siedeschwänzen sind, konnte noch nicht festgestellt werden.

Dem Hydrierungsbetrieb wird vorgeschlagen, seine Produkte "siedeschwanzfrei" zu destillieren.

Die Versuche und Untersuchungen wurden Anfang Februar im Technikum Me 24 a begonnen und werden zum Teil noch weitergeführt.

gez. Dr. Kaufmann gez. Dr. Herold.

Zu Hy 1.

Abschrift.

Zusammenfassung.

In dem Abschnitt "Kontaktversuche" wird zunächst der nachteilige Einfluß des gewaschenen Kreislaufgases des hiesigen Benzinierungsbetrieb - des "Reichgases" - auf den Benzinierungsprozess besprochen und auf seine wahrscheinlichen Ursachen hingewiesen.

Einige Kontakte werden geprüft. Hervorzuheben ist Nickelwolframat als besonders geeignet zur Vorhydrierung. Oberhalb 450° auch recht gute Benzinierwirkung bei wasserstoffärmeren Ölen. Noch ungenügende Festigkeit.

Kontakte wurden vor dem Gebrauch geschwefelt; ohne Erfolg.
Der zweite Abschnitt behandelt verschiedene Benzinierungsmethoden:

1.) Vorhydrierung mit Nickelwolframat tritt weitgehend ein, ist jedoch ohne Einfluß auf die daran anschließende Benzinierung.

2.) Die Reaktionsenergie der Phenolreduktion wurde in ihrem Einfluß auf den Benzinierungsprozeß geprüft. Günstige Wirkung ist in der ersten Zeit des Versuches vorhanden, läßt aber bald nach.

3.) Vorherige Wärmebehandlung des zu benzinierenden Öles mit Schwefel wurde ohne Erfolg ausgeführt.

4.) Sehr günstig erwies sich, schwer benzinierbares B-Produkt bei Abwesenheit der höchstsiedenden Fabrikation, in unserem Falle bei 275°, zu benzinieren. Leistungssteigerung hierdurch auf mehr als das doppelte (bezogen auf das gesamte Öl).

5.) Zur Verbesserung des Benzins wurde bei niedrigem Gesamtdruck - 50,100,150 Atm. benziniert. Die Wirkung war jedoch völlig negativ.

Obige Untersuchungen wurden im Technikum Me 24a in der Zeit von Mitte Juli bis Ende Dezember 1929 ausgeführt.

gez. Kaufmann

00003088

Zu Kw 8.

Abschrift!

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich unter den für die Olefin-Paraffintrennung infragekommenden Metallsalzlösungen eine 50 %ige Silbernitratlösung durch gute Aufnahmefähigkeit an allen niedrigen aliphatischen Olefinen ausgezeichnet. Ein Vergleich der Aufnahmefähigkeit der Silbernitratlösung mit der Kupronitrat-Äthanolaminlauge an Hand von Gleichgewichtskurven ergibt die allgemeinere Bedeutung der Silbernitratlösung für die Olefin-Paraffintrennung. Hinsichtlich der Gewinnung konz. Butylens aus durch Butan-Dehydrierung gewonnenen Butan-Butylen.Gemischen werden eingehende Gleichgewichtsstudien sowie Studien der Aufnahmegeschwindigkeite in reiner Flüssigphase im statischen und strömenden System durchgeführt. Ebenso werden Versuche zur Desorption der Butylen beladenen Silbernitratlösung mit Isobutan durchgeführt, deren Ergebnisse die besonders wirtschaftliche Durchführung einer Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens ergeben.Die aufgrund der mitgeteilten Berechnungen einer stufenweise, vollkommen isotherm arbeitenden Gegenstromsilberwäsche erstellten halbtechnischen Anlage in Me 52 zeigt prinzipiell die Durchführbarkeit der dort aufgezeigten Arbeitsweise. Zum Schluß wird eine quantitave Betrachtung der Silberwäsche im Rahmen des AT-244-Verfahrens anhand eines Fließ- und Mengenschemas durchgeführt. Ein Vergleich des AT-244-Verfahrens mit Silberwäsche gegenüber dem AT-244-Verfahren ohne Silberwäsche zeigt zugunsten des ersteren eine Einsparung an Energie, die zum Verdampfen von rund 17 to Butan je to Alkylat nötig ist.

gez. Dr. Pohl.

00003089

Abschrift!

Zu ~~Hy~~ KW 7.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Anhand von in laboratoriumsmäßigem und halbtechnischem Maße durchgeführten Versuchen zur Propan-Dehydrierung wird gezeigt, daß zwischen dieser und der Dehydrierung von Betan sowohl in Bezug auf die Reaktionsbedingungen als auch in Bezug auf die Katalysatoren weitgehende Parellität besteht. Aus den erzielten Ergebnissen geht hervor, daß nun auch die Dehydrierung von Propan technisch durchführbar ist. Der von uns in letzter Zeit (b.400/43 v.2.7.43) für Butan-Dehydrierung vorgeschlagene Arbeitsweise im Röhren-Festbettofen ist hier im besonderem Maße der Vorzug zu geben.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Nowotny.

Abschrift!

Zu Kw. 6.

Z u s a m me n f a s s u n g.

Es wurden Versuche zur Trennung von niederen Olefin-Praffin-Gemischen durch Destillation mit Hilfsstoffen beschrieben. Die Versuche zeigen, daß unter Verwendung der genannten Hilfsstoffe eine Trennung von n-Butan-n-Buten (1,2) wegen zu geringer Siedediffererenz technisch ausscheidet. Bei dem Gemisch Propan-Propen wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Im Fall des Gemisches Isobutan-Isobuten konnten mit SO_2 als Hilfsstoff recht gute Trennergebnisse erzielt werden.

Der Hilfsstoffanteil an sämtlichen untersuchten Azeotropen ist mit 40% und mehr unerwünscht hoch.

Unter diesen Gesichtspunkten erscheint eine Trennung durch Extraktion ($AgNO_3$-Lösung), die für alle hier betrachteten Kohlenwasserstoff-Gemische einwandfrei durchführbar ist, als das günstigste Verfahren, wobei noch kalkulatorisch zu prüfen ist, ob im Falle von Iso butan-Isobuten und Propan-Propen-Gemischen eine Trennung durch einfache Rektifikarion unter Anwendung des Prinzipes der Wärmepumpe dem Extraktionsverfahren vorzuziehen wäre.

gez. Dr.Kaufmann gez. Dr.Nowotny.

Zu Kw. 5

Zusammenfassung.

Es werden Gründe angeführt zur Durchführung von Vergleichsversuchen zur Dehydrierung von Butan in einem Einrohr-Schleusofen mit fest angeordnetem Kontakt bei intermittierender Fahrweise und anschließend einen solchen mit dem Kontakt aus der gleichen Herstellungs-Charge nach den bisher üblichen Schleusprinzip. Die Ergebnisse werden eingehend dargestellt, auf die hohe Wasserempfindlichkeit des Kontaktes besonders hingewiesen, Vorteile und Nachteile beider Fahrweisen gegenübergestellt. Das Ergebnis der Versuche ist folgendes: Falls von der Materialseite nicht unerwarteter Weise Bedenken auftreten sollten, muß die Schleusfahrweise als überholt betrachtet und den Arbeiten im außenbeheizten Röhrenofen über fest angeordnetem Kontakt der Vorzug gegeben werden.

Kontakt der Verlag gegeben werden.

Abschrift !

Zu Kw 4.

Zusammenfassung.

Wie gezeigt, benötigt man zur Herstellung der größtmöglichen Menge Alkylat, - dies wird von den AT 244-Anlagen gefordert - eine n-Butanisierung.
Im Werk Leuna wurde neben der Hochdruckisomerisierung insbesondere die Isomerisierung mit $AlCl_3$ als Katalysator bis zur technischen Reife entwickelt, deren Reaktionsbedingungen, apparative Ausgestaltung und Betriebsweise, sowie deren Ergebnisse eingehend beschrieben und durch Bilder anschaulich gezeigt wurde.

Die Entwicklungsarbeiten zur Isomerisierung von n-Butan wurden im hiesigen Versuchslaboratorium unter Dir.Dr.Herold, Arbeitsgruppe Dr.Kaufmann, ausgeführt. Sie wurden Mitte 1939 von Herrn Dr. Zerrweck begonnen und Ende 1940 von den Verfassern des Berichtes zu Ende geführt.

gez.Dr.Kaufmann, gez.Dr.Pohl, gez. Dr.Nowotny.

gez.Dr.Kaufmann, gez.Dr.Pohl, gze. Dr.Nowotny.

00003093

Abschrift!

Zu Kw 3.

Zusammenfassung.

Es werden einige Änderung beschrieben, die sich bei der Ausführung der "Stock-Analyse" kohlenwasserstoffhaltiger Gase bewährt haben. Diese Änderungen betreffen die Verkleinerung des Totraumes der Destillationskolonne, den Ersatz der bisher mit Pentanbändern vorgenommenen Beheizung der Kolonnenblase durch eine regulierbare elektrische Heizung mittels einer Chromnickeldrahtspirale von 30 Ohm und 0,3 mm Drahtdurchmesser, die Temperaturmessung der Dämpfe, die jetzt elektrisch mittels eines Widerstandsthermometers mit selbsttätiger Registrierung vorgenommen wird, die Einstellung und Aufrechterhaltung des Destillationsdruckes von 30 mm Quecksilber, die nunmehr automatisiert worden ist, das Einbringen der zu destillierenden Gasprobe in die Kolonnenblase, ein Zusatzgerät zur Bürette zwecks Erleichterung der Ablesung der abgepumpten Gasmengen, die Herstellung der für die Kühlung der Hahn'schen Aufsätze und für die Dampfdruckbestimmungen notwendigen Pentanbänder und die Regelung und Automatisierung der 270° Verbrennung der Drensch midt-Analyse.

Durch die weitgehende Automatisierung der Kolonnenbedienung wird neben einer einwandfreieren Rektifikation außerdem erreicht, daß eine eingearbeitete Kraft statt bisher eine in Zukunft gleichzeitig zwei Destillationen durchführen kann.

Zum Schluß werden einige Angaben über Genauigkeitsgrenzen gemacht.

gez. Dr.Kühn

Abschrift!

Zu Kw 2.

Zusammenfassung.

Die im vorliegenden Bericht zusammengestellten Versuche mit dem Zweck Isobutan zu dehydrieren, erbrachten folgende Ergebnisse:

1. Auf dem Gebiete der metalloxydischen Kontakte erwies sich als bester Dehydrierungskontakt

   $Zn(OH)_2 \cdot 2\,Cr(OH)_3 \cdot 5\%\ BaCl_2$,

   der bereits in einer Menge von 10 Liter hergestellt, folgenden Ergebnis brachte:

   In einer Laufzeit von 900 Stunden produzierte der Kontakt bei 20,5 % Umsatz und 78 % Ausbeute 46,5 kg $i\text{-}C_4H_8$/Liter Kontakt bei der Kontaktbelastung 130 Liter $i\text{-}C_4H_{10}$/Liter Kontakt/Stunde. Die Raumzeitausbeute beträgt 0,051 kg $i\text{-}C_4H_8$/Liter Kontakt/Stunde. Einschließlich 2-3 maliger Wiederbelebung ist mit einer Laufzeit von 2000-3000 Stunden zu rechnen.

2. Das Studium der Aktiv-Kohlen zeigte, daß die Aktiv-Kohlen stärker abklingen als die Metalloxyd-Kontakte; da jedoch die Kohlen höhere Belastungen zulassen, liegt die Leistung bei den Aktiv-Kohlen höher. Die Verwendung der Aktiv-Kohlen erfolgt nach dem Prinzip der kontinuierlichen Schleusung. Infolge des niedrigen Preises der Kohlen wird von einer Wiederbelebung Abstand genommen.

gez. Dr. Baumann gez. DR. Strätz.

Abschrift!

Zu Kw 1.

Zusammenfassung.

Es wird über Versuche berichtet, welche bezweckten, geeignete Entschwefelungsverfahren für die Hydrierungsabgase zu ermitteln. Es wurde eine ganze Reihe bekanter Verfahren untersucht.

Luxmasse ist weniger geeignet, da sie durch die bei der Oxydation von stark schwefelhaltigen Gasen auftretenden Temperaturen ihre volle Wirksamkeit einbüsst.

Mit agglomerierter Kesselhausasche kann man diese Gase entschwefeln, wenn man die Reinigung stufenweise mit Kugeln von einheitlicher Korngröße mit höchstens 10 % Feuchtigkeit und möglichst hohem Gehalt an Brennbarem bei nicht zu großer Gasgeschindigkeit vornimmt.

Ohne Schwierigkeit läßt sich der größte Teil des Schwefelwasserstoffs dieser Kohlenwasserstoffreichen Gase durch Oxydation zu Schwefel mittels Luft in Gegenwart von Vanadiumkontakten entfernen. Es wurden bis zu 80 % des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel oxydiert und zwar mit reinem Vanadiumoxyd allein oder in Gemisch mit anderen Schwermetalloxyd, ausgenommen die der 8. Gruppe des peridischen Systems. Die Sauerstoffausbeute war sehr gut. (Das Verfahren ist unter J 39 633 zum Patent angemeldet).

Andere Schwermetalloxyde allein wirken weit weniger günstig als Vanadiumoxyd.

Als Nachreinigung kommt eine Entschwefelung mit aktiver Kohle (F-Kohle) in Frage. Gegebenenfalls nimmt man die Entschwefelung stufenweise vor, um Temperaturen von mehr als 100°C in der Reaktionszone zu vermeiden.

gez. Dr. Baumann.

Abschrift!

Zu And.Abt. 34.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche beschrieben, die den Zweck verfolgen, unter Zuhilfenahme von Farbstoffen Aromaten in Aromat-Paraffin-Gemischen zu bestimmen.

Da die bis jetzt untersuchten Farbstoffe zum größten Teil sich nicht in Kohlenwasserstoffen lösen, bedarf es eines besonderen Lösungsmittels, meistens Alkohol. Dadurch bringt man aber ein gänzlich anders geartetes, polares Molekül zu dem Gemisch, das den Verlauf der "Farbkurven" stark stört.

Gemessen wird die Farbtiefe im Polaphot von Zeiß unter Verwendung der 30mm-Küvette und der Filter S 57 bzw. K 3. Aufgetragen wird % Gehalt durchgelassenes Licht gegen % Gehalt Aromat im Gemisch. Es ergeben sich dann die Farbkurven, die eine nahezu lineare Abhängigkeit der Farbintensität von dem Mischungsverhältnis zeigen.

Die starken Abweichungen bei geringem Gehalt an Aromat werden mit Unregelmäßigkeiten in der Mischbarkeit des Alkohols im Paraffin-Aromat-Gemisch in Zusammenhang gebracht. Es wird die Abhängigkeit des Verlaufes der Farbkurven von der C-Zahl des Alkohols untersucht.

Es zeigt sich, daß bestimmte Änderungen in der Struktur des Farbstoffes eine Eignung für obigen Zweck verbessern. Die Farbe wird tiefer, die Löslichkeit im KW besser, jedoch noch nicht ausreichend, um den Alkohol zu vermeiden.

Ein gänzlich anders gearteter Azofarbstoff vermeidet diese Schwierigkeit. Er ist in Aromaten, vor allem Benzol, löslich. Man braucht deshalb den Alkohol nicht mehr.
Farbkurven dieses Farbstoffes zeigen daher einen vollkommen glatten Verlauf.

An Hand von Eichkurven wurde versucht, Bestimmungen von Aromaten in Aromat-Paraffin-Gemischen zu machen.

Jedoch ergibt sich, daß das Verfahren noch nicht die von den augenblicklich angewandten Methoden erzielte Genauigkeit erreicht.

Die Versuche wurden in der Zeit vom April 1943 bis April 1944 in der optischen Abteilung des Analytischen Laboratoriums der Leuna-Werke durchgeführt.

gez. Dr. Elm.

Abschrift!

Zu and.Abt. 33.

Zusammenfassung.

Als Ergebnis des Besuches und der Besprechungen an Ort und Stelle kann folgendes gesagt werden:

Der Abbau der Sapropelvorkommen wird erschwert:

Durch das zerstreute Vorkommen der abbauwürdigen Moore. Hierdurch wird der Ausbau rationeller Großanlagen unterbunden.

Die Spropelschicht ist oft nur dünn (0,5 - 1 m) und lohnt den maschinellen Abbau nicht.

Der Wassergehalt ist mit 90 - 96% enorm hoch. Es ist fraglich, ob die Trocknungsverhältnisse in Lettland genügen, um in annahmbare Frist das Sapropel zu trocknen.

Für die Gewinnung des Flüssigsapropels wird ein neues Verfahren (Rühkbagger-pumpe) eingesetzt. Abbau, Trocknung und Weitertransport müssen noch weiter ausgearbeitet werden. Die Trocknung ist ähnlich wie bei dem in Rußland benutzten Hydro-Torf-Verfahren, das allerdings dort vielfach günstigere Trocknenbedingungen hat. Es ist deshalb fraglich, ob das gedachte Trockenverfahren überhaupt in Lettland zum Erfolg führen wird. Angaben über die Wirtschaftlichkeit und Art des erhaltenen trockenen Sapropels und seine Schwelung können also erst nach Abschluß der Trockenperiode gemacht werden.

Aufgrund der Ähnlichkeit mit dem Torfabbau - der durch die Ungunst der Witterungsverhältnisse und des Vorkommens in Lettland bisher allen Verbilligungsversuchen getrotzt hat - kann mit verhältnismäßig hohen Gestehkosten für die Gewinnung des Trockensapropels gerechnet werden.

Extraktion von Wachs aus Sapropel

Es könnte nur durch neue, überraschend günstige Umstände die Gewinnung von Wachs aus dem Sapropel lohnend werden. Außer dem Wasser- und Trocknungsproblem erschwert die Unvereinbarkeit der Forderungen für Estraktion und Schwelung eine wirtschaftliche Lösung: Das normalerweise zu steinharten Massen eintrocknende Flüssigsapropel müßte für die Extraktion in Pulver oder kleinstückiger Form vorliegen, aber für die anschließende Verwertung als Brennstoff direkt oder als Einsatzprodukt für die Schwelung wieder in Stückform vorhanden sein. Eine nachträgliche Brikettierung scheint aber nicht möglich oder lohnen zu sein.

Lohnender als die Wachsgewinnung scheint vielleicht zu sein, den gelartigen Charakter des Flüssigsapropels auszunutzen und es auf andere Weise zu verwenden (vergl. Seite 20, 4.).

00003098

Abschrift!

Zu and. Abt. 32.

Zusammenfassung.

Es wird ein Überblick über die Methoden zur Olefinbestimmung gegeben, der sich auf die Methoden der Halogen- und Wasserstoffanlagerung beschränkt.

An einige Modellolefinen werden die Zusammenhänge zwischen der Jodzahl, der Konstitution der Olefine und den Einfluss der Arbeitsbedingungen erörtert und daraus die Folgerungen für die Auswahl der zweckmässigsten Methoden gezogen. – Danach ist die Jodzahl der geradkettigen Olefine praktisch unabhängig von der Variation der Arbeitsbedingungen, während für gewisse verzweigte Olefine die Einhaltung möglichst milder Arbeitsbedingungen zur Vermeidung der Substitution von Halogen erforderlich ist. – Im Gegensatz hierzu erfordern Diene mit konj. Doppelbindungen energischere Bedingungen zur Absättigung derselben.

Im einzelnen werden die Methoden von Kaufmann, [illegible], Winkler, Cortese, McIlhiney, Hanus und Wijs sowie [illegible] Jodzahl- und Hydriermethode besprochen.

Es wird als erforderlich angesehen, die an definierten Kohlenwasserstoffen gesammelten Erfahrungen für technische Gemische gesondert auszuwerten.

gez. Eckhardt.

Zu and. Abtl. 31 - keine Zusammenfassung.

Abschrift!

Zu and. Abt. 30.

Zusammenfassung.

Es wurde geprüft, inwieweit die von Marder, Siebenbeck u.a. in den letzten Jahren aufgestellten Diagramme zur Ermittlung des Heizwertes aus der Dichte für die unserem analytischen Laboratorium zu erteilenden Proben anwendbar sind. Es wurden geprüft:

a) Produkte der Hydrierung (Benzine der Hydrierung-Destillation und Spezialbenzin NT 110).

b) Aromatenhaltige Proben der KW-Gruppe des Hauptlaboratoriums.

Die von den genannten Autoren aufgestellten Diagramme erwiesen sich dabei im einzelnen nicht als gleichwertig. Die älteren Diagramme von Marder für den oberen Kilogramme-Heizwert (1937) geben keine gute Übereinstimmung zwischen dem calorimetrisch bestimmten und dem aus der Dichte berechneten Heizwert, während das neuere Diagramm (1942) für den unteren Liter-Heizwert sehr gut ist. Für den oberen kg-Heizwert eignen sich aber die Diagramme von Siebenbeck (1942) besser, der auch Korrekturen für den Gehalt an Aromaten angibt.

Die normalen Produkte unserer Hydrierung scheinen sich relativ gut für eine [illegible] Heizwertbestimmung zu eignen, während die aromatenhaltigen Produkte des Hauptlaboratoriums sich nicht ohne weiteres in den Rahmen einfügen. Wendet man [illegible] diese Produkte die von Siebenbeck angegebenen Korrekturen für den Aromatengehalt an, so erhält man bessere Ergebnisse, doch ist es erwünscht, hier noch mehr Material zu sammeln. Zunächst erscheint eine direkte calorimetrische Bestimmung für derartige aromatenreiche Produkte sowie Proben unbekannter Herkunft rascher und sicherer ausführbar.

gez. Eckhardt.

00003101

Abschrift!

Zu and.Abt. 29.

Zusammenfassung.

Es wird die Anwendbarkeit der Wärmepumpe für die Durchführung der Stofftrennung durch Rektifikation eingehend diskutiert und auf- und thermodynamischer Erwägungen [illegible] wirtschaftliche Grenze ermittelt. Es zeigt sich, daß die Trennung von Stoffen mit kleiner Differenz im Siedepunkt unter Verwendung einer Wärmepumpe besonders wirtschaftlich durchgeführt werden kann. Neben dem kleinen Energieverbrauch ist es ein besonderer Vorteil, daß dabei kein Bedarf an Kühlwasser auftritt.

Anhand eines Beispiels, nämlich der Abtrennung von Propylen aus einem Propan-Propylen Gemisch werden die Anlage- und Energiekosten einer Trennanlage mit Wärmepumpe mit den Kosten verglichen, die für die Rektifikation bei Beheizung mit Dampf aufzuwenden sind. In einer Trennanlage mit Wärmepumpe stellen sich die Kosten zur Gewinnung von einer t Propylen auf RM 5,20, während bei der Beheizung der Rektifikationskolonne mit Dampf die Abtrennung von 1 t Propylen RM 16,-- bis RM 18,-- kostet.

gez. Dr.Orlicek.

Abschrift!

Zu and.Abt. 28

Zusammenfassung.

In Fortsetzung der vorjährigen Arbeit des Ameko zum Vergleich der verschiedenen Methoden zur Olefinbestimmung wurden die wichtigsten Methoden an weiteren definierten Proben ausgeprüft.
Zur Anwendung kamen die Methoden von Kaufmann, Winkler, Hanus und McIlhiney. An Olefinen wurden Proben bevorzugt, die in Leuna durch präparative Arbeiten Interesse gefunden hatten. Darunter befanden sich verschiedene Dine. - Die Methode von Kaufmann erfordert für normale und substitutionsempfindliche Proben milde Reaktionsbedingungen (geringe Bromierungsdauer, kleiner Br.Überschuss). Bei Dienen mit konjugierten Doppelbindungen und anderen sterisch gehinderten Olefinen sind jedoch Bromierungszeiten von 1-2 Stunden notwendig, um die Doppelbindungen abzusättigen. - Die Anzeige des Titrationsendpunktes durch potentiometrische Titration wird für gefärbte Proben empfohlen.
Die Methode von Winkler (Bromid-Bromat) führt bei 2 Stunden Bromierungsdauer bei substitutionsempfindlichen Proben zu Überwerten, während Diene richtig erfaßt werden. - Für normale und substitutionsempfindliche Proben genügt eine Bromierungsdauer von 15-20 Minuten. - Die Methode von Hanus verzagt bei den meisten der angewandten Olefine.
Die Ergebnisse der Jodzahl nach McIlhiney lassen keine eindeutige Stellungnahme zu. Es scheint bei einigen Substanzen bei langer Bromierungsdauer auch addierter Br. wieder als HBr abgespalten zu werden und so der Anteil des substituierten Broms zu hoch gefunden zu werden.
Bei Olefinen unbekannter Herkunft müssen stets verschiedene Methoden zur Bestimmung der Doppelbindungen herangezogen und die Reaktionsbedingungen evtl. variiert werden. Am sicersten erscheint die Anwendung der Methoden von Kaufmann und Winkler.

gez. Eckhardt.

Abschrift!

ZU and.Abt.27 Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es wurde eine Berechnungsmethode für die verschiedenen Bauarten von Reaktionsöfen für katalytische Reaktionen, die innerhalb enger Temperaturgrenzen verlaufen müssen, entwickelt. Mit Hilfe der aufgestellten Formeln wurden die einzelnen Bauformen inbezug auf Kühlflächenaufwand und Ausnutzung des umbauten Raumes verglichen. Für die Wahl eines Reaktionsofen sind neben diesen charakteristischen Größen noch andere Forderungen wie z.B. Höhe der Kontaktschicht, lineare Strömungsgeschwindigkeit, Entleerbarkeit, Baukosten, konstruktive Ausführbarkeit usw. maßgebend, die in der Rechnung jedoch nicht in Erscheinung treten.

gez. Dr. Wirth.

Zu and.Abt. 26

Zusammenfassung.

Es wurden Referate gehalten von den Herren:

Jost, Koch, Groll, Hilberath, Tramm, Sigwart, Wetzel, Laves. Stern.

In der Schlußbesprechung unter Leitung von Herrn Dr. Groll gelangte man zu folgendem Ergebnis:

1.) Kolonnen zum Betrieb unterhalb Raumtemperatur.

a. Für analytische Zwecke die Leuna-Apparatur und die Podbielniak-Apparatur.

b. Für präparative Zwecke Glasspiralrohrkolonne nach Koch und Hilberath.

2.) Kolonnen für Flüssigkeiten, die oberhalb Raumtemperatur sieden.

a. Für analytische Zwecke, Mikrokolonnen mit rotierendem Metallband, für mittlere Mengen die Jantzen-Kolonne, evtl. auch die Isothermkolonne nach Dr. Stern zur Ausführung von Schnellanalysen.

b. Für präparative Zwecke, Füllkörperkolonne mit Vakuummantelung, Kolonnen-Durchmesser 25 - 35 mm, Füllung mit Helixpackung von 1 1/2 Windungen, Raschigringen.

Zu and. Abtl. 25 keine Zusammenfassung.

00003106

Zu and. Abtl. 24 keine Zusammenfassung.

Abschrift!

zu And.Abt. 23.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1.) Die Untersuchungen haben ergeben, daß durch Krackung aus den drei genannten Produkten Dieselöle gewonnen werden, die trotz gewisser Nachteile (hoher Olefingehalt) als Qualitätsöle angesprochen werden können, besonders wenn sie einer raffinierenden Nachbehandlung unterworfen werden.

2.) Zur Erfüllung der Forderungen bestmöglicher Stock- und Trübungspunkte muß auf maximale Zündwilligkeit verzichtet werden, da erster wasserstoffärmere, letztere x dagegen paraffinische (wasserstoffreiche) Ausgangsbasis verlangt. Entsprechendes gilt für die anfallenden Benzine in dem Sinne, daß für ein gegebenes Ausgangsmaterial Qualitätsmaximum des Dieselöles ein Qualitätsminimum des Benzines und umgekehrt bedingt. Der starke olefinische Charakter beider Krackprodukte wird wohl abschwächend, beseitigt aber nicht die prinzipielle Gegensätzlichkeit.

gez. Bähr gez. Kolb.

00003108

Abschrift!

Zu and.Abt. 22.

Zusammenfassung.

Das Hauptlaboratorium wünschte die Untersuchung zweier mittels Extraktion aus Koleofen-Abstreifer-Mittelöl hergestellten Dieselöle bezüglich ihrer Eignung als Treibstoff für Lastwagenmotoren. Die beiden mit Extrakt I und Extrakt II bezeichneten Öle wurden in einem Junkers 2 Zyl.-Zweitakt-Doppelkolbenmotor mit dem 5058-Dieselöl der Hydrierung und mit einem normalen Olex-Dieselöl verglichen. Die Untersuchung erstreckte sich

1. auf die erzielbare Höchstleistung,
2. auf den spezifischen Verbrauch,
3. auf den Zündverzug,
4. auf das allgemeine Betriebsverhalten der Maschine.

gez. Scholz.

Abschrift!

Zu and. Abt. 21.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Vorliegender Bericht enthält die zur kalkulatorischen Bearbeitung des vorbeschriebenen Verfahrens nötigen Unterlagen.

Die Entwicklung des Verfahrens, sowie die Einzelheiten der praktischen Durchführung sind kurz geschildert.

Die das Verfahren betreffenden bisher erschienen Berichte, Aktennotizen und eigene Patente sind zusammengestellt. Das Verfahren ist unseres Erachtens in Deutschland patentrechtlich unabhängig.

Die Versuchsarbeiten wurden in Op 198/339 (Abtlg. Dr.Fr.Winkler, Kohlenwasserstoff-Versuche) entwickelt und im 1-2 m^3/h-Maßstab in Dauerversuchen erprobt. Im Mai 1937 wurde in Leuna (Organ. Abtlg., Dr.Giesen, Me 125x/126b) mit Versuchen mit größeren Durchsätzen (40 m^3/h Aethan- oder Propangas) begonnen.

gez. Dr.Häuber gez. Dr. Hirschbeck.

Zu and. Abtl. 20 keine Zusammenfassung.

Abschrift!

Zu and.Abt. 19.

Zusammenfassung.

Die Kohleextraktion arbeitet gegenüber der Kohledruckhydrierung bei niederem Druck tieferrer Temperatur und ohne Umwälzgas. Daraus ergeben sich folgende Vorteile: billigeres Hochdruckmaterial, einfachere Apparatur, weniger Energien und geringere Vergasung. Der Wasserstoffverbrauch ist nur ein Bruckteil (dafür sind die Produkte allerdings wasserstoffärmer). Der Kontaktverbrauch ist unbedeutend, da in der Extraktions-Sumpfphase kein Kontakt benötigt wird und der Kontakt zur Naphtalinaufhydrierung praktisch ohne Verluste aufgearbeitet werden kann, während bei der Druckhydrierung dauernd große Mengen Kontakt verloren gehen, weil sie nicht von der Restkohle getrennt werden können. In Bezug auf die Abtrennung der Restkohle sind beide Verfahren ungefähr gleich. Den angeführten Vorteilen der Extraktion steht eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Der Versuch konnte bisher noch keine Zahlengrundlage zum Abwägen dieser Vor- und Nachteile bringen, da eine Kette von Störungen die Versuche unterbrach. Die Hauptquelle der Störungen ist der Röhrenofen.

Der Röhrenofen ist als Versuchsofen ungeeignet, weil er gegen Störungen bei der Einspritzung, geringe Überhitzungen, Salzabscheidungen und Sandgehalt der Kohle so überaus empfindlich ist. Dazu kommt, daß die Reinigung eines verstopften Röhrenofens sehr zeitraubend ist. Für eine Fortsetzung der Versuche erscheint es deshalb ratsam, einen anderen Ofen einzubauen.

Die Filtration mit Jung'schen Kerzenfiltern liefert Leistungen von 250 kg Rohaufschluß/m^2 und Stunde (= 750 kg reine Filtrierleistung). Bei der Filtration von Kohleofenentschlammung beträgt die Leistung 100-120 kg (= 300 kg reine Filtrierleistung) geschleuste, unverdünnte Kohleentschlammung bei nicht geschleuster Entschlammung geht die Leistung etwa auf ein Drittel zurück. Nachdem festgestellt wurde, daß die Entschlammung sich auf dem Drehfilter filtrieren läßt, ist der Versuch zu machen, den Rohaufschluß auf dem kontinuierlich arbeitenden Filter zu filtrieren.

gez. Dr. Friehmelt.

Abschrift!

Zu and.Abt. 18

Zusammenfassung.

Die von vorliegendem Bericht wiedergegebenen Versuche hatten die katalytische Dehydrierung des Isobutans zum Gegenstand. Die Arbeit führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Von den angewandten Katalysatoren übertreffen die Chromoxyddauer. Besonders gute Leistungen konnten mit Cr_2O_3.5% $BaCl_2$ erzielt werden. Ähnlich verhalten sich allgemein die Chromoxydkatalysatoren mit Zusätzen von Alkali- und Erdalkalichloriden.
2. Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, daß die Dehydrierung bei Atmosphärdruck bessere Resultate ergibt als die Durchführung der Reaktion bei vermindertem Druck.
3. Sauerstoffzugabe bringt sowohl bei gewöhnlichem wie bei vermindertem Druck keine Vorteile, sogar wesentliche Nachteile: Oxydation des Isobutans und Auftreten von Sauerstoff im Reaktionsgas.
4. Die Versuche beschränken sich auf das Temperaturintervall von 450 bis 600°C. Bei Temperaturen oberhalb 550° konnte eine deutliche Leistungssteigerung festgestellt werden, sodaß unter der für die Versuche festgelegten Arbeitsrichtung das vorteilhafteste Temperaturgebiet von 550-600°C liegt.
5. Die besten Isobutylenausbeuten wurden erzielt unter folgenden Versuchsbedingungen (siehe Versuch Nr. 218):

Katalysator	: Cr_2O_3 · 5% $BaCl_2$
Temperatur	: 600°
Druck	: 1 ata
Kontaktbelastung	: 266 Liter i-C_4H_{10} pro Liter Kontakt und Stunde.

Ergebnisse:

Umsatz des angewandten Isobutans bei einmaligem Durchgang	35,44%
hiervon werden zu Isobutylen dehydriert	78,8 %
g Isobutylen pro Liter Kontakt und Stunde	171,0 g.

Auf die aus den Versuchen sich ergebenden Folgerungen für die weitere Bearbeitung der katalytischen Isobutandehydrierung ist hingewiesen worden.

Die Anwendung von Chromoxydkatalysatoren mit Zusätzen von Alkali- oder Erdalkalichloriden als Dehydrierungskatalysatoren wurde zum Patent angemeldet unter O.Z. 9410.

Vorliegende Arbeit wurde durchgeführt in der Zeit vom 1.September 1935 bis 1.April 1936 im Versuchs-Laboratorium der Leuna-Werke (Dr.Herold).

gez. Dr.Hirschbeck.

Abschrift!

Zu and. Abt. 17.

Zusammenfassung.

In der Zeit von Oktober 1936 bis Ende Juni 1937 wurden in Leuna in einer Großversuchsanlage im halbtechnischen Maßstab im Hinblick auf die im Herbst 1937 in Betrieb kommende Großanlage Welheim Hydrierversuche mit Steinkohleextrakt, Pech, Anthrazenölrückständen und Steinkohleteerölen unter Veränderung der Apparatur, des Kontaktes und der Temperaturen unternommen.

Dabei wurde gefunden, daß Molybdän-Grudekontakt eisenhaltigem Kontakt, der zu Absetzungen neigt, überlegen ist.

Auf die wichtigsten Versuchsergebnisse, wie Benzinausbeuten, Vergasung, Wasserstoffverbrauch, Eigenschaften der Produkte usw. ist im Bericht eingehend eingegangen. Tabellarische Zusammenstellungen dieser Zahlen sowie Thermo-Skizzen der Apparatur am Schluß des Berichtes ergänzen das Bild.

Im letzten Teil der Versuchsperide wurden Erfahrungen gesammelt mit einer neuartigen Kombinationskammer, bei der der Ofen I wie bisher als Sumpfphase arbeitete, während Ofen II getrennt durch einen Abscheider mit festem 5058 Kontakt gefüllt dem Abstreifer bei niedrigerer Temperatur weiter verarbeitete. Hierbei ergaben sich gegenüber der reinen Sumpfkammer bei gleichen Ofenvolumen etwa um das Doppelte bis Dreifache höhere Ausbeuten an naphthenreichen Benzinen, sowie eine Qualitätsverbesserung der über 200° siedenden Abstreiferanteile. Das Benzin ist im Gegensatz zum Sumpfphase-Benzin chemisch raffinierbar, der Klopfwert liegt jedoch mit einer Oktanzahl zwischen 70 u. 80 je nach Fahrbedingungen um etwa 10 Punkte schlechter als das aromatische Sumpfphasebenzin.

gez. Winkler gez. Freze.

Zu and. Abt. 16.

Zusammenfassung.

Vortrag am 17.12.1936 auf der Teko-Sitzung in Berlin.

Es ist heute noch verfrüht darüber zu streiten, ob die direkte Kohlejydrierung oder die Extrakthydrierung der richtigere Weg zur Gewinnung von Ölen aus Kohle ist. Dafür sind die Erfahrungen noch zu kurz, besonders bei dem Extraktionsverfahren, das im großtechnischen Maßstabe noch nicht durchgeführt ist. Zugunsten des Extraktverfahrens kann gesagt werden, es umgeht die Schwierigkeiten der festen Kohle und Achse im Hochdruckraum und erspart eine Rückstandsaufarbeitung. Es hat für sich die hohe Leistung im Hochdruckraum, geringeren H_2-Verbrauch pro t Benzin, sehr geringen Kontaktverbrauch und die Verwendung innländischer, billiger und nicht korrodierender Kontakte, die Erzeugung eines Benzins mit ungewöhnlich hoher Klopfzahl, hohem spez. Gewicht und hoher Mischbarkeit mit Methanol. Außerdem besteht die Möglichkeit, aus diesem Benzin reine Aromaten z.B. Toloul zu gewinnen. Möglicherweise wird später jedes Verfahren sein besonderes Anwendungsgebiet finden. So sind wir der Ansicht, daß die im Rahmen des Vierjahresplanes geforderten großen Mengen von Heizöl am besten nach dem Extraktionsverfahren geschaffen werden können. Die erste Anlage nach dem Extraktionsverfahren wird von der Gewerkschaft Mathias Stinnes z.Zt. gebaut und kommt am 1. Mai 1937 in Betrieb. Sie ist in ihrem Endausbau auf

50 000 Jahrestonnen Benzin und
100 000 " " Heizöl abgestellt.

gez. Winkler.

Abschrift!

Zu and.Abt. 15

Zusammenfassung.

In Fortsetzung des Großversuches vom 17.1. bis 6.4.1936 sollte nunmehr geprüft werden, inwieweit der Kontakt 5058 für die Vorhydrierung von Braunkohlenteer-Mittelöl durch den verdünnten Kontakt 6434 ersetzt werden kann, um auf diese Weise in der Großphase nur eine Kontaktart, nämlich 6434 für beide Stufen, im Gebrauch zu haben. Wenn damit auch die Gasphase wohl noch in zwei verschiedene Arbeitsvorgänge aufgeteilt ist, so ist doch im Gegensatz zur Verwendung von 5058 für die Vorhydrierung hier immerhin die Möglichkeit eines Kontakt-Austausches innerhalb der Gasphase im Notfalle gegeben.

Die in dieser Richtung vorgenommenen Kleinversuche zeigten, daß bei etwa 250 atm Wasserstoff-Partialdruck und 22,5 MV[1] mit 6434 eine ausreichende Raffination des Teer-Mittelöls erreicht wird, und dass dieser für die Vorhydrierung bereits benutzte Kontakt im Bedarfsfalle sehr wahrscheinlich für die II.Stufe, wenn auch mit verminderter Leistung, bei etwas höherer Temperatur noch brauchbar ist.

Der hieran anschließende Großversuch erbrachte weitgehende Übereinstimmung mit den Kleinversuchen hinsichtlich Hydrierung und Spaltung; die Vorhydrierungsstufe wurde vom 17.8. bis 18.9.1936 bei 250 atm, 1,0 kg/Liter Durchsatz und 22,0 MV durchgeführt, ohne dass hierbei ein Abklingen des Kontaktes eingetreten war. Die totale Benzinierung des so erhaltenen B-Mittelöles wurde ohne Kontaktwechsel vom 18.9. bis 18.10.1936 vorgenommen und dabei festgestellt, daß der gebrauchte Kontakt 6434 in kurzer Zeit eine gegenüber frischem Kontakt kaum veränderte Leistung bei gleicher Temperatur wie der frische Kontakt erreicht. Auch diese II.Stufe konnte störungslos und mit konstanter Kontakt-Leistung durchgehalten werden, sodaß nach 8 Wochen Betriebszeit der verdünnte Kontakt praktisch noch die gleiche Leistung wie frischer Kontakt hatt. Ferner wurde hierbei festgestellt, daß zur Aufrechterhaltung der Kontaktaktivität eine Schwefelzugabe von etwa 0,2% Schwefel zum Einspritzprodukt ausreichend ist; das bedeutet andererseits, daß eine zusätzliche Schwefelung für die Verarbeitung von Teer-Mittelöl in dem meisten Fällen (Schwefelgehalt des Mittelöls ca 1%) nicht erforderlich sein dürfte, wenn beide Stufen in demselben Gaskreislauf durchgeführt werden.

Für die Verarbeitung von Braunkohlenteer-Mittelöl II ergaben sich bei aufeinander abgestimmten Durchsätzen kurz folgende betriebliche Durchschnittswerte:

	Stufe I	Stufe II	Gesamt
Durchsatz-Gesamt kg/Ltr.	1,0	0,9	-
Phenole im Mittelöl % (Eing. 12,5%)	0,7	0,02	-
Benzin-Leistung kg/Ltr.	0,4	0,5	0,45
Vergasung/Benzin + Vergasung %	4	6	5
Benzin-Beschaffenheit:			(Mischung: 1 : 1,15)
Spez.Gewicht	0,752	0,702	0,732
Siedebeginn °C	43	25	32
% - 70°C	7	25	15
% -100°C	28	48	36
Endpunkt °C	172	170	172
Kupferstreifen-Test	gut	gut	gut
Kupferschalen-Test	ca.1-2 mg	ca.0,0 mg	0,1 mg
Klopfwert O.Z. Res.	ca 59	ca 73/74	65,5

Damit beträgt die Klopfwertverbesserung gegenüber reiner 5058-Verarbeitung etwa 6 - 7 O.Z.-Einheiten, d.h. gegenüber der Verwendung von 5058 als Vorkontakt noch eine Steigerung um etwa 2 Einheiten. Der Wasserstoffverbrauch ist mit 700-800 cbm/t Benzin etwa derselbe wie bei 5058+6434; die Wärmetönung der Vorhydrierung ist bei 6434 mit 150-170 Cal/kg Einspritzung um etwa 20-30% geringer als bei 5058.

Abschrift!

Zu and.Abt. 14

Z u s a m m e n f a s s u n g.

II.Bericht

Als Versuchsgrundlage für die im Bau begriffene Hydrierung Welheim wurden in Leuna in einer Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab Steinkohleextrakt bei 300 Atm hydriert. Der Versuch (über einleitende Versuche siehe Sonderbericht vom 5.10.36) lief ohne Unterbrechung vom 5.10. bis 5.11.36. Das Ziel war, den Extrakt zu Benzin und Heizöl aufzuhydrieren.
Die Belastung der Kammer war 0,27 zeitweise 0,33 (kg Extrakt je Ltr. Ofenvol.).

Einspritzung 400 Ltr./h mit 25% zeitweise 30%Extrakt,
Ofentemp. 26,5 mN,
Gaseingang 500 Ltr./h,
Druck 300 Atm.

Aus 1 to Extrakt wurden erhalten:

etwa 250 kg Benzin
" 500 - 550 kg Heizöl
" 200 - 250 kg Vergasung

Das Benzin ist ein Produkt von stark aromatischem Charakter mit ganz vorzügliche Motoreigenschaften. Der Klopfwert beträgt 75-90, je nachdem das Benzin bei 160° oder 200° abgeschnitten ist, und zwar steigt die Oktanzahl mit dem höheren Abschneiden.

Aus 1 to Extrakt entstehen etwa 30 kg saure Öle von Phenolcharakter, die beim Höherabschneiden des Benzins in diesem anfallen. Sie bestehen in der Hauptsache aus Kresolen und Xylenolen. Entweder können diese gesondert gewonnen werden, oder aber sie werden bei 50 Atm. durch einen Dehydrierungskontakt zusammen mit dem Rohbenzin in Benzole und dessen Homologe übergeführt. Dadurch erfährt das Benzin durch Anreicherung niedrig siedender Aromaten eine weitere Verbesserung.

Entgegen den üblichen Handelsprodukten hat das Benzin infolge seines hohen Aromatengehaltes eine vorzügliche Mischfähigkeit mit Methylalkohol.

Die Fraktion 190 - 230° des Abstreifers enthält neben den Kresolen wahrscheinlich größere Mengen Tetralin. Versuche, die mit dieser Fraktion in Karnap als Ersatz des Tetralin-Kresolgemisches zur Extraktherstellung gemacht wurden, verliefen nicht günstig. Bei Bewährung dieses Verfahrens, das den beabsichtigten Lösungskreislauf (Abtrennung der Lösungsmittel von Extrakt, Naphthalinabtrennung und Naphthalinhydrierung) für die Hydrierung Welheim überflüssig machen würde dadurch, daß man obige Fraktion zum Anmaischen der Kohle verwendet, würde sich die Extraktherstellung nicht unwesentlich verbilligen.

An eine Gewinnung des durch die Hochdruckhydrierung entstandenen Naphthalins müßte bei Beibehaltung der bisherigen Fahrweise zur Ergänzung der Naphthalinversuche gedacht werden.

Das Heizöl, ein Gemisch von Abstreigerrückstand und Entschlammung im jeweiligen Anfall, zeigt nach Versuchen der "Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse" günstige Zündeigenschaften und verbrennt koksfrei. In einigen Punkten (Viskosität und Asche) genügt es nicht ganz den Anforderungen der deutschen Marine, jedoch ist auch in der Beziehung bei Erhöhung des Druckes auf 700 atm. Aufgrund von Kleinversuchen im hiesigen Werk mit einer wesentlichen Qualitätsverbesserung zu rechnen.

Der Wasserstoffberbrauch je to Extrakt betrug 906 m^3 bei 300 Atm. Bei Auswaschung auf 70 % H_2 wird er sich um etwa 125 m^3/to Extrakt erhöhen.

gez. Frese gez. Schwab gez. Winkler.

Abschrift!

Zu and.Abt. 14

Zusammenfassung.

Versuch 1 lief -abgesehen von kurzen Unterbrechungen vom 31.8. - 6.9.1936. Die Kammer wurde abgestellt wegen schlechter Temperaturverteilung. Bilanzmäßig ließ sich der Versuch nicht verwerten.

Versuch 2 vom 14.9.1936 - 27.9.1936.
Einspritzung: 200 Ltr./h.
Der Extraktgehalt der Einspritzung betrug anfans 30 %, später 40 %.
Gasdruckgang: anfangs 600 m³/h, später 500 m³/h.
Durchsatz: 0,22 (kg Extrakt/h, bezogen auf 1 Ltr. Ofenvolumen).
Maximale Ofentemperatur: 465°.

Auf 1 to Einspritzung (392 kg Extrakt) fielen an:

Abstreifer (ohne Wasser) .....532 kg
Entschlammung .....406 kg
Verlust, bezogen auf Einspritzung .....6,2 %
" " " Extrakt.....15,8 %
Wasserstoffverbrauch: 9000 m³ pro to Extrakt. 720 cbm (s.Nachtrag)

Wahrscheinlich liegt der Wasserstoffverbrauch niedriger, da in dieser Zahl die Undichtigkeiten der Apparatur mit enthalten ist.

Die Anmaischung des Extraktes erfolgte bis 22.9.1936 mit Anthrazenöl, ab 22.9.36 mit Destillationsrückstand des Abstreifers. Die anfallende Menge des Destillationsrückstandes reichte uner den bisherigen Bedingungen noch nicht aus, den Bedarf an Anmaischöl vollkommen zu decken. Für den weiteren Verlauf des Versuches war geplant, die Anmaischung mit Schleuderöl und schließlich mit Entschlammung vorzunehmen.
In den letzten Tagen ging der Widerstand der Ka. von 2 auf 8 Atm. herauf. Bei dem Versuch, durch Hereinnehmen des Heißen Kreislaufes die Geschwindigkeit in den Reg.-Schlangen zu erhöhen, ging bei gleichzeitigem Anfall der Gasumlaufpumpe die Entschlammungsleitung vom Abscheider zur Patronengruppe zu, sodaß der Abscheider überlief. Da ein Freidrücken der Leitung keinen Erfolg hatt, wurde am 28.9.1936 morgens kalt gefahren.

Für die weiteren Versuche ist geplant, den Extrakt mit Entschlammung oder Schleuderöl anzumaischen. Zu diesem Zwecke wird zur Regulierung des Verhältnisses ~~zur~~ Entschlammungs- zur Abstreifermenge für den nächsten Versuch eine Kaltgasleitung zwischen Ofen 2 und Abscheider eingebaut.

Um den Wasserstoffverbrauch genauer zu erfassen, wird vor dem Wiederanfahren die Undichtigkeitskonstante der Kammer bestimmt.

Nachtrag: Die Messungen der Undichtigkeit der Apparate in kaltem Zustand ergaben, daß die durch Undichtigkeiten, Abstreifen u.s.w. verursachten Verluste bei der beschriebenen Apparatur mindestens 15 m³/h, d.h. 20% des angegebenen Wasserstoffverbrauch pro to Extrakt von 900 m³ auf 720 m³ erniedrigen. Weitere Messungen werden noch während des Betriebes in heißem Zustande erfolgen, sodaß noch mit einer weiteren Abnahme des tatsächlichen Wasserstoffverbrauches zu rechnen ist.

gez. Frese gez. Friehmelt gez. Winkler.

Zu and. Abtl. 13 keine Zusammenfassung.

Zu and. Abtl. 12 keine Zusammenfassung.

Abschrift!

Zu and.Abt. 11

Zusammenfassung.

Gegenstand der hier beschriebenen Arbeiten war die katalytische Hydrierung des Vinylchlorids zu Äthylchlorid.

$$CH_2 : CHCl + H_2 = C_2H_5Cl$$

Der Reaktionsverlauf wurde bei Anwendung verschiedener, als Hydrierungskatalysatoren bekannter Kontaktmassen sowohl bei gewöhnlichem als auch bei erhöhtem Druck studiert.

Die Versuche haben ergeben:

1.) Edelmetalle und Nickel sind als Katalysatoren geeignet. Besonders wichtig ist die chemische und physikalische Beschaffenheit des Materials, auf welches die Metalle aufgetra en sind. Edelmetalle auf A-Kohle als Katalysatoren begünstigen zu sehr die Nebenreaktionen. Nickel-Katalysatoren klingen sehr rasch ab, dagegen erhält man mit Palladium, in geringer Konzentration fein verteilt auf Kieselgel, besonders mit Kieselges E + 0,1 % Pd, Äthylchlorid-Ausbeuten von über 90% (bez. auf angewandtes Vinylchlorid).

2.) Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 80-100°C. Bei Raumtemperatur tritt keine Reaktion ein, bei Temperaturen über 100°C treten die Nebenreaktionen stärker auf.

3.) Lange Verweilzeiten erhöhen den Umsatz, zugleich aber auch die Verluste durch Nebenreaktionen, kurze Verweilzeiten (3-4 Sek.) ergeben kleinere Umsätze, jedoch hohe Äthylchlorid-Ausbeuten (bis über90 %).

4.) Für die Versuche bei gewöhnlichem Druck ist die Herabsetzung des Vinylchloridpartialdruckes auf 10-15 % zur Abführung der Reaktionswärme ausreichend, für die Hydrierung bei erhöhtem Druck jedoch ist ein Vinylchloridpartialdruck von unter 10 % (8 %) erforderlich.

5.) Bei Durchführung der Hydrierung bei erhöhtem Druck erhält man generell höhere Äthylchloridausbeuten (96 %), da die Verluste durch Nebenreaktionen geringer sind. Polymerisation des Vinylchlorids tritt nicht ein.

Nach den Kalkulationen der Abteilung für Wirtschaftlichkeitsprüfung wird bei den Kosten der Ausgansmaterialien das durch Vinylchloridhydrierung hergestellte Äthylchlorid voraussichtlich - selbst bei Verarbeitung der Spitzenproduktion einer Vinylchloridanlage - höher einstehen als Äthylchlorid, welches nach einem der anderen eingenas erwähnten Verfahren gewonnen wird. Im Interesse anderer vordringlicher Arbeiten wurden daher die Versuche zur Hydrierung des Vinylchlorids abgeschlossen. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet unter O.Z. 9190.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1.September 1934 bis 15.Mai 1935 im Versuchslaboratorium der Leuna-Werke durchgeführt.

gez. Dr. Hirschbeck.

Abschrift)

Zu and.Abt. 10

Zusammenfassung.

Es wurde in der kalorimetrischen Bombe die Verbrennungswärme von flüssigem Methylchlorid bestimmt. Dabei ergab sich:

Q_v (flüssig) = 5020,5 ± 7 cal/g = 323,9 ± 0,5 Kcal/Mol für konst. Volumen und

Q_p (flüssig) = 5031,0 ± 7 cal/g = 324,5 ± 0,5 Kcal/Mol für konst. Druck.

Für die Verbrennungswärme des Dampfes errechnet sich daraus:

Q_p (Dampf) = 330,6 ± 0,5 Kcal/Mol.

Dieser Wert liegt recht genau in der Mitte zwischen den aus der Literatur bekannten Ergebnissen der Arbeiten von Berthelot (326,9) und von Thomsen (334,0).

Die Bildungswärme beträgt:

B_p (flüss.) = + 40,4 Kcal/Mol und
B_p (Dampf) = + 34,3 Kcal/Mol.

gez. Dr. Schlueter.

Zu and.Abt. 9

Zusammenfassung.

N-Hexan wurde über den beiden Kontakten 5058 und 58II bei 220 bezw.50 at unter verschiedenen Temperaturen und Belastungsbedingungen behandelt.
Es ergab sich, daß über 5058 bei 410° etwa 60 % des Hexans isomerisiert wurde, während über 58II selbst bei 485° nur 20 % verzweigt wurde. In der Hauptsache war 3-Methylpentan entstanden.

Zu and. Abt. 8

Zusammenfassung.

Zur Beurteilung von Alkohol-Benzingemischen sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

1.) Fahreigenschaften
2.) Mischbarkeit und Wasserempfindlichkeit
3.) Korrosionseigenschaften.

Zu 1) Die Antiklopfwirkung des Alkohols und Methanols ist etwa doppelt so groß wie die des Benzins. Höhere Zusätze als 20 - 25% Alkohol bedingen einen geringen Leistungsabfall, der durch Verwendung größerer Düsen ausgeglichen werden kann. Infolge der höheren Verdampfungswärme der Alkohole springen die Alkoholgeschmische etwas schlechter an als die handelsüblichen Benzine.

Zu 2) Der Äthylalkohol ist mit sämtlichen Handelsbenzinen unbegrenzt mischbar. Methanol dagegen nur in begrenzten Verhältnissen. Herabsetzung der Entmischungstemperatur von Methanol-Benzingemischen durch Zusatz verschiedener organischer Stoffe in erster Linie aliphatische Alkohole. Die Wasserempfindlichkeit ist für Methanol und Äthylalkohol etwa gleich und läßt sich durch Benzolzusatz weitgehend vermindern.

Zu 3) Gemische von Benzin und Methanol wirken korrodierend auf Leichtmetalle wie Mg, Al und deren Legierungen. Benzinalkoholgemische korrodieren nicht. Die Korrosionswirkung von Benzin-Methanolgemischen wird durch Zusatz von Äthylalkohol, Benzol usw. völlig beseitigt. Geringe Mengen gummiartiger Substanzen werden bekanntlich leicht von den handelsüblichen Benzinen mit den im Benzin befindlichen Verunreinigungen (Stab) an den Wandungen der Tanks und der Brennstoffzuführungsleitungen abgesetzt. Alkohol-Benzingemische lösen diese Verunreinigungen ab, wobei sich nennenswerte Störungen durch gute Instandhaltung der in den Brennstoffleitungen befindlichen Filtersiebchen leicht verhindern lassen.

Abschrift

Zu and. Abt. 7.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Es wurde aufgrund von in Op 339 in einer "Si"-Rohr-Apparatur im halbtechnischen Ma stab durchgeführten Versuc e die Kosten für die Herstellung

a) von, als Treibstoffe zu verwendenden Benzolkohlenwasserstoffen,
b) von ca 98 %igem Aethylen (Reaf Propylen)

aus einem ca 42 % Aethan und Propan enthaltenden, bei der Hydrierung im Ammoniakwerk Merseburg anfallenden Abgas errechnet.

Die Kostenschätzung wurde für eine, sowohl im Ammoniakwerk Merseburg, als auch in Amerika zu errichtende Anlage für 4200 m^3/Std Eingangsgas durchgeführt.

Es kostet		Ammoniakwerk Merseburg 1000 kcal 0,6	0,5	Amerika 1000 kcal 0,2	
1 kg Benzol-K.W.	Grudeheizung	16,6	15,5		
	Gasheizung	19,6	17,6	14,9	
1 kg Olefine (100 %ig)	a) Grudeheizung	21,2	17,8		
	a) Gasheizung	23,4	19,4	9,6	
	b) Grudeheizung	16,5	14,1		siehe Anhang II
	b) Gasheizung	18,3	16,1	7,5	

Oppau, den 10.9.31

gez. Dr. Dr.Häuber gez. DI. Hirschberg.

Abschrift!.

Zu and.Abt. 6

Zusammenfassung.

Durch Anwendung von Testmethoden auf die Fraktionen von Mittelölen gelingt es Kurven darzustellen, durch welche die Öle bedingt charakterisiert werden. In Zusammenarbeit mit den Benzinierungsversuchen sollen demnächst die Kurven durch Leistungszahlen aus dem Benzinierungsofen ergänzt werden, sodaß man aus dem Kurvenbild eines Öles sofort auf dessen Benzinierbarkeit schließen kann.

gez. Dr. Berns.

Abschrift!

zu and.Abt. 5

Zusammenfassung.

Die bei der Kohlehydrierung anfallenden hochsiedenden Teerrückstände lassen sich durch Destillation mit überhitzten Dämpfen oder heissen Gasen von den in ihnen enthaltenen kolloidalen Kohle- und Aschexxxteilchen leicht trennen.

Auf 300° bis 450° erhitzter Wasserdampf bewirkt praktisch eine vollständige Abtrennung, ohne dass im merklichen Masse Krackung eintritt. Zum Überdestillieren von 1 t Öl ist etwa 1 t Wasserdampf erforderlich. Bei Verwendung von undifferenten Gasen an Stelle von Wasserdampf ist eine höhere Temperatur nötig, und die Ausbeute bleibt infolge teilweiser Krackung beträchtlich hinter der mit Wasserdampf erzielten zurück.

Durch Arbeiten im Kreislauf lassen sich die Kosten für Wasserdampf erheblich herabmindern. Die Energiekosten betragen für diesen Fall M 1,40 pro Tonne Öl (bei einem Preis von M 3,25 für die Tonne Hochdruckdampf und von M 0,02 für die K Wh), während sie sich für Stickstoff auf M 1,15 stellen. Da der Unterschied in den Energiekosten nur geringfügig ist, dürfte nach dem oben Gesagten dem Wasserdampf der Vorzug zu geben sein.

Die Versuche wurden in der Zeit vom 25.2. bis 10.3.27 ausgeführt.

gez. Dr. Michael gez. Dr.Kaufmann.

Abschrift!

Zu and.Abt. 4

Zusammenfassung.

Es wurde Buchenholzsägemehl mit Wasser, Laugen und organischen Flüssigkeiten ohne und mit Zusatz (Oxyde, Salze u.a.) der Druckerhitze mehrere Stunden unterworfen. Die Zersetzung des Holzes geht oberhalb 250°, vor sich. Am besten eignet sich das Temperaturgewicht von 300 - 350°.

Mit Wasser allein werden Essigsäureausbeuten bis 6%, mit Alkalilaugen bis 15% erzielt. Zusätze, welche die Ausbeute verbesserten, wurden nicht gefunden. Das Aufpressen von Gasen hat keinen Einflu3 auf die Essigsäurebildung, ebensowenig die Anwendung organischer Lösungsmittel an Stelle von Laugen.

Oxalsäure wurde unter den bei den Versuchen obwaltenden Bedingungen im allgemeinen nur in unbedeutenden Mengen gefunden. Dagegen bildete sich Ameisensäure häufig in beträchtlichen Mengen.

Die Ausbeuten für Aceton schwankten meistens um 1/2%, überschritten bisweilen auch 1%.
An Methanol wurden namentlich bei besonders hohen Temperaturen (über 350°) Ausbeuten bis 7% erreicht (bei Miteinrechnung etwaiger anderer flüchtigen, oxydierbaren neutralen Stoffen).

Erhitzung des Sägemehls mit organischen Lösungsmitteln unter Druck ergab im wesentlichen Wasser, Pech, Kohle und Gase.

gez. Dr.Kaufmann

Abschrift!

Zu and.Abtl. 3.

Zusammenfassung.

Die katalytische Hydrierung gasförmiger Blausäure mit sehr großem Wasserstoffüberschuß lieferte mit Platin-, Eisen und Nickelkontaktion in der Hauptsache Ammoniak, zum kleinen Teil (bis höchstens 30 %) Methylamin neben geringen Mengen sekundären und tertiären Amins. Eisen verursachte wesentliche Verluste an gebundenem Stickstoff.

Die katalytische Reduktion von Methylnitrit mit sehr großem Wasserstoffüberschuß erbrachte etwas mehr (bis höchstens 40 %) Methylamin als die Blausäurehydrierung sonst aber ebenfalls Ammoniak als Hauptprodukt.

Die Frage, ob aus primärem Methylamin unter den bei der Hydrierung obwaltenden Bedingungen sich Ammoniak und sekundäres Amin entsprechend der Gleichung

$$2CH_3 \cdot NH_2 = NH_3 + (CH_3)_2 \cdot NH$$

bilde, konnte experimentell dahin beantwortet werden, daß statt dessen aus Methylamin praktisch nur Ammoniak entsteht.

Die Arbeiten wurden im August und September 1925 ausgeführt.

gez. Dr.Michael gez. Dr.Kaufmann

00003126

Zu and. Abtl. 2 keine Zusammenfassung.

Zu and. Abtl. 1 keine Zusammenfassung.

Patentburo

Analy

30/4 02

Bl. 4

Vorr. z. Aufnehmen von Siedekurven

O.Z. 14527 J. 76466 IV b/42i

Dipl.-Ing. Weis

O.Z. 14527

Bag 3041

Target No. 30/4.02

Leuna

(J. G. Farben)

List of Documents on Gasification from Leuna.

Bag No.3041, C.I.O.S. Target. No. 30/4.02.

Document No.	Subject.
1.	Geisen Low Temperature Retort.
2.	Schwelwerk Ost. Costs of plant.
3.	Improvements in Lurgi Low temperature Retorts.
4.	Combined Hydrogenation and Carbonisation Process.
5.	Efficiency of Winkler water gas generation.
6.	Report for 1935 on Winkler generators.
7.	Analyses of water gas from various processes.
8.	Safety precautions in Brown Coal plants.
9.	Explosion Hazard in Pulverising Plant.
10.	The firing of Salt Coals.
11.	Influence of slag and hydrogenation residue on fusion of salt coal ash.
12.	Ashing of Salt Coals with addition of kaolin and $CaCO_3$
13.	A use for granulated slag.
14.	Cause of slagging in Brassert generators.
15.	Preparation of fire brick from chrome slag.
16.	Extraction of Brown Coal by the Pott process.
17.	Large scale extraction of Brown Coal by Pott-Broche process.
18.	H_2S content of water gas in relation to time.
19.	Report for 1935 on Alkacid and Claus kiln plants.
20.	Purification of low temperature oven gas by Alkazid.
21.	Removal of H_2S by ammonium sulphite solution.
22.	Report for 1941 on water gas purification at Oppau.
23.	Electrical apparatus for determining organic S in gases.
24.	Separation of CO_2 from synthesis gas by cooling.
25.	Removal of CO from synthesis gas by copper solutions.
26.	Plant and Costs for CO removal from water gas.
27.	Decomposition of CH_4 with H_2O and CO_2

BAG 3041, CIOS TARGET 30/4.02

List of Documents (continued)

28. Patent Applications - Gasification and Gas Purification.
29. Reports and Patent Applications: Alkylation.
30. Patent Applications: Polymerization and Condensation.
31. Reports and Patent Applications: Isomerization.
32. Patent Applications: Synol-and-Oxo-process.
33. " " : Preparation of pure organic compounds.
34. " " : Preparation of Lube & Transformer Oils by esterification.
35. " " : Preparation of Olefins.
36. " " : Separation of Paraffins from Oils.
37. " " : Separation of Alcohols from Hydrocarbons.
38. " " : Motor Fuels.
39. " " : Catalyst Preparation and re-activation.
40. " " : Apparatus and General Processes.
41. " " : Soaps, bleaching earth, acid-resistant steel.
42. Preparation of Lube Oil from Hydrogenation Products by cracking and polymerization of cracked products
43. Synthetic lubricating oils from pure hydrocarbons

10000001

BAG 3041

TARGET No. 30/4.02-1

LEUNA

(J. G. FARBEN

Sab.

Leunawerke, den 25.August 1936.

10000002

3041 — 30/4.02 — 1

Aktennotiz.

Betr.: Neuer Geisen-Schwelofen der Firma Rheinmetall-Borsig.

Am Freitag, den 21. [illegible] fand durch den Ausschuß für Verschwelung und Vergasung des Deutschen Braunko[illegible] Industrie-Vereins eine Besichtigung des neuen Geisen-Borsig-Schwelverfahr[illegible] statt. Besichtigt wurde der neue Geisen-Ofen in Edderitz in auseinandergenommenem Zustand nach 93-tägiger Betriebszeit und anschließend auf der Grube Bruckdorf der gleiche Ofen im Betrieb.

Konstruktion:

Der neue Schwelofen besteht aus einem glatten Rohr von 0,4 m lichter Weite und 10 m Höhe, in das von oben ein Gasbrenner hineinbrennt und aus dem [illegible] Abgasrauchgase nach Abgabe ihrer Wärme an das Schwelgut abziehen. Um das [illegible] zu schwelende Trockenbraunkohle an der Außenseite abwärts. Ein [illegible] Jalousie-Umbau führt dabei die abwärts gleitende Kohle. Heizrohr-Durchmesser: 400 mm (erste Ausführung in Edderitz: 300 mm), Heizrohr-Wandstärke: 10 mm, Abstand des Jalousie-Umbaus: 15 mm. Die Jalousie steht fest. Das Heizrohr dreht sich mit einer Geschwindigkeit von 3 Umdrehungen pro Minute. Es ist unten auf Rollen gelagert und mit Zahnkranz angetrieben und oben durch Seitenrollen geführt. Die Höhe von 10 m bedingt, daß ein geringer Schlag des Rohres bei der Umdrehung eintritt, weil sich ein Rohr von dieser Länge selbstverständlich nicht in Präzisionsausführung herstellen läßt. Der Schlag soll bei einem neuen Rohr nicht mehr als 5 mm betragen; im Betriebe geht er auf 2 - 3 mm zurück. Bei dem wieder erkalteten Rohr soll der alte Schlag von 5 mm wieder vorhanden sein. Im Betriebe dehnt sich das Heizrohr um 50 - 70 mm. Oben und unten ist das drehende Rohr durch Wassertassen gegen den Schwelofen abgedichtet.

Das Heizungsrohr mit dem Jalousie-Umbau ist in ein weiteres größeres, feststehendes Rohr eingesetzt. Der Zwischenraum zwischen diesem und dem Jalousie-

Umbau beträgt 50 %. Dieser Raum dient für den Abzug der Teerdämpfe und Schwelgase. Das außen liegende Mantelrohr ist durch die Umführung der unten aus dem drehenden Heizrohr austretenden Rauchgase nochmals von außen beheizt, um Wärmeausstrahlungen zu verhindern.

Die Kohle gleitet in 4 Minuten vom oberen Eintrag bis zum unteren Grudeauslaß an dem drehenden Heizrohr herunter.

Der Gasraum zwischen Jalousie-Umbau und Außenrohr ist unterteilt in ein oberes Drittel, das zum Abziehen der restlichen Wasserdämpfe der Kohle dient, und in einen unteren Teil von zwei Dritteln der Länge, der lediglich zur Schwelung dient. Der Vorgang der Schwelung vollzieht sich folgendermaßen:

Der Brenner heizt das drehende Rohr innen am oberen Ende mit 1500°. Die Wärmeabnahme durch die Schwelung bedingt ein Temperaturgefälle bis auf 300° am oberen Rauchgasausgang des senkrechten Schwelofens. Im oberen Drittel wird der Wasserdampf der Kohle mit sehr wenig Kohlensäure abgetrieben, in den unteren zwei Dritteln die Teerdämpfe, die nunmehr nur noch soviel Wasserdampf mitführen, als dem durch den Sauerstoffgehalt der Trockensubstanz bedingten Bildungswasser entspricht. Die Teerdämpfe und Schwelgase im unteren Teil des Ofens ziehen mit 400 - 450° ab. Der Wasserdampf von oben geht über Dach. Es fällt also verhältnismäßig wenig Schwelwasser an.

Material:

Das Drehrohr war zuerst aus Sichromal 10, jetzt aus Sichromal 8 ausgeführt und widersteht nach Angaben der Firma Borsig und nach Angabe eines Vertreters der Firma Krupp, der sich in der nachfolgenden Sitzung zu dieser Frage äußerte, den Angriffen durch Schwefelwasserstoff derart, daß nach 3-monatiger Betriebszeit noch kein Angriff festzustellen war. Der Jalousie-Umbau ist aus Gußeisen, der Außenmantel aus Blech mit Ausnahme der Gasabzugsstellen, des oberen Kopfes und des unteren Fußendes des Ofens, die aus Guß hergestellt sind.

Brennstoff und Durchsatz:

Als Brennstoff dient vorgetrocknete Braunkohle mit durchschnittlich 15 % Wasser. Maximale Korngröße: 14 mm (weil der Zwischenraum zwischen Heizrohr und Jalousie an der engsten Stelle nur 15 mm Durchgang hat). Es ist erwünscht, möglichst gleichmäßiges Kohlekorn anzuwenden; an sich ist Kohle von

0 - 15 mm zulässig. Wegen des Wärmeüberganges ist jedoch ein feines Korn erwünschter, beispielsweise von 0 - 6 mm. Die Frage, wieviel Staub zugelassen werden kann, ohne daß der Ofen „ins Schießen" gerät, scheint noch nicht restlos geklärt zu sein. Der bei der Trocknung anfallende feinste Brüdenstaub (erfahrungsgemäß 10 - 12 %) ist bisher beim Betrieb der Öfen in Edderitz und Bruckdorf nicht mit in den Ofen gegeben worden. Von 0 - 5 mm Korn sind im allgemeinen 3 - 13 % in der Kohle gewesen. Einmal ist nach Aussage der Herren mehrere Tage mit 25 % Korn unter 0,5 mm anstandslos gefahren worden.

Der Vortragende, Herr Dipl.-Ing. Hoppe, Mitarbeiter von Herrn Geisen, ist der Ansicht, daß allerfeinster Staub dem Ofen nicht zugemutet werden sollte, schon aus dem Grunde, weil dieser Staub doch mit den Brüden, bezw. mit den Schwelgasen und Teerdämpfen zusammen wieder aus dem Schwelofen abziehen und Schwierigkeiten machen würde.

Auch jetzt waren gewisse Staubschwierigkeiten sowohl in Edderitz wie auch in Bruckdorf bereits zu erkennen, obgleich der Elektrofilterstaub aus der Trockenanlage nicht mit in den Ofen gekommen ist. An den Jalousien waren Staubverkrustungen aufgetreten. Diese haben eine weitere apparative Anordnung nötig gemacht. In dem Raum zwischen Außenrohr und Jalousien sind Kratzer angebracht, die einmal pro Schicht bewegt werden müssen, um die Jalousie-Ausgänge nach dem Gasraum freizuhalten. Ohne diese Kratzvorrichtung würden sich die Jalousien an der Außenseite durch Teerstaubverkrustungen zusetzen. Die Kratzvorrichtung beseitigt angeblich diese Schwierigkeit vollständig.

Der Durchsatz des Ofens betrug bisher 20 - 25 Tato TBK in Edderitz. Dieser Durchsatz entspricht nicht dem erwarteten von 35 Tato bei einem Innenheizrohr von 400 mm ∅. Angeblich liegt das Nichterreichen des Durchsatzes in Bruckdorf daran, daß die Abzugskanäle für Rauchgase, die den Außenmantel des großen Ofens beheizen, zu knapp sind, so daß nicht soviel Rauchgase auf der Heizseite durchgezogen werden können, wie der Durchsatzmöglichkeit an Kohle entspricht. Herr Dipl.-Ing. Hoppe rechnet jedenfalls mit einem Durchsatz von 35 Tato/Ofen.

Der Durchsatz in Bruckdorf soll 20 Tato TBK betragen bei einem Innenheizrohr von 300 mm ∅.

Der angenommene Durchsatz von 35 Tato erscheint sehr hoch, verglichen mit Erfahrungen aus anderen Schwelöfen.

alter Geisen-Ofen Wölfersheim	80 Tato TBK	70 qm Heizfl.	47 kg TBK/qm Heizfläche/h
Geisen-Borsig-Ofen	35 " "	10 " "	145 " " "
Honigmann-Bartling-Ofen (Dünnschicht-Verfahren mit bestem Wärmeübergang)		erstrebt erreicht	150 " " " 90 " " "
Versuche Messerknecht/ Strombeck Leuna 1930			87 " " "

Daraus ist zu ersehen, daß die erhoffte Heizflächenleistung des neuen Ofens sehr hoch angesetzt ist. Bei den erreichten 25 Tato ist die erreichte Heizflächenbelastung mit 104 kg TBK/qm/h bereits als ausgezeichnet anzusehen, so daß es zweifelhaft erscheint, ob der Durchsatz mit 35 kg mit dem einen Heizrohr erzielt werden kann.

Für den alten Geisen-Ofen wurden uns früher Preise von 135 000 RM, bezw. 80 - 90 000 RM angegeben. Der neue Ofen kostet rund 30 000 RM.

Eine Schwelanlage für rund 300 Tato Teer soll 80 Öfen haben, die 2,5 Mill.RM kosten (nur Öfen, ohne Kondensation und Gebäude).

Grude:

Über die Aktivität und Eigenschaft der Grude war bei der Besichtigung nicht viel zu erfahren. Es wurde bekannt, daß die Reichsbahn 3 Schnelltriebwagen für Grudekoks bei Borsig in Auftrag gegeben hat, die sich z.Zt. in der Herstellung befinden.

Schwelgas und Teer:

Die Teer-Kondensation wird entsprechend beiliegender Skizze gebaut. Schwelgasabgang: 400 - 450°. Ein Staubscheider, der bei dieser Temperatur eine gewisse Menge mitgerissenen Staub trocken abscheiden soll, ist zwischen Ofen und erste Kondensation eingeschaltet. In der ersten Kondensation wird Dicktheer in einem Waschturm bei 120 - 130° wasserfrei gewonnen. Dieser Teer, etwa 60 % der gesamt gewonnenen Teermengen, enthält das ganze Paraffin. Die Auswaschung geschieht durch heißen Kreislaufteer, der mit 130° abläuft, und in einem indirekten Kühler auf 120° gekühlt und wieder neu in den Teerwascher aufgegeben wird. Das Schwelgas verläßt diesen Teil der Kondensation mit 130°.

Anschließend folgt ein rotierender Teerwascher, ein Kühler und ein Schlußwascher. In diesen drei Apparaten werden je 20 % des gewonnenen Teeres aus dem Schwelgas genommen. Diese Teerfraktionen sollen paraffinfrei sein und trennen sich sehr leicht vom Wasser.

Der mitgerissene Staub wird teilweise im Staubfänger trocken abgeschieden; der Rest befindet sich in der ersten heißen Teerfraktion von 60 %. Der Staub soll dort maximal 0,8 % betragen. Da der Teer vollständig wasserfrei ist (unter 0,5 % Wasser), soll der Staub durch einfaches Absitzen in 2 Stunden auf 0,1 % zurückgehen.

Die Teerausbeute beträgt 105 % nach Fischer. Bei dem alten Geisen-Ofen war die Teerausbeute etwa 95 - 100 %. Daß die neue Schwelung schonender ist, zeigt die geringere Schwelgasmenge und der geringere H_2-Gehalt der Schwelgase, wofür eine Reihe von Analysen gegeben wurden. Im neuen Schwelofen ist etwa rund halb soviel H_2 im Schwelgas wie früher.

Besichtigung:

Der auseinandergenommene Ofen in Edderitz machte einen recht guten Eindruck. Das Sichromal-Rohr konnte am unteren Ende allerdings nicht besichtigt werden, so daß man sich über die Angriffe nach Augenschein kein Bild machen konnte. Die ausgebauten Jalousien schienen gereinigt zu sein. Wir glauben, daß man mit einer Verkrustung der Jalousien zu rechnen haben wird. Allerdings wurde angegeben, daß die Reinigung des Ofens außerordentlich schnell vonstatten gehen könnte. Nachdem der Ofen kaltgefahren ist, wozu zwecks Schonung des Drehrohres 2 - 3 Tage angewendet werden müssen, soll der Ofen in 5 - 6 Stunden auseinandergebaut und etwa in der gleichen Zeit nach der Reinigung wieder zusammengebaut werden können.

An dem in Betrieb befindlichen Ofen in Bruckdorf war nicht zu erkennen, ob irgendwelche Schwierigkeiten vorliegen. Im Vergleich mit dem danebenstehenden alten Geisen-Ofen machten beide Öfen einen recht kompendiösen Eindruck. Die Kondensation in Bruckdorf, die so angelegt ist wie oben beschrieben, war nicht in Betrieb.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Die neuen Geisen-Borsig-Schwelöfen in Edderitz und Bruckdorf wurden besichtigt, in Edderitz in auseinandergenommenem Zustand nach 93 Betriebstagen, in Bruckdorf in Betrieb.

Ein Ofen soll 35 Tato TBK leisten, bisherige maximale Leistung war 25 Tato.

Brüdenstaub der Kohletrocknung, etwa 10 - 12 %, kann nicht mit im Schwelofen verarbeitet werden. An gröberem Staub bis 0,5 mm sind angeblich bis 40 % zulässig.

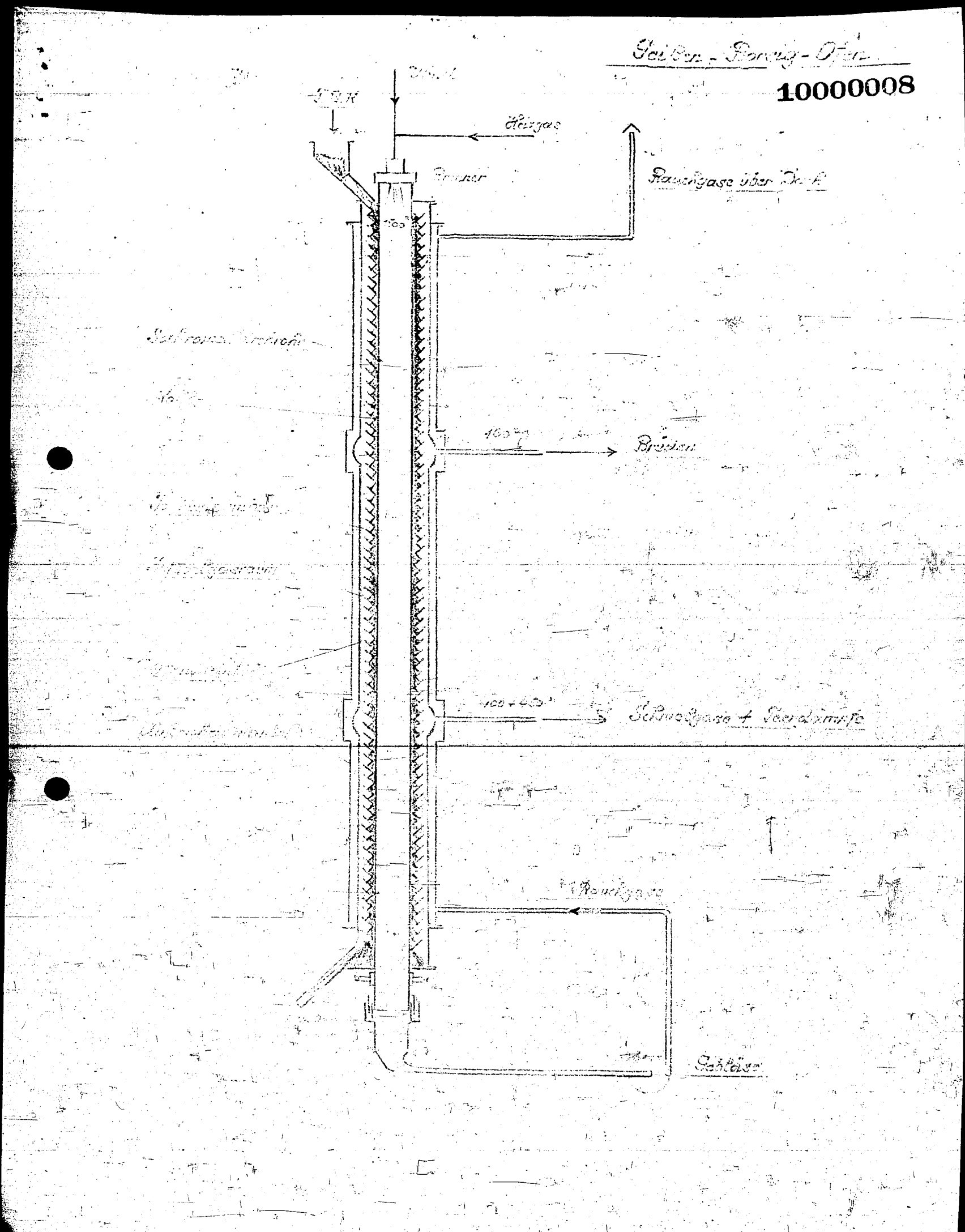
Teerausbeute nach Fischer 105 %.

Konstruktion und Ausführung des Ofens erscheinen einfach. Materialschwierigkeiten sollen nicht bestehen, gut ist die schnelle Ausbaumöglichkeit zwecks Reinigung. Eine Verkrustung durch Staubansätze im Ofen ist vorhanden. Vorläufig wird der hohe Durchsatz von 35 Tato nicht erreicht.

2 Skizzen.

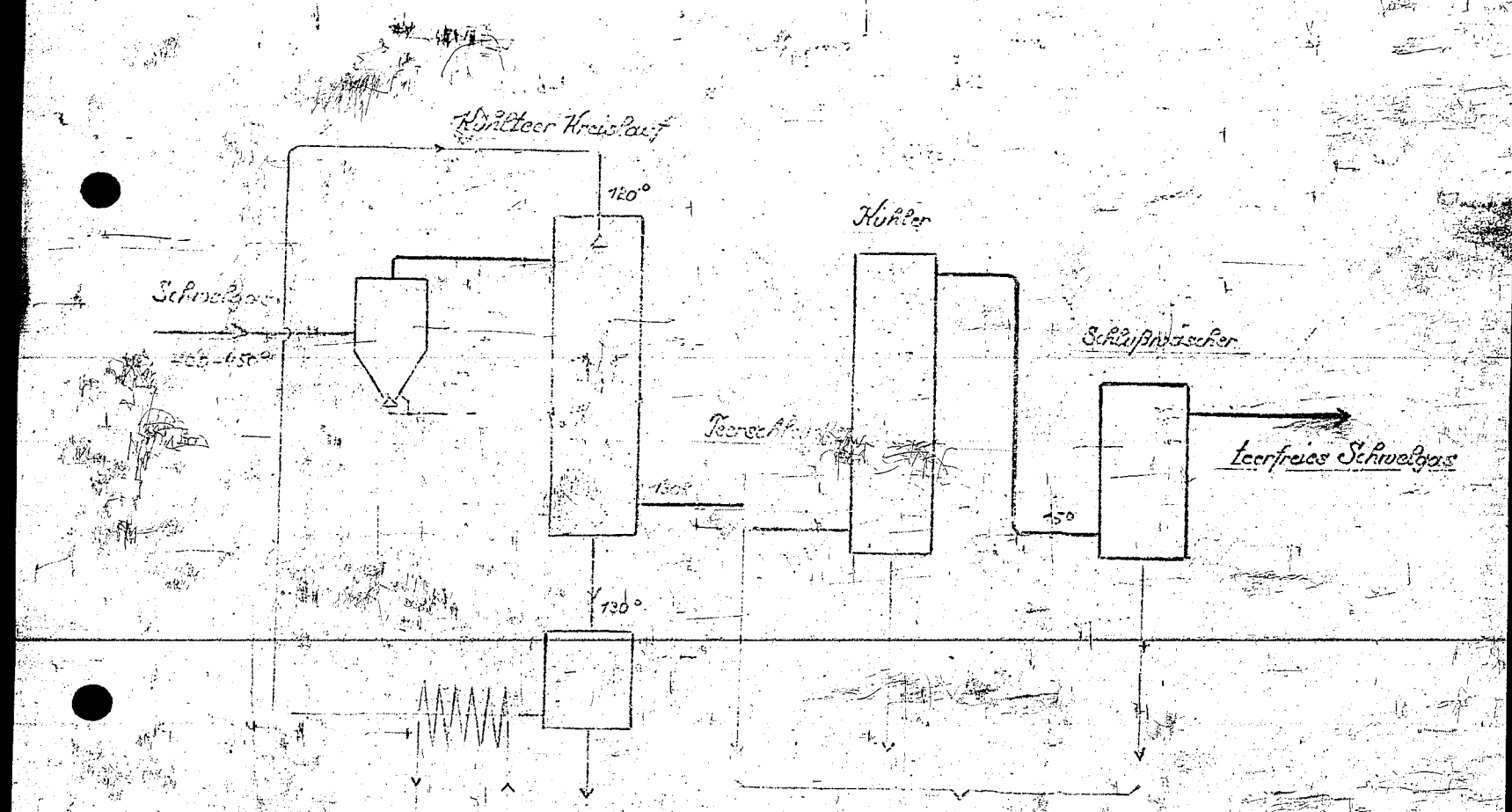
Seiben - Borsig - Ofen

10000008



10000009

Teerkondensation des Ofen in Bruchdorf



2 0000010

BRC 3041 — #2

TARGET No 30/4.02

LEUNA

(I.G. FARBEN

3041-30/4.02-2

Abteilung für
Wirtschaftlichkeitsprüfung
Dr.Fri./Bu./1423/c

Leuna Werke, den 29. Februar 1940.

Aktennotiz.

Betr.: Schwelwerk Ost.
Planung Leuna

Wir hatten für den Fall, dass die Schwelerei auf der Grube errichtet wird, für die Beheizung des dann sehr klein ausfallenden Kesselhauses Generatorgas vorgesehen.

Soll nun gleichzeitig eine Entschwefelung des Schwelgases mit Alkazid vorgenommen werden, so wird der gesamte Dampfverbrauch so gross, dass auch ein mit Rohkohle befeuertes Kesselhaus wirtschaftlich arbeitet; dabei können noch 2500 kW an die Grubenbetriebe abgegeben werden.

Gleichzeitig kann man dann neben dem Überschussgas der Schwelerei auch die Rauchgase unter Verzicht auf den Öconomiser mit 400° zur Kohletrocknung mit heranziehen (vorherige Abscheidung der Flugasche mit Multiclon). Die dann noch verbleibende, zur Deckung des Wärmebedarfs für die Kohletrocknung erforderliche Menge an Heizgas kann in einer Gasgeneratoranlage hergestellt werden, die in ihrer Kapazität zum Anfahren der Anlage ohnedies erforderlich ist.

Die Kosten für die Trockenenergie betragen dann nur

RM 1.48 ‰ kWE,

während bei Deckung allein durch Überschussgas und Generatorgas dieselben

RM 2.27 ‰ kWE

betragen würden.

Bei einem Kohlenpreis von RM 1.40/t RBK frei Betrieb und einer Gutschrift der Martgrube zu einem Preise von RM 16.-/t, trocken gerechnet ab Schwelerei, wird sich dann ein Gestehpreis von voraussichtlich

ca. RM 6.50 % kg Teer + Leichtöl

oder bei Bewertung des Leichtöles mit RM 13.- % kg

ca. RM 5.50 % kg Dickteer

ergeben (Kalkulation A.W.P.736).

Bei einer Grubentschwefelung des Schwelgases mit Alkazid liessen sich voraussichtlich

ca. 6 400 jato Schwefel

gewinnen; die hierdurch bedingten zusätzlichen Spesen würden nur

ca. RM -.10 % kg Teer + Leichtöl

betragen.

Die Anlagekosten des gesamten Schwelwerkes einschliesslich Energieerzeugung in Höhe von

RM 30 500 000.- (s.Anlage II)

werden durch die Alkazid- und Clausofenanlage nur um

ca. RM 700 000.-

erhöht.

Aus den Schwelwässern liessen sich voraussichtlich

500 jato Phenole

gewinnen.

Anlagen: 1) Fliessschema
2) Zusammenstellung: Gestehpreise und Anlagewerte
3) Anlagekost

Ø Herrn Dir.Dr.Bütefisch
" Dir.Dr.v.Staden
" Dir.Dr.Bauer
" Dir.Dr.[illegible]
" Dr.[illegible]
" Dr.[illegible]
" Dr.[illegible]
" Dr.[illegible]

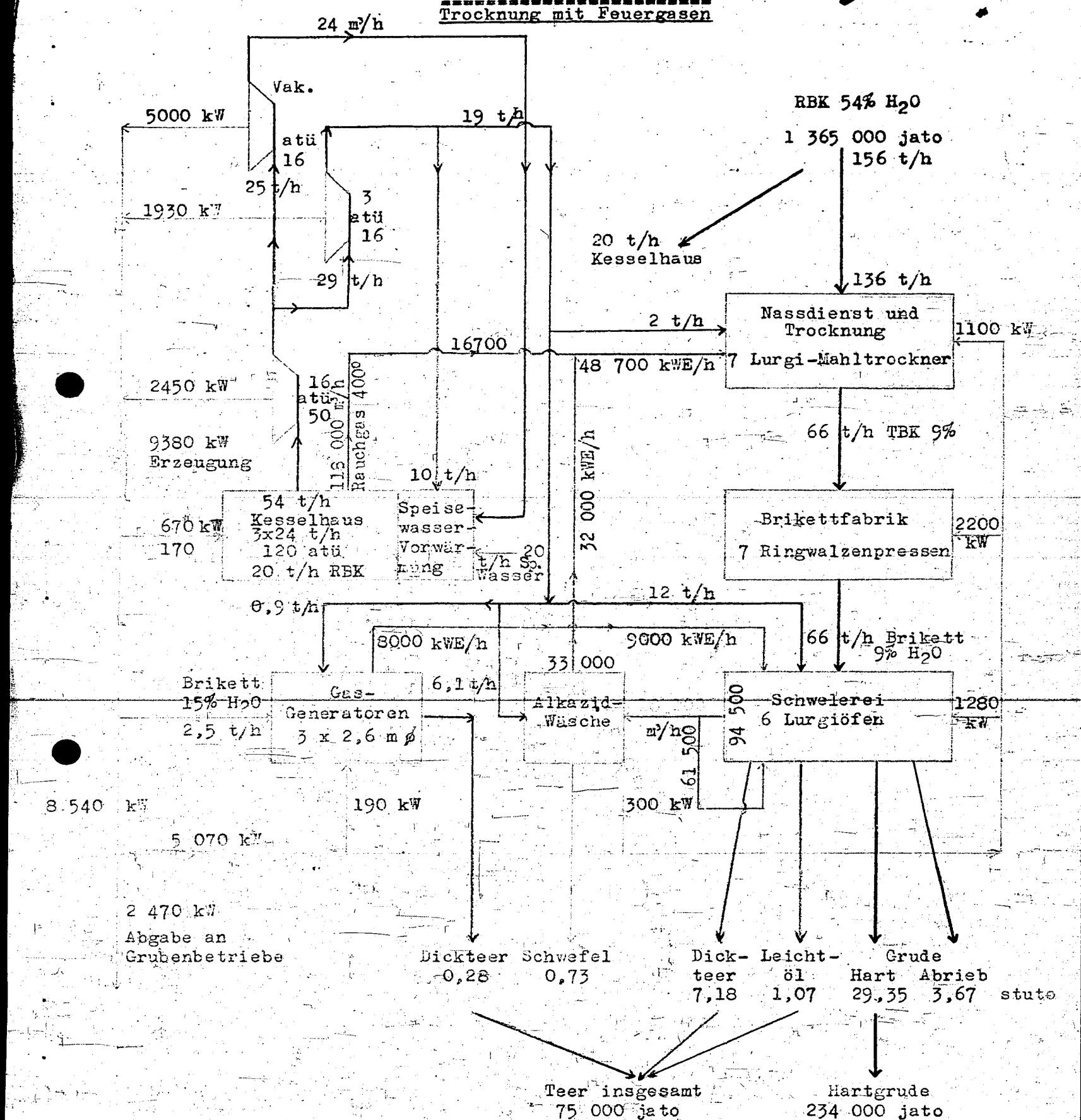
Abteilung für
Wirtschaftlichkeitsprüfung

Anlage 1 zu A.N.Nr.1423

Leuna Werke, den 29.Februar 1940.

2 0000013

Schwelerei mit Kraftwerk
Trocknung mit Feuergasen



20000014

Abteilung für
Wirtschaftlichkeitsprüfung
Dr.Fri./Ba.

Anlage 2 zu A.N.Nr.1423

Leuna-Werke, den 29.Februar 1940.

Zusammenstellung.

I. Gestehpreise.

Dampf 50 atü	2.30	RM/t
Ni-Dampf 3 atü	1.93	"
Generatorgas	4.18	RM ‰ kWE
Strom: Erzeugerpreis	14.25	" kW
Verbraucherpreis	16.--	" "
Trockenkohle 9 % H_2O	7.94	RM/t
Ringwalzenbrikett	10.28	"
Dichteer	5.50	RM % kg
Leichtölgutschrift	13.--	" "
Schwefelgutschrift	5.--	" "

II. Anlagewerte.

I.	Kohlenbahn und rollendes Material	RM	1 600 000.-
II.	Kesselhaus	"	2 600 000.-
III.	Turbinenhaus	"	1 600 000.-
IV.	Gasgeneratorenbetrieb	"	1 500 000.-
V.	Kohletrocknung	"	6 300 000.-
VI.	Brikettierung	"	5 100 000.-
VII.	Luft-Schwelanlage	"	8 540 000.-
VIII.	Ölspeicheranlage	"	700 000.-
IX.	Heberanlagen und Unvorhergesehenes	"	5 260 000.-
		RM	31 200 000.-

20000015

Anlage 3 zu A.N.Nr.1423

Abteilung für
Wirtschaftlichkeitsprüfung
Dr.Fri./Ba.

Leuna Werke, den 29. Febr. 1940.

Schwelwerk Ost.
Anlagekosten.

	BTA	MTA	Insges. RM
I. Kohlenbahn und rollendes Material			
Leistung 4100 tato RBK			
Erdarbeiten	160 000.-	-	160 000.-
2 lfd.km Gleis	160 000.-	-	160 000.-
10 Weichen	40 000.-	-	40 000.-
Stellwerks- u. Signaleinrichtungen	30 000.-	60 000.-	90 000.-
1 elektrische Lokomotive 1500 [illegible]		200 000.-	200 000.-
1 Dampflokomotive	-	400 000.-	400 000.-
Elektr. Ausrüstung, Kabel und Beleuchtung		100 000.-	100 000.-
6 Talbotwagen verstärkt, 40 t	270 000.-	-	270 000.-
20 Omwagen für Grude	100 000.-	-	100 000.-
Versch[illegible]	-	80 000.-	80 000.-
	760 000.-	840 000.-	1 600 000.-
II. Kesselhaus			
Bekohlung		100 000.-	100 000.-
3 Kessel 25 t/h [illegible] Muldenrostfeuerungen	-	1 200 000.-	1 200 000.-
Rohrleitungen und Speisewasserpumpen	-	440 000.-	440 000.-
Entaschung	-	60 000.-	60 000.-
Wasserreinigung	50 000.-	50 000.-	100 000.-
[illegible]	200 000.-	-	200 000.-
[illegible] schliesslich Bunker	500 000.-	-	500 000.-
	750 000.-	1 850 000.-	2 600 000.-
III. Turbinenhaus			
2 [illegible] Turbinen 10 000 [illegible]	-	1 000 000.-	1 000 000.-
[illegible] und [illegible] Installationen	-	320 000.-	320 000.-
Rückkühlwerk	100 000.-	-	100 000.-
Gebäude	180 000.-	-	180 000.-
	280 000.-	1 320 000.-	1 600 000.-

	BTA	MTA	Insges. RM
IV. Gasgeneratorenbetrieb			
3 Gasgeneratoren 3 m Ø ohne Schwelaufsatz einschliesslich Bühne und Fundament	42 000.-	81 000.-	123 000.-
Gebäude für 3 Generatoren, E.G.R. u. Gebläse	120 000.-	-	120 000.-
Bunker einschliesslich Greiferlaufkatze	27 000.-	16 000.-	43 000.-
3 Vorkühler (Staubscheider)	3 000.-	21 000.-	24 000.-
Wind- u. Gasgebläse einschliesslich Antriebsmotoren und Fundamente	1 000.-	4 000.-	5 000.-
Rohrleitungen innerhalb des Baues	-	40 000.-	40 000.-
Elektrische Installationen	-	10 000.-	10 000.-
E.G.R. für Dickteer 3300 m³/h	3 000.-	27 000.-	30 000.-
Oberflächenkühler " "	3 000.-	27 000.-	30 000.-
Mess-, Regel- und Sicherheitseinrichtungen	-	15 000.-	15 000.-
Aschen- und Teergrube	10 000.-	-	10 000.-
Allgemeine Betriebseinrichtungen und Unvorhergesehenes	-	50 000.-	50 000.-
	209 000.-	291 000.-	500 000.-
V. Kohletrocknung			
Grabenbunker 3000 t Inhalt, 150 m lang, 2 Aufnahmegeräte einschl. Baggergleis	590 000.-	470 000.-	1 060 000.-
Nassdienst	170 000.-	330 000.-	500 000.-
Transportanlagen	80 000.-	270 000.-	350 000.-
7 Lurgi-Mahltrockner	-	2 900 000.-	2 900 000.-
Gebäude	520 000.-	-	520 000.-
Elektrofilter	-	500 000.-	500 000.-
Allgemeine Betriebseinrichtungen und Unvorhergesehenes	-	470 000.-	470 000.-
	1 360 000.-	4 940 000.-	6 300 000.-
VI. Brikettierung			
Trockenbunker u. Transporteinrichtungen	130 000.-	400 000.-	530 000.-
7 Ringwalzenpressen	-	1 960 000.-	1 960 000.-
Gebäude	350 000.-	-	350 000.-
Allgemeine Betriebseinrichtungen und Unvorhergesehenes	-	260 000.-	260 000.-
	480 000.-	2 620 000.-	3 100 000.-

	BPA	LTA	Insges. RM
VII. Lurgi-Schwelanlage			
3 Lurgi-Spülöfen einschliesslich Kondensation und Leichtölgewinnung	1 350 000.-	4 400 000.-	5 750 000
Hoch- Kühl- u. Brechanlage	-	550 000.-	550 000
Rohrleitungen	-	420 000.-	420 000
Elektr. Installationen	-	320 000.-	320 000
Teer- und Leichtölbehälter	300 000.-	-	300 000
Kohsbunker und Verladeeinrichtungen	200 000.-	100 000.-	300 000
Schwelwasserreinigung für 500 Jato Schwelwasser	-	900 000.-	900 000
	1 850 000.-	6 690 000.-	8 540 000
VIII. Alkazidanlage			
Vorwäsche, Alkazidwäsche einschliesslich Regeneration, Clausofen, Nachverbrennung	60 000.-	540 000.-	600 000.-
Erster Einsatz an Lauge 30 m³	-	60 000.-	60 000.
Allgemeine Betriebseinrichtungen	-	40 000.-	40 000.-
	60 000.-	640 000.-	700 000
IX. Nebenanlagen			
Geländeerwerb	400 000.-	-	400 000.
Werksstrassen und Einfriedung	600 000.-	-	600 000
Wasserversorgung einschl. Trinkwasser	400 000.-	1 400 000.-	1 800 000.-
Strom und Dampfverteilung innerhalb des Werkes	-	800 000.-	800 000.-
Abwasser und Kanalisation	600 000.-	-	600 000.-
Werkswohnungen	600 000.-	-	600 000.-
Speisesaltalt	100 000.-	-	100 000.-
Verwaltungsgebäude und Pförtner	400 000.-	-	400 000.-
Telefon und Feuermelder	-	180 000.-	180 000.-
Unvorhergesehenes	390 000.-	390 000.-	780 000.-
	3 490 000.-	2 770 000.-	6 260 000.-

30000018

BAG 3041

TARGET No. 304.023

LEUNA

(J.G. FARBEN

Min. Dir. Dr. Lauer 3041-30/4.02-3 61

Sal.

Leuna Werke, den 15. November 1943
Sab./Sch.

30000019

Aktennotiz

für den Erfahrungsaustausch in Brüx über die Verbesserungen des Lurgi-Schwelofens.

Unsere eingehenden Versuche zur Spülgasschwelung der oberschlesischen Fürstengruben-Kohle in einem Spülgasofen von 1 qm Querschnitt in Leuna und in großen Lurgi-Öfen in Heddernheim und Beuthen haben die Wichtigkeit der besten Verteilung der Spülgase in den Brennstoff-Schüttungen eindeutig ergeben. Als wir die Lurgi-Ofenkonstruktion prüften, glaubten wir, auf Grund dieser Versuche konstruktive Verbesserungen vorschlagen zu können. Bessere Gasführung in den Brenn- und Mischkammern und besonders in der Brennstoff-Schüttung der Kühl- und Schwelzonen werden eine bessere Ofenleistung sowohl im Durchsatz als auch in der Teerausbeute erwarten lassen.

Außerdem war von der Lurgi-Konstruktion bekannt, daß die Brennkammern sehr verbesserungsfähig sind.

Bei einer völligen Neukonstruktion eines Spülgas-Schwelofens würde für die max. Durchsatzleistung und Teerausbeute unbedingt der Grundsatz befolgt werden müssen, daß die großräumigen Öfen (mit möglichst noch größerem Querschnitt als der Lurgi-Schwelofen) gasseitig öfter zu unterteilen sind, um eine gute Gasverteilung sicherzustellen. Dabei müßte auch die Beheizung unterteilt werden. Vor allem müßten alle Strömungswege für Spülgase in allen Zonen durch geeignete Lenkung immer Wege gleichen Widerstandes zurückzulegen haben. Einführung und Ausführung der Spülgase müßten konstruktiv so gestaltet werden, daß die Möglichkeit vagabundierender Gasströme, z.B. zwischen Spülgaseintritt in die Schwelzone und Kühlgasaustritt aus der darunter befindlichen Kühlzone oder zwischen Trockenschacht und Schwelschacht (wo heute an einer Seite Schwelgas in den Trockenschacht hochgeht und auf der anderen Seite Trockengas in den Schwelschacht heruntergeht) unterdrückt wird.

Da für uns aber eine neue Konstruktion nicht in Frage kam, haben wir versucht, die obigen Grundsätze soweit als noch möglich auf den heutigen Lurgi-Schwelofen anzuwenden. Dabei durfte der Lurgi-Ofen äußerlich gar nicht und innerlich nur soweit geändert werden, daß keine kompliziertere Bauweise herauskam als heute. Auf einfache Gasführung, Zugänglichkeit aller Kanäle und leichte Staubabfuhr aus den Gaswegen wurde streng geachtet. Die Brennkammern wurden wesentlich vergrößert und zugänglicher angeordnet.

1) Kühlzone
Zeichnung Az. 704 FZA 15

Gleichgerichtete Gasströme im Eingangs- und Ausgangsquerschnitt für Kühlgas- und Schwelzone, wie dies für Strömungswege gleichen Widerstandes und guten Gasabschluß zwischen Schwel- und Kühlzone notwendig wäre, lassen sich in dem vorhandenen Lurgi-Ofen nicht mehr anbringen. Deshalb wurde vorgesehen, die Kühlgase zwangsweise über den ganzen untersten Ofenquerschnitt zu verteilen. Dazu dient eine Anordnung, die in die Träger der Spülgas-Einbauten nach Zeichnung Az. 5265 - 4 so eingebaut ist, daß über Gasaustrittsverengungen und Einzelkammern in den Trägern gewissen kurzen Ofenräumen etwa gleiche Gasmengen zugeteilt werden. Die Gasströme für jeden Rostbalken werden dabei gemessen und gleichgehalten.

Das ganze Wälzgas wird zur Kühlung herangezogen [1], auch der Teil, der später in der Brennkammer mit Luft verbrannt wird. Je mehr Gas in die Kühlzone einströmt, um so intensiver ist die Kühlung und um so gleichmäßiger die Gasverteilung. Außerdem werden die Gebläse geschont, weil die Temperatur der Wälzgase durch diese Maßnahme herabgesetzt wird. Es wird dabei in Kauf genommen, daß dann das Brenngas etwas Staub mit sich führt. Es soll in der Brennkammer soviel Überschuß-Brenngas zugeführt werden, daß Brenner-Temperaturen von 1000° - 1050° nicht überschritten werden. Dadurch wird erwartet, daß der Flugstaub in der Kammer nicht verschlackt.

Die Absaugdächer in der Kühlzone sind im Gegensatz zur Lurgi-Konstruktion aus keramischem Material, da sich die Spezial-eisernen-Dächer leicht verwerfen und vom Schwefel angegriffen werden. Die Absaugquerschnitte im Zugang zum Absaugdach sind nach dem Ausgang zu gedrosselt, um Strömungswiderstände auszugleichen und gleichmäßige Absaugung zu erreichen.

Es darf erwartet werden, daß wegen der besseren Kühlgaszuführung und der besseren Führung der heißen Spülgase bei unserer Konstruktion keine oder weniger Teerdämpfe in die Brennkammer und in die Heizzüge kommen als beim heutigen Lurgi-Ofen; die Abstellungen zu Reinigungszwecken werden dann seltener.

Für das aufgewärmte Kühlgas sind entsprechend der gewünschten Unterteilung der Beheizung und des Ofens 2 Außengebläse angeordnet.

2) <u>Schwelzone</u>
Zeichnung Az. 704 FZA 15

Zur besseren Gasverteilung und besseren Regulierung des Ofens sind zunächst 2 getrennte Brennkammern angeordnet. Eine noch weitergehende Unterteilung wäre wünschenswert, läßt sich aber an dem heutigen Lurgi-Ofen nur schlecht ausführen.

Die 2 Brennkammern sind zusammen doppelt so groß als die bisherige. Die Brennkammer-Beanspruchung pro cbm und Stunde ist:

		alte Lurgi-Konstruktion WE/m³/h	unsere Konstruktion WE/m³/h
Ofenleistung 250 Tato	=	940 000	460 000
Ofenleistung 450 Tato	=	1 700 000	840 000

In der Brennkammer wird soviel vorgewärmtes Brenngas zugeführt, daß die Brennkammer-Temperatur nicht zur Verschlackung durch den Flugstaub führen kann, aber andererseits eine gute Verbrennung der zugeführten Luft gewährleistet ist. Sollte trotzdem eine Verklebung der Brennkammer durch ausgeschmolzenen Flugstaub stattfinden, dann kann nach einem Vorschlag von Herrn Dr.Hubmann in den Teilgasstrom des Kühlgases, der zum Brenner geht, ein außenstehender Wäscher eingeschaltet werden, der den Flugstaub allergrößtenteils herauswaschen wird. Dieser Wäscher, der den Teilstrom wieder abkühlt, wäre natürlich mit Wärmeverlust verknüpft. Da der Platz um den Ofen sehr knapp ist, soll er nur aufgestellt werden, wenn die Brennkammer entgegen den Erwartungen sich nicht mit dem schwach staubhaltigen Kühlgas

1) Bei den Versuchen hat sich gezeigt, daß die Kühlung des Halbkokses mit nur einem Teil des Wälzgases unvollkommen sein kann.

betreiben läßt. Bei unserer Konstruktion wurde darauf geachtet, daß die Brennkammer durch eine leicht zugängliche Tür ohne lange Betriebsunterbrechung schnell gereinigt werden kann.

Im übrigen läßt sich durch eine einfache Verbindungsleitung der Brenner jederzeit an sauberes Kaltgas anhängen, falls kein Platz für den Kühler vorhanden ist und die geringen Staubmengen im warmen Kühlgas die Brennkammern zu schnell verschmutzen sollten.

Die restliche Kühlgasmenge zum Abstimmen der Spülgas-Temperatur wird hinter der Brennkammer zugeführt. Brennkammer und Mischkammer haben keine horizontalen Züge. Die Mischkammer ist mit einer Entstaubung versehen.

Brennkammer und Mischkammer sind so angeordnet, daß sie beide bequem befahren und besonders die Brennkammer von außen durch Schaugläser unter Kontrolle gehalten werden können.

Das heiße Spülgas wird den Dachreitern so zugeführt, daß nach allen 4 Eintrittsöffnungen derselben gleich lange und gleichartige Gaswege vorhanden sind, mithin gleiche Widerstände, um eine gleichmäßige Gasverteilung zu erzielen.

Die Zuführung der heißen Spülgase in der Schwelzone ist konstruktiv so gestaltet, daß der Gaskanal in den Dachreitern der Schwelzone vom Eingang nach dem Ende zu ständig verjüngt ist. Dadurch wird ein möglichst gleichmäßiger Austritt der Spülgase in die Brennstoff-Schüttung erzwungen.

Durch die technischen Versuche in Leuna ist es eindeutig erwiesen, daß die Teerausbeute um so besser ist je kürzer die Spülgase mit dem eigenen Schwelkoks in Berührung bleiben. Selbst bei Schütthöhen von nur 1 m und 900° Spülgastemperatur wurden im technischen Betrieb nahezu die Fischer-Teerausbeuten erreicht bei einem Ofenquerschnitt von 1 qm. Bei den 44 qm Schachtfläche des Lurgi-Ofens ist selbstverständlich eine so saubere Gaszuführung wie auf 1 qm Schacht selbst bei bester konstruktiver Durchbildung nicht zu erreichen. Deshalb wird man bei diesen größeren Öfen mit den Schütthöhen in der Schwelzone kaum bis auf 1 m heruntergehen. Der Versuch muß entscheiden, wie hoch die Schwelzone eingestellt wird, da die jetzige von Lurgi vorgesehene Schwelhöhe von 2,50 m für die günstigste Teerausbeute bestimmt zu hoch ist. Die Einstellung der besten Schwelzonenhöhe läßt sich leicht durch Verlängern der Zuführungsschläuche der vorgetrockneten Kohle am oberen Ende der Schwelzone ausprobieren.

Bei unserer Umkonstruktion der Brenn- und Mischkammer wurde darauf geachtet, daß die Beheizung des Bodens der Staubkammer zwischen den beiden Schwelöfen so bleibt, wie sie sich beim jetzigen Lurgi-Ofen bewährt hat.

Sämtliche Dachreiter für Kühlgasabfuhr und für die Zuführung der heißen Spülgase in die Schwelzone sind ganz aus keramischem Material und durch Platten so gegeneinander abgestützt, daß auch beim Bruch einzelner Platten keine Verschiebung der Dachreiter eintreten kann.

Der Vorteil unserer Konstruktion der Beheizung und Mischung der Spülgase wird darin gesehen, daß die Mischung und Zuteilung der Gase zu den einzelnen Dachreitern gleichmäßiger ist, daß die Durchströmung von Kühl- und Schwelzone soweit wie möglich dem theoretisch wünschenswerten Weg gleicher Widerstände angenähert ist, und daß die Brennkammer in ihrer Leistung stark entlastet ist. Gleichzeitig ist der Inneneinbau des Ofens einfacher und leichter zugänglich als bei der bisher gebräuchlichen Konstruktion.

3) **Trockner**
Zeichnung Az. 704 FZA 14

Die Trockenzone ist für Fürstengruben-Kohle mit 7 - 8 % Wasser weniger wichtig. Von Herrn Obering. Hemmann, der öfter mit Braunkohlen-Schwelöfen zu tun hat, für die die Trockenzone von ausschlaggebender Bedeutung ist, wurden die gleichen Prinzipien, die sich bei unseren Versuchen für die Schwel- und Kühlzone als richtig erwiesen hatten, auch auf die Konstruktion der Trockner angewandt. Bei Braunkohle ist die Brennkammer der Lurgi-Konstruktion für die Trockenzone bekanntlich noch mehr überlastet als die Schwelzonen-Brennkammer. Deswegen wurde auch hier die Brennkammer vergrößert (dreifaches Volumen !) und eine Zweiteilung zur besseren Regulierung und Verteilung der Gase über die Trockenräume vorgenommen. Leichte Zugänglichkeit und Überwachung aller Kanäle und der Brennkammern wurden bei der Konstruktion beachtet, ebenso wurden alle Möglichkeiten ausgeschaltet, daß unkontrollierbare Staubabscheidungen eintreten.

Die Brennkammer-Belastungen sind :

	alter Lurgi-Ofen WE/m³/h	unsere Konstruktion WE/m³/h
bei 250 Tato Braunkohlenbriketts	1 390 000	450 000
bei 450 Tato "	2 500 000	820 000

Der Vorteil dieser Umkonstruktion der Beheizung und Gasführung der Lurgi-Trockner ist der gleiche wie beim Schwelofen selbst, nämlich differenzierte und beste Gasverteilung über die Querschnitte und Herabsetzung der cbm-Leistung der Brennkammer. Eine gleichmäßigere Trocknung, ein höherer Durchsatz und eine bessere Teerausbeute in der darunter gelegenen Schwelzone können von dieser Umkonstruktion mit Sicherheit erwartet werden.

Sabel

Ø H.Dir.Dr.v.Staden
" " Dr.Strombeck } ohne Zeichnung
" OI. Hemmann
" DI. Karl mit Zeichnung
" OI. Sabel ohne Zeichnung
Reserve

40000023

BAG 30/4.02

TARGET 30/4.02—4

GASIFICATION

LEUNA (J.G. FARBEN

655

Bähr

Kombiniertes Kurzhydrier-Schwel-Verfahren.

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschluß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebseigene Berichte handelt.
   Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3M - 386

40000026

2. Bericht

betr.

Kombiniertes Kurzhydrier-Schwel-Verfahren.

4.4./8.5.1939. Dr. Bähr.

Herrn Dir. Dr. Schneider,
Herrn Dir. Dr. Bütefisch,
Herrn Dir. Dr. v. Staden,
Herrn Dir. Dr. Pier,
Herrn Dr. Schunck,
Berichtesammlung 3 x.
Herrn Dr. Bähr
5 überzählig.

40000027

Dr. Bä./E

Leuna Werke, den 4. April 1939.

3041—30/4.02—4

2. Bericht

betr.

Kombiniertes Kurzhydrier-Schwelverfahren.

A. Ergänzende Versuche zur Kurzhydrierung von Braunkohle und Aufarbeitung der Entschlammung durch Schwelung im Gemisch mit Kohle.

Zu den Untersuchungen zur Vereinfachung und Verbilligung der Hydrierung, wie sie in dem Bericht vom 27.1.1939 für die Kurzhydrierung von Braunkohle zusammengestellt sind, wurden noch einige zusätzliche Versuche mit dem normalen Schleuderrückstand der Hydrierung Leuna, sowie mit der Entschlammung des ersten Ofens einer mit einem erhöhten Durchsatz gefahrenen Kammer ausgeführt.

1). Schwelung der Preßlinge von Schleuderrückständen der Hydrierung Leuna im Gemisch mit TBK.

So wurde nunmehr versucht, den Schleuderrückstand der Hydrierung von Leuna nach dem vorbeschriebenen Verfahren aufzuarbeiten. Hierzu wurde Schleuderrückstand mit Brikettierkohle TBK von Elise II mit etwa 15 % Feuchtigkeit in wechselndem Verhältnis gemischt; das Gemisch wurde brikettiert mit einem Druck von 400 kg/cm^2, gepreßt und hierauf bei 500 °C geschwelt. Der Schleuderrückstand hatte im Anlieferungszustand 36,8 % Festsubstanz, die zu etwa 94 % aus Asche besteht und 4,9 % Asphalt enthält. Die Ausbeute an Teer beträgt - bezogen auf das Extrakt - 83 %. Die Preßlinge mit TBK Elise II im Verhältnis von 40 : 60 zeigen vor dem Schwelen nur eine Festigkeit von 8 - 10 kg/cm^2 und nach dem Schwelen nur 20 kg/cm^2, so daß die Möglichkeit der Verschwelung dieser Preßlinge infolge der geringen Standfestigkeit in Frage gestellt ist.

Es wurde nun versucht, durch weitere Aufbereitung der Braunkohle durch weitgehende Zerkleinerung und Erhöhung des Preßdrucks, Briketts höherer Festigkeit herzustellen. Die Kohle wurde so weit gemahlen, daß 90 % derselben durch ein 10 000-Maschensieb geht, und der Preßdruck wurde auf 200 kg/cm^2 erhöht. Diese Briketts zeigten nach der Schwelung eine Druckfestigkeit von 6 - 7 kg pro cm^2. Das gleiche Gemisch bei 1600 kg/cm^2 gepreßt ergab Briketts, die nach der Schwelung nur eine Druckfestigkeit von ebenfalls nur 5 - 7 kg/cm^2 hatten. Hieraus folgt, daß höchstens bei Anwendung der Ringwalzenpresse Aussicht besteht, schwelbare Preßlinge normaler Entschlammung nach diesem Verfahren erzeugen zu können. Die Einzelheiten gehen aus Zahlentafel 1 hervor.

Durch den verhältnismäßig hohen Aschegehalt des Schleuderrückstandes liegen die Heizwerte des Grudekokses mit einem Hu von 4800 bezw. 5000 Kcal ver-

Zahlentafel 1.

Ergebnisse der Aufarbeitung des Schleuderrückstandes der Hydrierung Leuna durch Schwelen im Gemisch mit Kohle.

Nr.	Bezeichnung	Angewandt: Mischung	Angewandt: H_2O Aufh. %	Angewandt: Extrakt %	Angewandt: Fest-subst. %	Asche: Menge im Orig. %	Asche: Menge im Schwelrückst. %	Asche: Schmelzpunkt oxyd. °C	Asche: Schmelzpunkt red. °C	Schwelteer %	Schwelrückstand: Menge %	Schwelrückstand: Heizwert Ho Kcal	Schwelrückstand: Heizwert Hu Kcal	Schwelrückstand: Elementaranalyse C %	Schwelrückstand: Elementaranalyse H %	Festigkeit d. Preßlinge: vor d. Schwelen kg/cm²	Festigkeit d. Preßlinge: nach d. Schwelen kg/cm²	Asphalt bezogen auf: Anlieferungszust.	Asphalt bezogen auf: Aschegehalt %	Asphalt bezogen auf: Fest-subst. %	Asphalt bezogen auf: Schwelrückst. %	Verhältnis: Theor. Ausbeute bez. auf Extrakt 1:	Verhältnis: Prakt. Ausbeute Asphalt Schwelrückst. 1:
1	Schleuderrückstand aus sämtlichen Kammern Ne 883	Original	0,0	61,9	38,8	33,88	68,69	1130	1140	52,5	43,4	6411	6135	60,97	5,12	-	-	4,9	14,5	13,3	11,5	0,83	-
					Dampfschwelung					54,3	41,0	2621	2566	31,16	1,02								
2	Mte. + Mtse II	35 Teile Schleuderrückstand + 65 Teile TBK Mtse II	8,7	28,4	71,2	22,56	35,82	1140	1150	24,3	57,3	5972	5718	60,52	4,68	12,0 bis 9,6	15,0 bis 11,4	-	-	2,6	3,0	0,78	0,90
					Dampfschwelung					26,3	53,8	5210	5079	58,78	2,42							0,85	0,97
3	dto. dto.	40 Schleuderrückstand + 60 TBK Mtse II	6,4	32,2	68,9	23,96	40,94	1140	1140	27,0	57,9	6018	5765	60,16	4,68	8,0 bis 10,0	20,9 bis 20,8	-	-	3,0	3,6	0,81	0,94
					Dampfschwelung					28,4	53,9	4932	4817	55,38	2,13							0,86	0,99
4	Infraktionier ex. stand	Original	0,0				34,30				-	406	358	7,34	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Schleuderrückstand aus sämtlichen Kammern Ne 883	40 Teile Schleuderrückstand + 60 Teile TBK Grube Stedten	-								-	-	- bei 400 kg Preßdruck bei 1600 kg Preßdruck			5,6 5,8 7,1							
6	dto.	35 Teile Schleuderrückstand + 65 Teile TBK Grube Stedten									-	-	- bei 400 kg Preßdruck bei 1600 kg Preßdruck			5,6 7,0 5,3							

40000029

hältnismäßig schlecht. In der Zahlentafel 1 sind die einzelnen Ergebnisse zusammengestellt. Infolge des geringen Asphaltgehaltes im Schleuderrückstand scheint die Anwendung des Verfahrens bei der jetzigen Betriebsweise nicht in Frage zu kommen. Würde dagegen der Durchsatz der Kammer auf etwa 30 cbm Brei pro Stunde gesteigert, so könnte die Verarbeitung des Entschlammungs- bezw. Schleuderrückstandes nach dem Brikettier- und Schwelverfahren in Frage kommen, wie das durch folgende Versuche festgestellt wurde.

2). Schwelung der Preßlinge von Entschlammungsprodukt des Ofens 1, der mit höherem Durchsatz gefahrenen Kammer 6.

Aus der Kammer 6, deren Durchsatz vom Betrieb auf 27 cbm Brei pro Std. gesteigert worden war und zur Nachprüfung der Verhinderung der Kaviarbildung aus dem Ofen 1 unten 200 - 300 Ltr. Entschlammung abgedrückt wurde, wurde ein Teil dieser Entschlammung, die etwa der Zusammensetzung eines Produktes aus der Kurzhydrierung entsprechen dürfte, näher untersucht. Die Untersuchung des Entschlammungsproduktes ergab einen etwa 90 - 92 %igen Abbau der Kohle. Der Asphaltgehalt im Ofen 1 betrug etwa 13,1 % und nach Ofen 4 10,9 % im Anlieferungszustand, wobei die Feststoffsubstanz etwa 42 % beträgt. Wie aus der Aschenanalyse hervorgeht, findet in dem Ofen 1 eine Sedimentierung statt, wobei die größeren und schwereren Aschebestandteile teilweise an Ofen 1 ausgeschieden werden und nicht mit der Hauptmenge des Produktes nach dem Abscheider nach Ofen 4 gelangen. So wurde zum Beispiel im Ofen 1 in dem Feststoff 19 % Eisen als Fe gefunden gegenüber 13,8 % Fe im Entschlammungsabscheider nach Ofen 4. Ebenso reicherten sich andere Bestandteile, wie Calzium, Kieselsäure, in dem Entschlammungsprodukt in Ofen 1 an. Die näheren Einzelheiten sind aus der Zahlentafel 2 zu entnehmen.

Berücksichtigt man nunmehr die Verschiebung in der Zusammensetzung des Feststoffgehaltes der Entschlammung in Ofen 1 und nach Ofen 4 bei der Errechnung des wirklichen Asphaltgehaltes, so stellt sich der Asphaltgehalt - bezogen auf den Aschegehalt - im Ofen 1 auf 57,3 %, während er nach Ofen 4 nur 34,3 % beträgt. Dieser Berechnungsweise hängen aber eine Anzahl Mängel an, so daß Rückschlüsse auf Grund dieser Zahlen nur mit Vorsicht gezogen werden sollten. Das würde bei der Annahme der Richtigkeit dieser Zahlen bedeuten, daß durch die drei Öfen von dem als 100 gesetzten Asphaltgehalt des Ofens 1 40 % abgebaut werden.

Zahlentafel 2.

Untersuchung der Zusammensetzung der Entschlammung von Ofen 1 und 4 der Kammer 6 bei erhöhtem Durchsatz.

Datum 1939	Bezeichnung	Asphalt: Anliefergszust. %	Asphalt: bez. auf Feststoffgehalt = 100 %	Asphalt: bez. auf Aschegehalt = 100 %	Asphalt: unter Berücksichtigung d. Sedimentation an Ofen 1 %	Feststoff: Menge im Anlieferungszust. %	Feststoff: Aschegehalt %	Feststoff: Eisen im Feststoff % Fe	Feststoff: Kohlenstoffgehalt %	Analyse des Benzinlöslichen: 325°C %	Analyse des Benzinlöslichen: C %	Analyse des Benzinlöslichen: H %	Asche im Rückstand %	Asche - Vollanalyse: SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Alk. %	SO_3 %	Cl %
21.2.	Entschlammung Ofen 1	13,6	27,4	35,6	50,0	49,7	76,8	17,0 16,9	12,9	10,7	87,63	9,88	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.2.	Abscheider Ofen 4	10,1	26,7	30,4	-	37,9	87,5	12,0 12,2	7,7	15,4	88,45	9,51	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.2.	Heißabstreifer vom Zwischenabscheider Ka 6	-	-	-	-	-	-	-	-	35,0	87,52	8,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21.2.	Kaltabscheider Ka 6	-	-	-	-	-	-	-	-	76,0	84,45	10,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.3.	Entschlammung Ofen 1	13,2	34,9	47,1	63,8	37,8	74,0	18,7 18,7	23,7 23,7	15,0	86,92	8,15	54,3	10,6	7,6	34,4	15,0	3,0	2,1	27,2	Sp.
14.3.	Abscheider Ofen 4	11,2	31,4	34,3	-	35,6	94,7	14,1 13,6	14,7 14,4	14,0	90,62	7,55	74,9	10,5	7,4	23,6	22,3	3,6	1,8	30,3	Sp.
15.3.	Entschlammung Ofen 1	12,2	30,3	38,8	60,9	40,2	78,7	21,2 21,1	15,9 16,0	16,0	88,81	8,27	65,2	13,3	10,1	33,4	13,6	2,6	2,8	24,3	Sp.
15.3.	Abscheider Ofen 4	10,8	30,4	33,0	-	35,5	92,0	13,7 13,3	11,8 11,6	17,0	90,18	7,69	73,6	11,2	7,4	22,4	23,5	4,1	2,1	29,0	Sp.
16.3.	Entschlammung Ofen 1	13,4	33,4	43,8	54,7	40,1	76,2	19,6 19,3	22,1 21,7	14,0	88,84	8,22	56,0	11,7	7,0	36,0	14,6	3,0	1,4	25,9	Sp.
16.3.	Abscheider Ofen 4	11,6	33,6	39,9	34,5	34,5	84,4	15,3 15,3	10,7 10,8	17,0	90,28	7,50	76,3	10,3	7,4	23,6	23,0	3,8	2,8	29,1	Sp.
ø	Entschlammung Ofen 1	13,1	31,5	41,3	57,3	42,0	76,4	19,0	19,4	13,9	88,50	8,63	58,5	11,9	8,2	34,6	14,4	2,9	3,1	25,8	Sp.
ø	Abscheider Ofen 4	10,9	30,7	34,3	-	35,9	89,7	13,8	11,8	15,9	89,88	8,06	74,27	10,7	7,4	23,2	22,9	3,8	2,2	29,5	Sp.

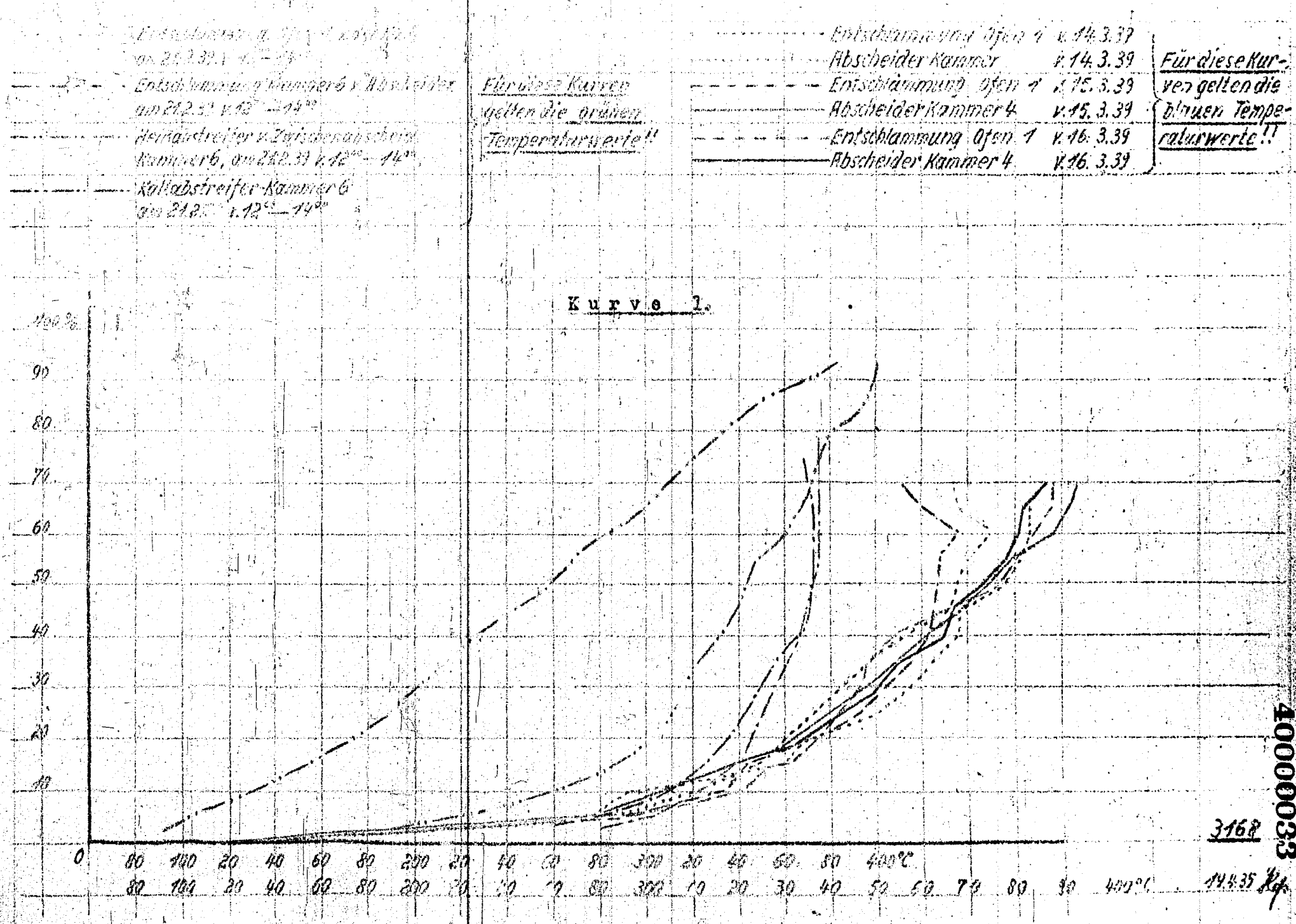
Der am Ofen 1 bei erhöhtem Durchsatz gefundene Asphaltgehalt erlaubt die Verarbeitung dieses Entschlammungsproduktes nach dem neu ausgearbeiteten Verfahren der Vermischung mit Kohle, deren Brikettierung und Schwelung. Deshalb kann hieraus der Schluß gezogen werden, daß bei Anwendung dieses Entschlammungsaufbereitungs-Verfahrens die Hydrierung in einem auf etwa 1/4 verringerten Hochdruckreaktionsraum durchgeführt werden kann, d.h. an Stelle der vier Öfen pro Kammer könnte die Hydrierung mit nur einem Ofen vorgenommen werden. Es müssen hierbei natürlich noch andere Fragen beantwortet werden, die für die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens von großer Bedeutung sind, so zum Beispiel die Hochdruckölbeaufschlagung, das Verhältnis von Mittelöl zu Schweröl, die Hydrierfähigkeit des gewonnenen Mittelöles, sowie der Grad der Vergasung. Bei dem beschriebenen Versuch konnten diese Zahlen leider nicht direkt ermittelt werden, da nur ein Teil der Entschlammung an Ofen 1 abgezogen werden kann, während die gas- bezw. dampfförmigen Bestandteile noch die drei dahintergeschalteten Öfen passieren, in denen Veränderungen in der Zusammensetzung der Produkte stattfinden. Zum Herausnehmen von Proben hinter dem Ofen 1 bot die Kammer keine Möglichkeit, so daß hierauf zunächst verzichtet werden mußte. Wenn in der Zusammensetzung zwischen Schweröl und Mittelöl durch die Hydrierung in einem Ofen oder in vier Öfen sich ein Unterschied einstellen sollte, so könnte derselbe möglicherweise auch in der Zusammensetzung des in der Entschlammung befindlichen Öles im Ofen 1 und Ofen 4 auftreten. Da der Feststoffgehalt an Ofen 1 und Ofen 4 etwa gleich ist, ist die Menge des anhaftenden Öles in beiden Fällen auch etwa gleich. Aus der Zusammensetzung des Öles müßte auf eine größere bezw. gleiche Hydrierwirkung des vierfachen Reaktionsraumes geschlossen werden können. Um dies nachzuprüfen, wurden die Extraktstoffe aus der Entschlammung von Ofen 1 und Ofen 4 von den festen Rückstand getrennt und hierauf destilliert. Die Siedeanalysen sind in der beigefügten Zahlentafel 3 wiedergegeben und die Ergebnisse wurden in das Kurvenblatt 1 eingetragen.

Hieraus ist zu erkennen, daß die Öle in der Entschlammung an Ofen 1

Zahlentafel 3.

Siedeanalysen der Abstreiferprodukte und der Extraktionsprodukte aus der Entschlammung der Kammer 6 bei erhöhtem Durchsatz.

Entschlammung Ofen 1 v. 1939		Abscheider Kammer 4 v. 14. 3. 1939		Entschlammung Ofen 1 v. 15. 3. 1939		Abscheider Kammer 4 v. 15. 3. 1939		Entschlammung Ofen 1 16. 3. 1939		Abscheider Kammer 4 v. 16. 3. 1939		Entschlammung Ofen 1 v. 21. 2. 1939		Abscheider Kammer 6 v. 21. 2. 1939		Heißabstreifer Zwischenabscheider Kammer 6 v. 21. 2. 1939		Kaltabstreifer Kammer 6 v. 21. 2. 1939	
	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%
	5	272	5	292	10	272	5	288	5	285	10	280	2,7	257	3,3	189	2,5	92	2,5
	10	292	10	317	10	304	10	-	-	306	10	330	8,1	309	6,7	241	7,5	120	7,5
	15	325	14	325	16	321	17	325	14	325	17	325	10,7	328	13,3	277	12,5	144	12,5
	20	330	15	337	20	332	20	330	15	335	20	335	10,7	328	16,7	287	15,0	154	15,0
	25	334	20	341	25	339	25	337	20	341	25	343	18,9	340	23,3	295	17,5	165	17,5
	30	339	25	352	30	347	30	341	25	350	30	349	24,3	349	30,0	308	22,5	182	22,5
	35	357	30	358	35	354	35	346	30	354	35	356	29,7	360	36,7	314	27,5	192	27,5
	40	362	35	361	40	360	40	348	35	364	40	362	35,1	370	43,4	319	32,5	209	32,5
	45	368	40	362	45	368	45	354	40	366	45	365	37,8	372	46,7	324	35,0	215	35,0
	50	369	45	363	50	374	50	365	45	373	50	367	40,5	372	50,0	329	37,5	220	37,5
	55	377	50	363	55	379	55	376	50	377	55	368	46,0	372	56,7	336	42,5	235	42,5
	60	381	55	372	60	388	60	380	55	380	60	374	51,4	372	63,4	341	47,5	252	47,5
	65	389	60	380	65	391	65	384	60	381	65	376	56,8	370	70,0	345	52,5	264	52,5
	70	393	65	383	70	393	70	388	65	386	70	376	62,2	368	73,4	355	57,5	274	57,5
	75	-	-	382	75	395	75	388	70	385	75	376	64,9	-	-	360	60,0	282	60,0
	80	-	-	382	80	391	80	381	75	385	80	376	67,9	-	-	370	67,5	304	67,5
		-	-	382	85	[illegible]	85	369	80	342	85	376	70,2	-	-	373	72,5	336	72,5
		-	-					342	85	-	-	376	73,0	-	-	376	77,5	322	75,0
		-	-					330	86	-	-	375	78,4	-	-	381	80,0	334	80,0
										-	-	-	-	-	-	395	85,0	347	85,0
										-	-	-	-	-	-	398	87,5	357	87,5
										-	-	-	-	-	-	400	92,5	370	90,0
										-	-	-	-	-	-	-	-	381	92,5
										-	-	-	-	-	-	-	-	-	-


Entschlammung Ofen 1 v. 14.3.39
Abscheider Kammer v. 14.3.39
Entschlammung Ofen 1 v. 15.3.39
Abscheider Kammer 4 v. 15.3.39
Entschlammung Ofen 1 v. 16.3.39
Abscheider Kammer 4 v. 16.3.39
Für diese Kurven gelten die blauen Temperaturwerte!!
Für diese Kurven gelten die grünen Temperaturwerte!!
Kaltabstreifer-Kammer 6
Kurve 1.
100 %
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
80 100 20 40 60 80 200 20 40 60 80 300 20 40 60 80 400°C
80 100 20 40 60 80 200 20 40 60 80 300 10 20 30 40 50 60 70 80 90 400°C
3168
14.4.35

40000033

und Ofen 4 ungefähr gleich sind, d.h. also, daß durch den längeren Aufenthalt des Hydrierungsproduktes im vier Öfen keine weitergehende Aufspaltung des Öles wie im Ofen 1 gebracht hat. Diese Tatsache soll hier zunächst nur festgestellt werden, ohne allzu weitgehende Rückschlüsse auf das Verhältnis zwischen Schwer- und Mittelöl in dem gasförmigen Anteil an dem Ofen 1 gegenüber Ofen 4 zu ziehen. Entscheidende Ergebnisse können nur in einer Kammer, die mit einem Ofen ausgestattet ist, erlangt werden.

Mit dem Entschlammungsprodukt des Ofens 1 wurden nunmehr Versuche zur Aufbereitung desselben im Gemisch mit Kohle und Schwelen der Preßlinge durchgeführt. Zunächst wurde das Original-Entschlammungsprodukt untersucht, das beim Schwelen eine Ausbeute an Schwelteer von 83 % und bei Dampfzusatz von 89 % ergab. Der Feststoffgehalt betrug 53,5 %. Aus dieser Entschlammung wurden nunmehr mit Brikettierkohle der Grube Stedten im Verhältnis von 1 : 1 Briketts hergestellt und diese geschwelt. Die Ausbeute an Schwelteer betrug 77 % bei gewöhnlicher Schwelung und 83 % bei Dampfschwelung, bezogen auf Extraktstoffe = 100 gesetzt und 89 bezw. 90 % bei Dampfschwelung, bezogen auf Schwelbringen = 100 gesetzt. Der Schwelkoks zeigte eine Härte von etwa 45 kg/cm^2, was als ausreichend für deine Vergasung anzusehen ist. Die weiteren Einzelheiten gehen aus der Zahlentafel 4 hervor. Die Ergebnisse dieser Versuche können auf Grund folgender Feststellung für die Weiterentwicklung der Hydrierung von Bedeutung sein :

1). wurden durch den Großversuch die Ergebnisse des Kleinversuches bestätigt, wonach der Abbau auch nur in einem Viertel des Reaktionsraumes erzielt wird.

2). Die hierbei entstehende Entschlammung kann im Gemisch mit Kohle, nach der Formung und Schwelung aufgearbeitet werden.

3). Der erhöhte Asphaltgehalt stört hierbei nicht, so daß hierdurch auch die Bestrebungen, den Asphaltabbau durch Anwendung höheren Druckes in der Hydrierung zu erreichen, in diesem Falle hinfällig sind.

Z a h l e n t a f e l 4.

Untersuchung über die Aufarbeitung der Entschlammung des Ofens 1, Kammer 6 bei erhöhtem Durchsatz im Gemisch mit TBKo der Grube S t e d t e n.

Bezeichnung der Probe	Angewandt Mischung	H_2O Aufn. %	Extrakt mit Benzol %	Festsubst. %	Asche Menge im Orig. %	Asche Schwelrückst. %	Asche Schmelzpunkt oxyd. °C	Asche Schmelzpunkt red. °C	Schwelteer %	Schwelrückstand Menge %	Schwelrückstand Heizwert Ho Kcal	Schwelrückstand Heizwert Hu Kcal	Schwelrückstand Elementaranalyse C %	Schwelrückstand Elementaranalyse N %	Festigkeit d. Preßl. nach d. Schwelen kg/cm²	Asphalt bez. auf Anlieferungszust. Asche %	Asphalt bez. auf Anlieferungszust. Asphaltgehalt %	Asphalt bez. auf Anlieferungszust. Festsubst. %	Asphalt bez. auf Anlieferungszust. Schwelrückst. %	Verhältnis Teer, Prakt. Ausbeute bezogen auf Extrakt 1 :	Verhältnis Teer, Prakt. Ausbeute bezogen auf Teer 1 :
Entschlammung der Kammer 6 vor Ofen 1 v. 16.2.39.	Original	0	47,2	53,5	37,99	60,9	1140	1160	39,1	54,3	5884 3645	5630 3564	55,69 39,22	4,70 1,49	–	14,4	37,8	26,9	26,5	0,83	
		–	–	–	Dampfschwelung :				41,9	53,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,85	
Extraktionsrückstand. dto. dto.	Original	0		53,5	82,14	–	–	–	–	–	1690	1634	16,28	1,04	–	–	–	–	–	–	
Entschlammung der Kammer 6 vor Ofen 1 mit TBKo Stedten.	50 Entschl. 50 Brikettierkohle Stedten	6,4	37,5	62,4	24,51	43,60	1150	1160	25,3	54,2	6138 4860	5873 4753	59,66 52,68	4,91 1,98	44,4 bis 45,1	–	–	12,3	14,2	0,77	0,80
					Dampfschwelung :				27,6	51,9										0,85	0,90

Anteil der TBK-Schwelausbeute = 16,5 % bezw. 16,9 % bei Da[illegible]
bezw. 16,9 % bei Dampfschwelung.

3). Produktschema für die Erzeugung von 200 000 Jato Öl nach dem Kurzhydrier-Schwelverfahren.

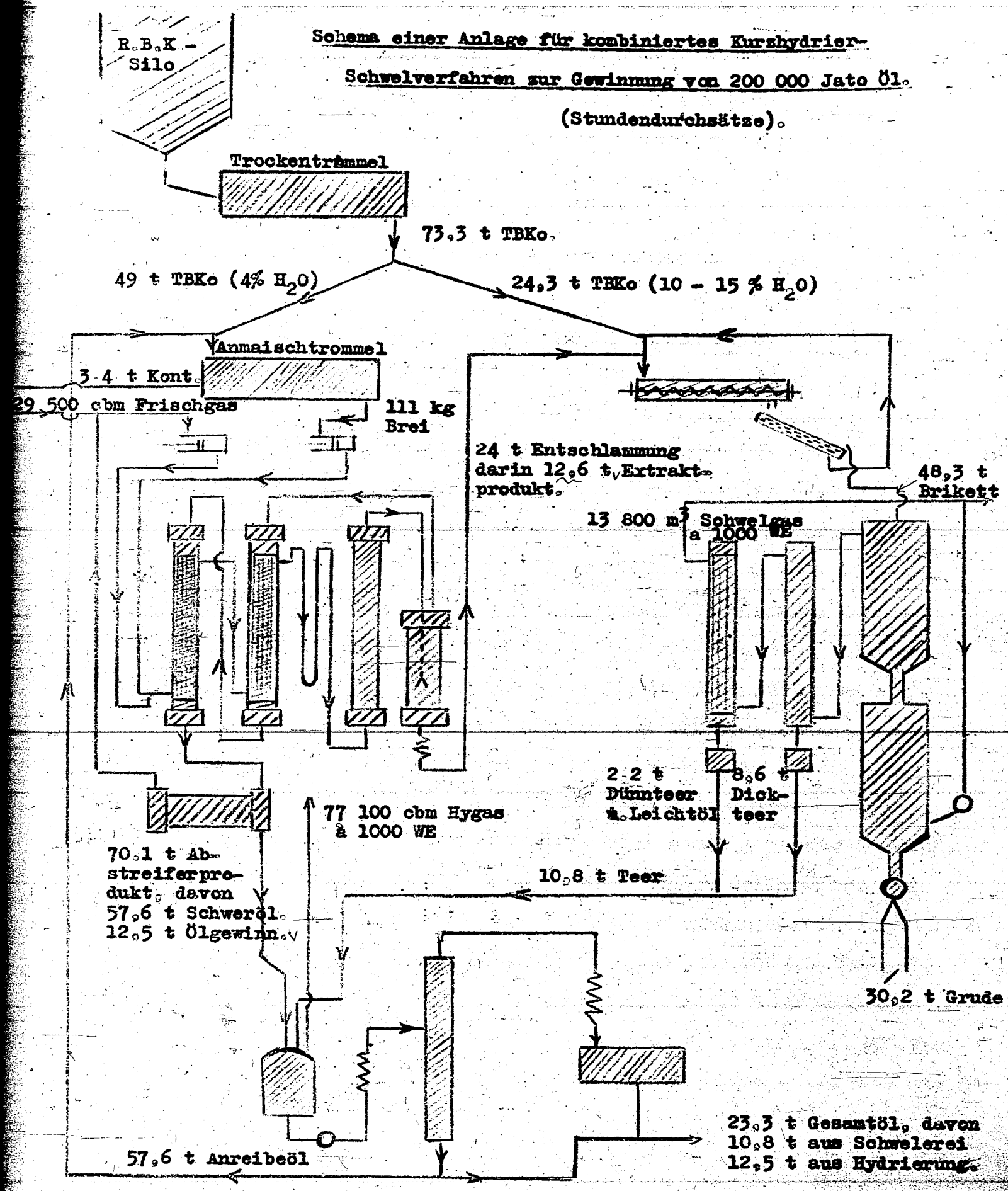
Nach den Untersuchungen der Entschlammung des Ofens 1, Kammer 6 und des Teerausbringens bei der Schwelung eines Gemisches der oben genannten Entschlammung mit TBK im Verhältnis von 1 : 1, können folgende Zahlen zu Grunde gelegt werden :

Es kann nach den Ergebnissen des Ofens 1, Kammer 6, eine Entschlammung mit 45 % Feststoffgehalt angenommen werden.

	Jato	Stuto
Einsatz der TBK in Hydrierung (4 % H_2O)	425 000	49,0
Einsatz der TBK in Schwelerei (10-15 % H_2O)	210 000	24,3
Kurzhydrierung Öl im Abstreifer	108 000	12,5
Kurzhydrierung Öl im Entschlammung	109 000	12,6
Öl aus Schwelerei	66 000	7,6
Schwelerei, Ölverlust durch Zersetzung	44 000	5,9
Kurzhydrierung Ölgewinn insgesamt	175 000	20,2
Kurzhydrierung Entschlammungsmenge	208 000	24,0
Teer aus Schwelerei aus TBK	27 000	3,12
Teer aus Schwelerei insgesamt	93 000	10,8
Öl und Teer aus Hydrierung und Schwelerei	200 000	23,1
Grudekoks	262 000	30,2
Zygas cbm à 1000 WE	670 Mill.	77 100 cbm
Frischgas cbm	255 Mill.	29 500
Entschwefeltes Schwelgas à 1000 WE	120 Mill.	13 800
Entschwefeltes Schwelgas	26,2 Mill.	3 100
Breimenge	960 000 Jato	111,0 Stuto
Ammoniaköl in Brei	500 000 Jato	57,6 Stuto

Schema einer Anlage für kombiniertes Kurzhydrier-Schwelverfahren zur Gewinnung von 200 000 Jato Öl.

(Stundendurchsätze).



B. Kurzhydrierung von Steinkohle.

Die Aufgabenstellung bei Steinkohle ist die gleiche wie bei Braunkohle und besteht darin, daß durch ein möglichst verbilligtes und vereinfachtes Hydrier-Verfahren ohne Rücksicht aus den Asphaltgehalt im Entschlammungsprodukt ein guter Kohle-Abbau und Benzolbildung erzielt wird. Das asphalthaltige Entschlammungsprodukt soll ähnlich wie bei Braunkohle, mit Steinkohle gemischt und geschwelt werden.

1). Die Anwendung des Kurzhydrier-Verfahrens für Steinkohle. X)

Die Hydrierung der Steinkohle wurde in der gleichen Apparatur durchgeführt, in der auch die Hydrierung der Braunkohle vorgenommen wurde und die in dem vorgenannten Bericht beschrieben wurde. Auch hier bestand die Apparatur lediglich aus einer Rohrschlange, durch die der Steinkohlebrei bei der Höchsttemperatur von 24 mV durchgefahren wurde. Der Kohlebrei wurde aus Steinkohle der Zeche „ Kaiserstuhl " hergestellt. Die Kohle hatte 5,89 % Asche und zeigte nach der Muck'schen Probe 32,1 % flüchtige Bestandteile. Nach der Fischer-Schwelung konnten aus der Kohle 9,8 % Teer gewonnen werden. Diese Kohle wurde mit Anreiböl von Scholven im Verhältnis von 0,4 kg Kohle auf 0,9 kg Anreiböl gemischt. Das Anreiböl von Scholven enthielt etwa 11% Feststubstanz, wovon etwa 40 % aus Asche und 60 % aus nicht abgebauter Kohle bestanden. Somit sind in dem Öl rund 100 g Festes enthalten; als Kontakt wurden 25 g Raseneisenerz zugesetzt, auf Festes bezogen etwa 5 - 6 %. Pro Stunde wurden etwa 1,5 kg Kohlebrei durch die Rohrschlange gedrückt, wobei ein Arbeitsdruck in der Schlange von etwa 200 atü aufrecht (halten würde. In dem aus dem Ofen abgezogenen Produkt befanden sich etwa 150 g Festes und rund 1400 g Öl, wovon etwa 200 bis 300 g aus asphaltartigen Stoffen bestanden. Der Abbau betrug rund 85 %. An Frischgas wurden 1500 Liter Wasserstoff pro 1,5 Liter Kohlebrei benutzt, d.h., ein Verhältnis von Brei und Gas wie 1 : 1000 eingehalten. Die Einzelheiten sind aus der beigefügten Zahlentafel 5 zu entnehmen.

X) Die Versuche zur Kurzhydrierung wurden im Technikum der Hydrierung zusammen mit Herrn Dr. Böllein durchgeführt, für dessen tatkräftige Hilfsbereitschaft ich ihm hier nochmals bestens danke.

Z a h l e n t a f e l 5.

Kurzhydrierung von Steinkohle Zeche „ K a i s e r s t u h l " in dem Röhrenofen.

40000039

Datum	Einfüllung Gramm pro Stunde					Anfall Gramm pro Stunde					Entschlammungsgas	Eingangsgas		Temp.	Ab-
	Kohlebrei	Kohle	Öl	Kontakt	Festes im Anreiböl	Entschlammung	Festes	Öl	Wasser	Asphalt		Gasart	Ltr./h	Schlange	ba
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	Ltr./Std.			mV	%
11.12.38 II + III	1478	430	920	25	105	1494	130	1364	-	145	7,5	Frischgas	1500	24,5	83,[illegible]
12.12.38 I - III	1449	421	902	25	102	1679	153	1526	-	183	6,7	dto.	1500	24,5	84,[illegible]
14.12.38 I - III	1379	402	858	23	96	1621	153	1468	-	239	10,7	Methanolgas	1500	24,5	83,[illegible]
15.12.38 I - III	1486	433	924	25	104	1600	153	1447	-	286	9,6	dto.	1500	24,5	85,[illegible]
17.12.38 II + III	1394	405	868	24	97	1519	147	1372	-	175	6,6	dto.	1500	25,0	84,[illegible]
18.12.38 I - III	1490	434	927	25	104	1683	165	1518	-	318	10,5	dto.	1500	25,0	85,[illegible]
20.12.38 I - III	1491	434	928	25	104	1572	151	1421	-	360	-	dto.	1500	25,0	85,[illegible]
Mittelwert	1452	423	908	24,5	101	1581	150	1445	-	244	8,6		1500	24,9	84,[illegible]

Nachdem einige Zeit mit Frischgas gefahren war, wurde nunmehr auch ein CO-haltiges Gas auf seine Brauchbarkeit für die Hydrierung von Steinkohle geprüft. Hierzu diente sogenanntes Methanolgas mit etwa 23 % CO. Aus den in Zahlentafel 6 zusammengestellten Analysen erkennt man, daß der CO-Gehalt in dem aus dem Ofen austretenden Gas höher ist als der CO-Gehalt im Frischgas. Dies deutet darauf hin, daß offenbar bei Steinkohle im Gegensatz zur Braunkohle die Konvertierung des Kohlenoxyds bei dem Hydrierprozeß nicht stattfindet. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß bei der Steinkohle weniger Reaktionswasser entsteht als bei der Braunkohle, so daß hierdurch die Konvertierungsreaktion nicht stattfinden kann. Es soll gelegentlich festgestellt werden, ob bei einem Zusatz einer entsprechenden Menge Wasser die Wasserstoffreaktion auch bei Steinkohle stattfindet.

<u>B) Schwelung eines Gemisches der Entschlammung aus der Kurzhydrierung mit Steinkohle.</u>

Das Entschlammungsprodukt enthielt 12,4 % Feststubstanz. Dieser geringe Gehalt ist darauf zurückzuführen, daß in dem Versuchsofen der Entschlammungsabscheider nicht auf einer genügend hohen Temperatur gehalten werden konnte, da mit im Abstreifer wesentliche Mengen Öl abgeschieden werden konnten, um gleichzeitig ein Entschlammungsprodukt mit höherem Feststoffgehalt zu erreichen. In dem Entschlammungsprodukt, das unter Verwendung von Wasserstoff als Frischgas gewonnen wurde, befanden sich 87,7 % Extraktstoffe, die mit Pyridin ausgezogen werden konnten. Die Schwelteerausbeute bei diesem Entschlammungsprodukt betrug 78 %, oder bezogen auf die Extraktstoffe, 89 %.

Bei dem Entschlammungsprodukt, das unter Verwendung von Methanolgas hergestellt wurde, wurden 90,4 % Extraktstoffe gefunden, und die Schwelteerausbeute betrug 80,7 %, so daß die Ausbeute des Teeres, bezogen auf die Extraktstoffe, 90 % betrug. Die einzelnen Ergebnisse der Untersuchung sind in der Zahlentafel 7 zusammengestellt.

Z a h l e n t a f e l 6.

Gaszusammensetzung des Hydriergases bei der Kurzhydrierung von Steinkohle.

Datum 1938	H_2S %	CO_2 %	C_nH_m %	O_2 %	H_2 %	CO %	Zunahme %	KW %	N_2 %	Luft m^3	Ofen	
11./12.12.	0,00	0,08	-	0,0	96,4	0,5	0,1	2,0	1,0	3,5	104	Eingang
	0,01	0,17	-	0,0	94,4	0,6	0,7	2,9	1,8	0,0	104	Ausgang
	0,02	0,53	0,4	0,0	85,2	1,3	9,4	10,2	2,3	10,0	104	Entschlammung
12./13.12.	0,00	0,10	-	0,0	96,2	0,4	0,0	2,4	0,9		104	Eingang
	0,01	0,13	-	0,0	94,8	0,6	0,5	3,2	1,3		104	Ausgang
	0,02	0,42	0,0	0,0	69,6	1,3	7,3	9,7	19,0	48,0	104	Entschlammung
17./18.12.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	104	Eingang
	0,02	1,99	0,0	0,0	67,2	24,0	1,0	3,7	3,9		104	Ausgang
	0,02	3,38	1,6	0,0	54,4	25,4	11,0	9,3	5,9		104	Entschlammung
18./19.12.	0,02	0,99	0,0	0,0	71,0	23,4	0,4	2,3	2,3		104	Eingang
	0,02	1,37	0,0	0,0	68,1	24,3	0,7	4,0	2,2		104	Ausgang
	0,03	3,81	1,0	0,0	52,9	21,9	17,4	12,0	8,4		104	Entschlammung
20./21.12.	0,02	1,11	0,0	0,0	69,3	22,5	0,4	3,0	4,1		104	Eingang
	0,01	1,28	0,0	0,0	68,2	23,3	1,0	4,0	3,2		104	Ausgang
	0,04	2,90	1,9	0,0	56,0	26,6	9,6	8,2	4,4		104	Entschlammung

40000041

Mit dem Entschlammungsprodukt wurden nunmehr Gemische aus zerkleinerter Steinkohle der Zeche „Kaiserstuhl" und Entschlammungsprodukt hergestellt und gepreßt, worauf diese bei 550 °C geschwelt wurden. Hierbei zeigte es sich, daß ein Mischungsverhältnis von 80 Teilen Steinkohle und 20 Teilen Entschlammungsprodukt einen sehr zerbröckelnden und leicht zerfallenden Schwelkoks ergibt. Es wurde hierauf die Entschlammungsmenge heruntergesetzt, und besserer Ergebnisse wurden mit einem Verhältnis von 85 Teilen Kohle und 15 Teilen Entschlammungsprodukt, die günstigsten jedoch bei einem Verhältnis von 87,5 Teilen Steinkohle u. 12,5 Teilen Entschlammungsprodukt erzielt. Die hieraus hergestellten und geschwelten Preßlinge hatten eine Festigkeit von 235 - 258 kg/cm². Aus den aus 85 Teilen Steinkohle und 15 Teilen Entschlammungsprodukt hergestellten Preßlingen wurden bei der Schwelung 19,9 % Teer gewonnen, was einer Ausbeute von 92 % entspricht, wenn die Schwelteerausbeute der Kohle = 100 und die angewandte Extraktmenge im dem Entschlammungsprodukt ebenfalls = 100 gesetzt wird. Wie aus der Zahlentafel 7 hervorgeht, haben die gewonnenen Schwelkokse einen unteren Heizwert von 7460 Kcal.

Weiter wurden mit dem Entschlammungsprodukt Gemische mit Gasflammkohle der Zeche „ Brassert " Marl hergestellt, wobei bei einem Gemisch von 87,5 Teilen Kohle und 12,5 Teilen Entschlammungsprodukt eine Schwelteerausbeute von 16,8 % festgestellt wurde, was einer Teerausbeute von 90 % bezw. 85 % entspricht. Die Festigkeit des Kokses betrug etwa 98 bis 100 kg/cm². Ähnlich lagen die Verhältnisse bei der Anwendung von Anthrazitkohle, wobei ebenfalls eine Schwelteerausbeute von 87 % und eine Koksfestigkeit von 97 bis 103 kg/cm² erhalten wurde. Die näheren Einzelheiten gehen aus der Zahlentafel 7 hervor.

Die bei der Schwelung erhaltenen Schwelgasmengen und die Zusammensetzung derselben sind in der Zahlentafel 8 zusammengestellt.

Die Übertragung des kombinierten Kurzhydrier-Schwelverfahrens auf die Verarbeitung von Steinkohle ist nach den gewonnenen Ergebnissen ohne weiterer