AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Materialprüfungsbetrieb Me 175
Wy/Bgl.

Leuna-Werke, den 7.Oktober 1942 Bu

Zusammenstellung von Formeln für die Berechnung von Hohlzylindern unter innerem Überdruck, mit besonderer Rücksicht auf einen Beanspruchungsausgleich zwischen Innen- und Außenfaser, wie er bei hohen Temperaturen zu erwarten ist.

Es bedeutet:

Sp: Spannung; Bspr: Beanspruchung;
v : teilweise ausgeglichen (vermindert); mi : voll ausgeglichen (mittel);
a : außen; i : innen;
t : tangential; l : längs; r : radial.

$K = \frac{Da}{Di}$: Durchmesserverhältnis;

m = Poisson'sche Zahl; pi : innerer Überdruck.

I.) Hauptspannungen.

A) tangential

1.) $Sp\ i\ t = \frac{K^2+1}{K^2-1} \cdot pi$

2.) $Sp\ mi\ t = \frac{K+1}{K^2-1} \cdot pi$

3.) $Sp\ a\ t = \frac{2}{K^2-1} \cdot pi$

B) längs

4.) $Sp\ l = \frac{1}{K^2-1} \cdot pi$

C) radial

5.) $Sp\ i\ r = \frac{1-K^2}{K^2-1} \cdot pi$

6.) $Sp\ mi\ r = \frac{1-K}{K^2-1} \cdot pi$

7.) $Sp\ a\ r = 0$

Die Beanspruchungen Bspr v i und Bspr v a sind aus den Hauptspannungen ermittelt nach der Annahme, daß nur die Tangentialspannung ausgeglichen ist (Gleichung 2). Für die Radialspannungen sind die Gleichungen 5 und 7 zu Grunde gelegt.

II.) Schubspannungen.

8.) $Bspr\ i = \frac{2K^2}{K^2-1} \cdot pi$

9.) $Bspr\ v\ i = \frac{K^2+K}{K^2-1} \cdot pi$

10.) $Bspr\ mi = \frac{2K}{K^2-1} \cdot pi$

11.) $Bspr\ v\ a = \frac{K+1}{K^2-1} \cdot pi$

12.) $Bspr\ a = \frac{2}{K^2-1} \cdot pi$

b.w.

III.) Beanspruchungen in der Tangentialrichtung nach der Dehnungstheorie. (Bach)

13.) $\text{Bspr i} = \frac{1{,}3\,K^2 + 0{,}4}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

14.) $\text{Bspr v i} = \frac{K + \frac{K^2}{m} + 0{,}4}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

15.) $\text{Bspr mi} = \frac{K + \frac{K}{m} + 0{,}4}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

16.) $\text{Bspr v a} = \frac{K + 0{,}7}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

17.) $\text{Bspr a} = \frac{1{,}7}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

IV.) Beanspruchung nach der Gestalt-Änderungs-Energie-Hypothese (G.E.H.).

(Huber, Hencky, Mises.)

Allgemein: $\text{Bspr} = \frac{\sqrt{(\text{Sp t} - \text{Sp l})^2 + (\text{Sp l} - \text{Sp r})^2 + (\text{Sp r} - \text{Sp t})^2}}{2}$

18.) $\text{Bspr i} = \frac{\sqrt{3}\,K^2}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

19.) Bspr v i : ergibt keine einfache Formel x)

20.) $\text{Bspr mi} = \frac{\sqrt{3}\,K}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$ 21.) $\text{Bspr mi'} = \frac{1}{1{,}15 \cdot \ln K} \cdot \text{pi}$ xx)

22.) Bspr v a : ergibt keine einfache Formel x)

23.) $\text{Bspr a} = \frac{\sqrt{3}}{K^2 - 1} \cdot \text{pi}$

x) Wird am besten für jeden einzelnen Fall mit Hilfe der Hauptspannungen nach der allgemeinen Formel berechnet.

xx) Die mittleren voll ausgeglichenen Beanspruchungen (Gleichung 10, 15 u.20) sind aus den voll ausgeglichenen Spannungen (Gleichungen 2, 4 u.6) ermittelt worden. Die bisher als mittlere planimetrische Beanspruchung nach G.E. angewendete Formel 21.) ist unter anderen Voraussetzungen entwickelt worden. (Siehe Seite 6 u. 7 der vorliegenden „Betrachtungen".)

Zahlentafel zur Zusammenstellung von Formeln für die Berechnung von Hohlzylindern unter innerem Überdruck.

Umrechnungs-faktor	Festigkeits-theorie	Bez. der Zone	Formel Nr.	$K = \frac{Da}{Di}$ 1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	3,0
Sp/pi	Haupt-spannungen	i t	1.)	5,55	3,08	2,28	1,90	1,66	1,24
		mi t	2.)	5,00	2,50	1,66	1,25	1,00	0,50
		a t	3.)	4,54	2,08	1,28	0,90	0,66	0,25
		l	4.)	2,27	1,04	0,64	0,45	0,33	0,25
		i r	5.)	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00
		mi r	6.)	-0,45	-0,42	-0,38	-0,36	-0,33	-0,25
		a r	7.)	0	0	0	0	0	0
Bspr/pi	Schub-spannungen	i	8.)	6,54	4,08	3,28	2,92	2,67	2,25
		v i	9.)	6,00	3,49	2,66	2,27	2,00	1,50
		mi	10.)	5,45	2,92	2,05	1,62	1,33	0,75
		v a	11.)	5,00	2,50	1,66	1,26	1,00	0,50
		a	12.)	4,54	2,08	1,28	0,90	0,66	0,25
	Bach	i	13.)	5,16	3,07	2,39	2,08	1,87	1,52
		v i	14.)	4,62	2,49	1,78	1,43	1,20	0,76
		mi	15.)	4,45	2,31	1,59	1,23	1,00	0,54
		v a	16.)	4,32	2,19	1,47	1,13	0,90	0,46
		a	17.)	3,86	1,77	1,09	0,77	0,57	0,21
	G.E.H.	i	18.)	5,66	3,53	2,84	2,53	2,31	1,95
		v i	19.)	5,25	3,05	2,33	1,98	1,76	1,35
		mi	20.)	4,72	2,53	1,77	1,41	1,15	0,65
		mi'	21.)	4,74	2,38	1,85	1,50	1,25	0,73
		v a	22.)	4,33	2,18	1,45	1,11	0,88	0,45
		a	23.)	3,93	1,80	1,11	0,78	0,58	0,22

Erfinder: D. J. Otto. D. J. Bach. 3042-181

BNG 180003228 30/4.02

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RSTGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluß.

30/4.02

Unser Zeichen: O.Z. 14 364.

Ludwigshafen/Rh., den 18. August 1943
Hb/Wg.

J. 75705 XI/81 m.

Absperrorgan für den Durchfluss von Schüttgüter.

Bei zahlreichen technischen Verfahren, insbesondere bei der Ausführung katalytischer Reaktionen in der Dampf- oder Gasphase, bei denen mit bewegtem Schüttgut, wie Katalysatoren, gearbeitet wird, ist es erforderlich, das Schüttgut laufend oder zeitweise aus einer Vorrichtung in eine andere überzuführen, z.B. aus einem Reaktionsgefäss in ein anderes Gefäss oder in eine Fördereinrichtung und umgekehrt. Dies gilt namentlich für die Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, vorzugsweise von Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, in Gegenwart von stückigen oder regelmässig geformten Katalysatoren nach neueren Verfahren. Bei Umsetzungen dieser Art scheiden sich auf dem Katalysator hochpolymere, koksartige Stoffe ab, die ihn nach einer gewissen Betriebszeit unwirksam machen, so dass er vor seiner weiteren Verwendung wiederbelebt werden muss. Dies geschieht durch Abbrennen der koksartigen Ablagerungen mit Hilfe von sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere Luft. Solche Verfahren zeichnen sich daher in ihrer einfachsten Ausführungsform durch einen regelmässigen Wechsel von Betriebs- und Wiederbelebungsperioden für den Katalysator aus. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit hat man diese Verfahren vielfach so ausgebildet, dass man die katalytischen Umsetzungen kohlenstoffhaltiger Stoffe und die Wiederbelebung der erschöpften Katalysatoren durchlaufend in zwei oder mehr Gefässen gleichzeitig nebeneinander hergehen lässt. Man bewegt hierbei den Katalysator ständig im Kreislauf durch die Anlage hindurch, indem man dauernd den verbrauchten Katalysator aus dem Umsetzungsgefäss in das Wiederbelebungsgefäss fördert und den wiederbelebten Katalysator aus diesem in den Umsetzungsraum zurückführt.

Statt die Umsetzung der Ausgangsstoffe und die Wiederbelebung des Katalysators in getrennten Gefässen auszuführen, kann man das

483

Verfahren dadurch vereinfachen, dass man die Behandlungsgefässe zu einer einzigen zusammenhängenden Anlage mit einer Spülzone zwischen den beiden Behandlungsräumen vereinigt, wie es in dem Patent 715 066 und dem Zusatzpatent ..... (Patentanmeldung I 71 657 IVb/12 g) beschrieben ist. In jedem Fall gestaltet sich aber die oben erwähnte Förderung des Schüttgutes aus einer Vorrichtung in eine andere bei den zuletzt geschilderten Umsetzungen, die meist unter höherem als dem Atmosphärendruck ausgeführt werden, dadurch besonders schwierig, dass zwischen den einzelnen Gefässen bzw. zwischen einem Behandlungsgefäss und der Atmosphäre mehr oder weniger starke Druckunterschiede bestehen. Dieser Umstand bringt die Gefahr mit sich, dass beim Fördern des Schüttgutes auch noch ein Übertritt von Gasen oder Dämpfen aus einer Vorrichtung in die andere bzw. in die Atmosphäre stattfindet, was aus betrieblichen und aus Sicherheitsgründen vermieden werden muss.

Es ergab sich somit insbesondere bei den Verfahren zur katalytischen Umsetzung kohlenstoffhaltiger Stoffe bei erhöhtem Druck die Aufgabe, das Schüttgut innerhalb der Anlage so zu fördern, dass dabei keine Vermischung von Gasen oder Dämpfen zwischen den einzelnen in sich geschlossenen Teilen der Anlage bzw. zwischen der Anlage und der Atmosphäre stattfindet. Eine weitere technisch und wirtschaftlich ebenso wichtige Forderung bei dieser Art von Verfahren besteht darin, das Schüttgut ohne Bildung von nennenswerten Mengen Abrieb durch Zerbrechen, Zerdrücken oder Zermahlen des Gutes durch die Anlage zu bewegen. Die bisher bekannt gewordenen diesbezüglichen Vorrichtungen, wie Zellenräder, Drehklappen, umlaufende Trommeln, Flachschieber und dgl., schliessen entweder gasdicht, arbeiten aber meist nicht ohne eine teilweise Zerstörung des Gutes, oder sie schliessen, wenn das Schüttgut in ausreichender Weise geschont wird, nicht gasdicht. Man sah sich daher in diesen Fällen veranlasst, um dieses doppelte Ziel zu erreichen, in etwas umständlicher Weise mindestens zwei verschiedene Vorrichtungen hintereinander anzuordnen und sie nacheinander zu betätigen.

Das erwähnte doppelte Ziel wird nun mit dem gasdichten Schüttgutventil gemäss der vorliegenden Erfindung einwandfrei erreicht. Das neue Abschlussorgan enthält gleichzeitig einen Abschluss für das Schüttgut, der nicht gasdicht ist, und einen

weiteren, der die Abdichtung gegen durchströmende Gase oder auch Flüssigkeiten übernimmt. Da bei der Betätigung dieser Abschlüsse ein Zerbrechen, Zerdrücken oder Zermahlen des Schüttgutes, z.B. des Katalysators, vermieden werden soll, ist die Anordnung derart getroffen, dass der Schüttgutstrom unterbrochen wird, bevor der gasdichte Abschluss erfolgt. Es handelt sich also um ein Absperrorgan, das gleichzeitig zwei Abschlüsse, und zwar einen für das durchfliessende Schüttgut und einen gasdichten Abschluss, enthält, wobei der Schüttgutstrom von einer Blende in der Richtung nach der freien Oberfläche durchschnitten wird, so dass die den gasdichten Abschluss bewirkende Dichtfläche eines Ventilkegels oder eines Ventiltellers während des Schliessens vom nachströmenden Schüttgut freigehalten wird. Dabei wird zweckmässig ein Teil des Einlaufkanals von einem glockenartigen Einsatz gebildet, in den die Blende beim Schliessen teilweise hineintritt. Diese mit Vorteil zylindrisch ausgebildete Blende hat die Aufgabe, den Schüttgutstrom zu unterbrechen und ist mit dem den gasdichten Abschluss bewirkenden Ventilkegel oder Ventilteller fest verbunden. Das Schüttgutventil zeichnet sich somit gegenüber den eingangs geschilderten Vorrichtungen dadurch aus, dass es wie die üblichen Ventile bzw. Schieber eine einzige Betätigungsstange oder Spindel hat. Die Betätigung des Ventils kann somit wie bei anderen Ventilen beispielsweise von Hand, hydraulisch, pneumatisch, mechanisch oder elektrisch erfolgen. Der Antrieb der Spindel bzw. Stange kann von oben, von unten oder von der Seite mittels Triebwerk oder Hebel bewirkt werden.

Ein weiteres Kennzeichen des Schüttgutventils ist, dass die Oberkante der zylindrischen Blende in Abschlußstellung unbedingt über dem sich von der Unterkante des glockenartigen Einsatzes ausbildenden Schüttkegel steht und vorteilhaft sich über diese Unterkante in den Einsatz hineinbewegt. Der ringförmige Einlauftrichter läuft unten in eine horizontale Kreisringfläche aus, die die zylindrische Blende umschliesst. Die Breite dieses Kreisringes wird vorteilhaft mindestens so gross wie die grösste Länge eines Schüttgutteilchens ausgeführt. Der Ringspalt zwischen der zylindrischen Blende und dieser ebenen Kreisringfläche wird ausreichend klein gehalten. Um ein Verklemmen von sehr kleinen und spitzen Teilchen zu vermeiden, ist die innere Kante an der Unterseite schneidenartig ausgebildet. Ausserdem können die zylindrische Blende und die schneidenartige Kante aus gehärtetetem Werkstoff hergestellt werden, was jedoch nur

bei sehr hartem Schüttgut -r r erlich ist

Muss die Schlie zeit des Ventils kürze sein als die Fallzeit der letzten übe d n oberen Rand der zylindrischen Blende rollenden Teilchen, so konnten diese beim Abschluss in der Dichtfläche zerdrückt werden. Dieser Nachteil wird durch die Anbringung eines oder mehrer r, zweckmässig zweier, teleskopartig angeordneter Fallringe vollkommen beseitigt. Der innere Fallring setzt sich beim Schliessvorgang auf das über dem Ventilkegel abrutschende letzte Schüttgut und hält das noch innerhalb des Fallringes bzw. unter ihm befindliche Schüttgut zurück.

Es wurde weiterhin gefunden, dass man während des weiteren Schliessvorganges sich unter dem inneren Fallring etwa noch lockernde Teilchen leicht mit einem zweiten, äusseren Fallring, der sich kurz vor dem gasdichten Abschluss auf den Ventilkegel aufsetzt, zurückhalten kann, so dass sich kein Schüttgutteilchen zwischen die Dichtflächen setzt. Beim Öffnen des Ventils bleibt der äussere Fallring an im Gehäuse sich befindenden kleinen Vorsprüngen hängen und hält seinerseits den inneren Fallring wieder durch ähnliche an seiner inneren Zylinderfläche angeordnete Vorsprünge fest, während das Ventil sich bis zur Endstellung öffnet und dadurch einen Ringquerschnitt für den Schüttgutstrom freigibt. Der innere Fallring ist so ausgebildet, dass das gesamte Schüttgut ihn durchfliesst, dadurch wird verhütet, dass sich Teilchen zwischen die Fallringe klemmen und diese in ihrer Arbeitsweise hindern.

Der gegebenenfalls im Schüttgut vorhandene Staub kann möglicherweise auf der Dichtfläche des Kegels liegen bleiben und dadurch besonders bei höheren Druckdifferenzen den vollkommen gasdichten Abschluss in Frage stellen.

Es hat sich nun gezeigt, dass man durch Anordnung eines Ringkanals mit düsenartigen Öffnungen, aus denen ein Gas- oder Flüssigkeitsstrahl während des Abschlussvorganges austritt, die Dichtfläche des Kegels sauberspülen kann. In manchen Fällen, besonders bei nicht zu hohen Druckdifferenzen oder nicht zu hartem Schüttgut, genügt es, die Sitzflächen zu härten, sodass man auf das Sauberspülen verzichten kann. Bei kleinen Druckdifferenzen und nicht zu hartem Schüttgut kann man aber auch von einer besonderen Härtung der Dichtungsflächen absehen.

Das beschriebene Absperrorgan eignet sich vor allem für die Anwendung bei höheren Temperaturen und bei höheren Druckdifferenzen. Die Vorrichtung ist gebrauchsfähig für Schüttguteinschleusung sowohl in gasförmige als auch in flüssige Medien. Besteht z.B. die Aufgabe, aus einem Behälter unter höherem Druck in jeweils nur kurz unterbrochenem Strom ein Schüttgut, beispielsweise einen Katalysator, in einen darunter befindlichen Behälter mit einem niedrigen Druck rutschen zu lassen, so verwendet man mit Vorteil zwei hintereinandergeschaltete Absperrorgane, von denen mindestens das obere ein Schüttgutventil gemäss der vorliegenden Erfindung ist. Zwischen beiden Absperrorganen sitzt eine Schleusenkammer. Durch wechselweises Öffnen und Schliessen der beiden Absperrorgane wird das Schüttgut, z.B. der Katalysator, von einer Vorrichtung in die andere geschleust. Die Schleusenkammer kann dabei unter nur wenig höherem Druck eines indifferenten Gases als der höhere Druck in der Vorrichtung gehalten werden, sodass nach beiden Vorrichtungen indifferentes Gas abströmen kann, die gasförmigen Erzeugnisse beider Vorrichtungen sich jedoch nicht vermischen können. Die nach den beiden Vorrichtungen abströmende Menge des indifferenten Gases ist um so kleiner, je kürzer die Öffnungs- und Schliesszeiten der Absperrorgane gehalten werden. Es hat sich gezeigt, dass beim Schüttgutventil mit Fallringen nur etwa ein Viertel der Schliesszeit gegenüber dem Schüttgutventil ohne Fallringe benötigt wird.

Es ist selbstverständlich, dass die Querschnitte des Schüttgutventils nicht nur rund, sondern auch anders geformt, z.B. rechteckig, sein können. Der Abschluss für das Schüttgut in der beschriebenen Vorrichtung kann auch anders als in der oben beschriebenen Art vorgenommen werden, beispielsweise durch gefederte Platten. Der oben beschriebenen Ausführungsform des Schüttgutventils ist jedoch wegen ihrer Betriebssicherheit und Einfachheit der Vorzug zu geben.

Eine Ausführungsart der Erfindung ist in Abb. 1 dargestellt, wobei die linke Seite im geöffneten und die rechte im geschlossenen Zustand wiedergegeben ist. Das Gehäuse 1 kann mit seinem oberen Flansch an einem Behälter angeschraubt werden, aus dem das Schüttgut abgezogen werden soll. Das untere Ende des Gehäuses bildet eine Dichtfläche für den gasdichten Abschluss. Der Ventilkegel 2 wird mit seiner Dichtfläche von der Betätigungsstange bzw. Spindel 3, mit der er fest verbunden ist, im geschlossenen Zustand gegen die Sitzfläche

des Gehäuses 1 gepresst. Mit der Spindel fest verbunden ist die zylindrisch ausgebildete Blende 4, die den Schüttgutstrom unterbricht, bevor der Ventilkegel 2 mit seiner Dichtfläche den gasdichten Abschluss des Gehäuses herstellt. Um vor dem gasdichten Abschluss des Absperrorgans ein Nachfliessen des Schüttgutes zu verhindern, sitzt im Innern mit dem Gehäuse fest verbunden ein glockenartiger Einsatz 5, der zugleich zur Lagerung der Antriebsstange dient. Von der unteren Kante des Einsatzes ab bildet das Schüttgut einen Böschungswinkel. Die nach oben gehende zylindrische Blende 4 unterbricht den Schüttgutstrom und geht so hoch in den glockenartigen Einsatz 5, dass der Fuss des sich ausbildenden Böschungskegels sich um einen bestimmten Betrag unter der oberen Kante der Blende 4 befindet.

In Abb. 2 ist eine andere Ausführungsform des gasdichten Schüttgutventils auf der linken Seite ebenfalls im geöffneten und auf der rechten Seite im geschlossenen Zustand dargestellt. Es stellen hier wieder 1 das Gehäuse, 2 den Ventilkegel, 3 die Betätigungsstange bzw. Spindel, 4 die zylindrisch ausgebildete Blende und 5 den glockenartigen Einsatz dar. Auf der Innenseite des Gehäuses befinden sich drei Vorsprünge 6, die im Gehäuse 1 angegossen sein können und vorteilhaft möglichst schmal sind, auf denen bei geöffnetem Absperrorgan der äussere Fallring 7 mittels eines ringförmigen Wulstes ruht. Im äusseren Fallring 7 sind innen wieder drei Vorsprünge 8 angeordnet, auf denen der innere Fallring 9 mit seiner trichterförmigen Erweiterung aufliegt, wenn das Schüttgutventil geöffnet ist. Ausserdem ist in der Nähe des Ventilsitzes am Gehäuse 1 ein Ringkanal 10 mit nach dem Innern des Ventils gerichteten düsenartigen Öffnungen angebracht, dem während des Schliessvorganges des Ventils ein Gas- oder Flüssigkeitsstrom zugeführt wird. Es werden dadurch kurz vor dem gas- oder flüssigkeitsdichten Abschluss etwaige Festkörperchen von der Dichtfläche des Ventilkegels oder Ventiltellers abgespült.

Patentansprüche.

1. Absperrorgan für den Durchfluss von Schüttgüter, das gleichzeitig zwei Abschlüsse enthält, und zwar einen für das durchfliessende Schüttgut, der nicht gas- bzw. flüssigkeitsdicht ist, und einen gasdichten bzw. flüssigkeitsdichten Abschluss.

2. Absperrorgan gemäss Anspruch 1, enthaltend eine Blende (4), die bei Beginn des Schliessvorganges den Schüttgutstrom in der Richtung nach der freien Oberfläche durchschneidet, und einen Ventilkegel oder Ventilteller (2) mit den gasdichten Abschluss bewirkender Dichtfläche, die während des Schliessens durch die Blende vom nachströmenden Schüttgut freigehalten wird.

3. Absperrorgan gemäss Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Einlaufkanals von einem glockenartigen Einsatz (5) gebildet wird, in den die den Schüttgutabschluss bewirkende Blende (4) beim Schliessen teilweise hineintritt.

4. Absperrorgan nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Blende (4) und der den gasdichten Abschluss bewirkende Ventilkegel oder Ventilteller (2) fest miteinander verbunden sind.

5. Absperrorgan nach Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend einen oder mehrere, zweckmässig zwei, teleskopartig angeordnete Fallringe, von denen beim Abschlussvorgang der innere zeitlich vor dem äusseren Ring auf den Schüttgutstrom bzw. den Ventilkegel bzw. Ventilteller aufsetzt.

6. Absperrorgan nach Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend einen mit düsenartigen Öffnungen versehenen Ringkanal, der ein Abspülen der Dichtfläche des Ventilkegels oder Ventiltellers während des Schliessvorganges gestattet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Bl. Zeichnungen.

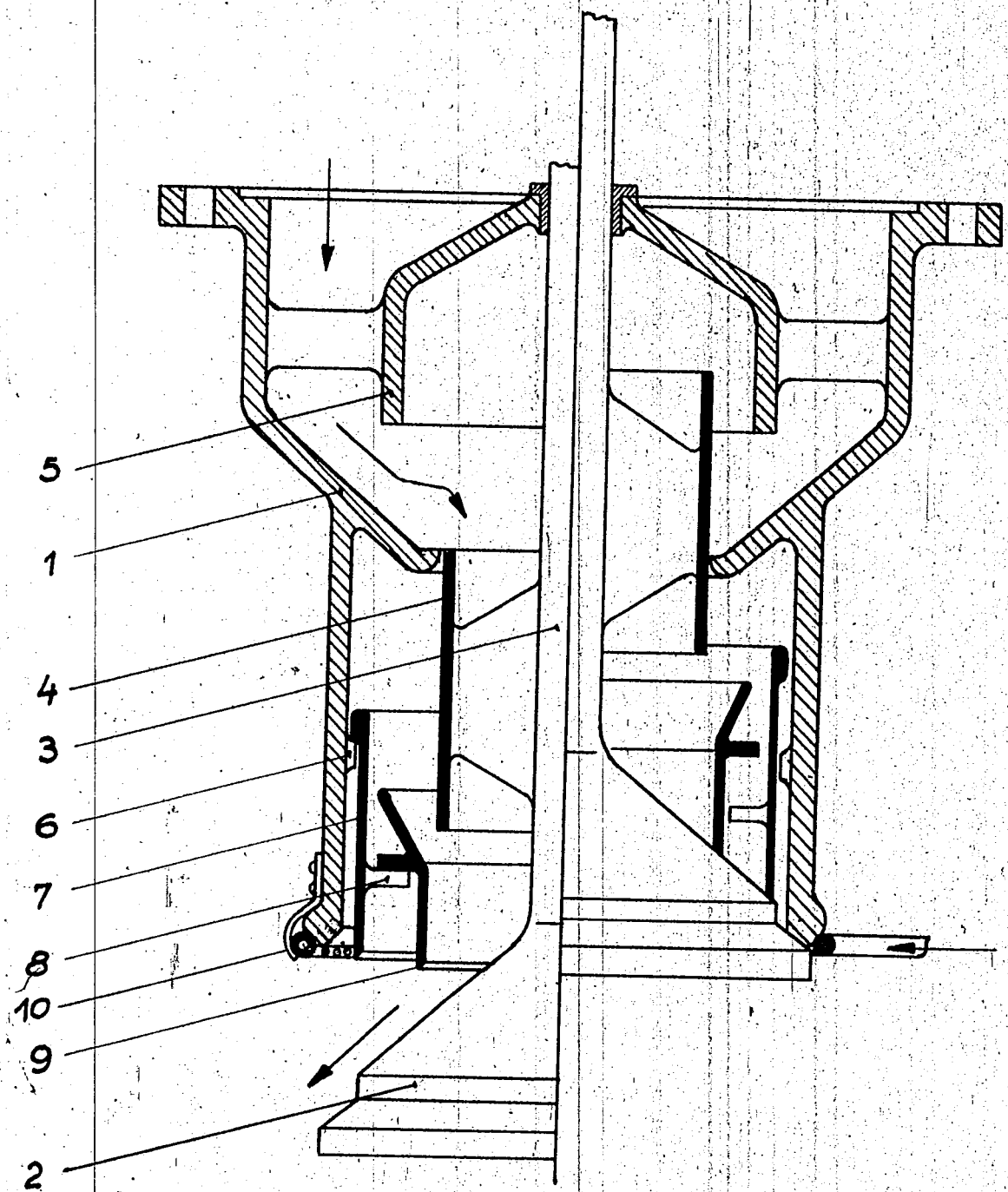


Abb. 2

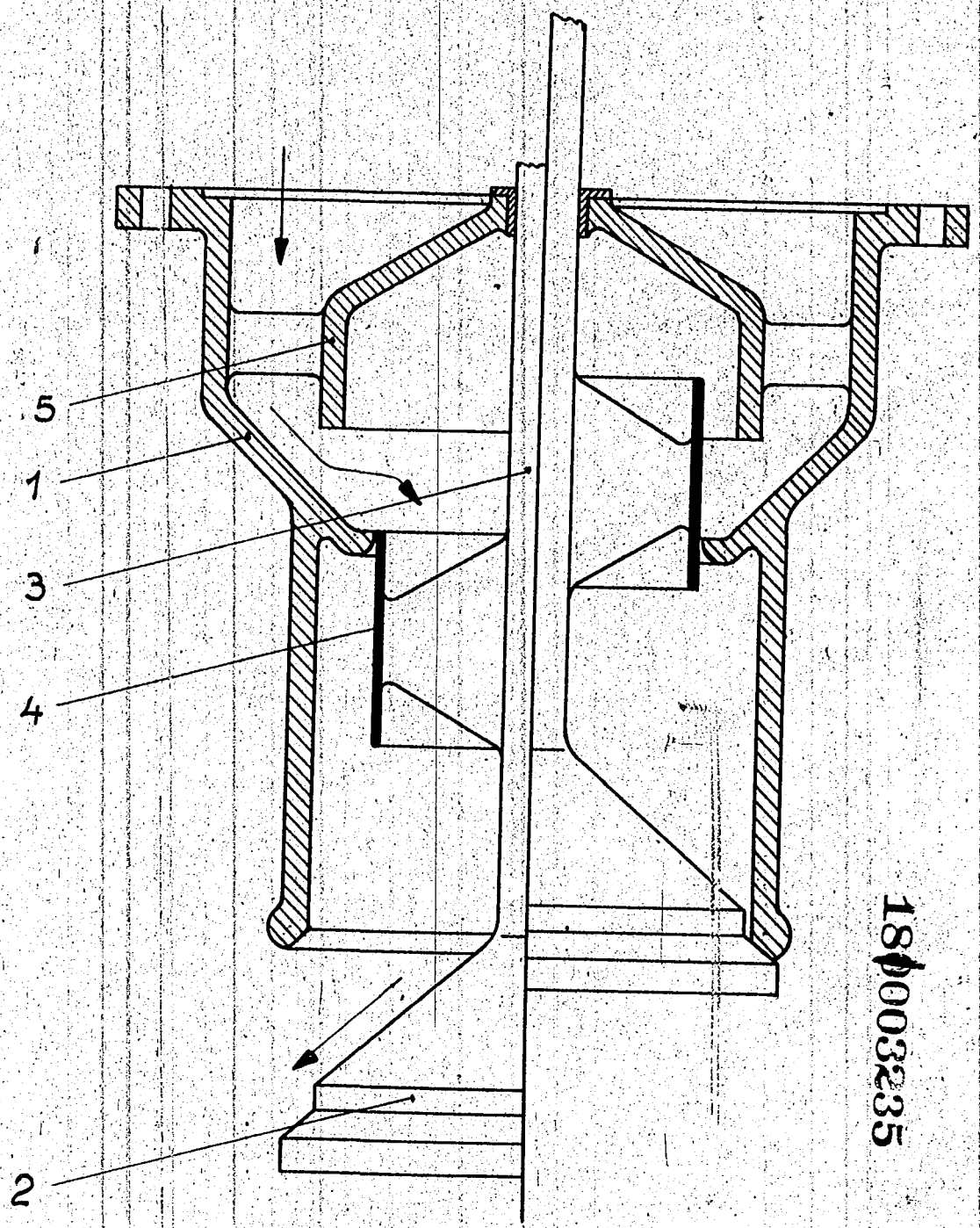


Abb. 1

Vertraulich

Mayer

Betriebsversuche zur Leistungssteigerung einer Destillationskolonne.

182003237

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

182003238

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Bericht Nr. 583
Labor-Mitteilg. Nr. /
von: J. F. Mayer
Gruppe II vom 21.2.38

Verteilung:

1	Expl.	O.-I.Hasselblatt
1	"	D.-I.Matz, Hö.
1	"	Dr.Engelberz, Griesheim
1	"	Dr.Hoffmann, Lu
1	"	Dr.Otto Müller, Lu
1	"	Dr.Mehl, Lu
1	"	O.I.Schierenbeck/Dr.Willig, Op.
1	"	Dr.Caspar, Le
1	"	D.I.Hoffmann, Le
1	"	Dr.Sigwart, Le
1	"	Dr.Buttenschön, Wo/Fa.
1	"	D.I.Nauck, Wo/Fi.
3	"	Referate-Büro
15	Expl.	

Betriebsversuche zur Leistungssteigerung einer Destillationskolonne.

Auf der Tagung des Destilliertechnischen Ausschusses im Januar 1937 hat Leuna über Versuche an Glockenböden berichtet. Diese Versuche wurden mit verschiedener Anordnung der Glocken auf einem Versuchsboden durchgeführt, um festzustellen, wie die Flüssigkeitsverteilung auf dem Boden ist, wie die Glocken arbeiten und welche größte Flüssigkeitsmenge bei verschiedener Luftmenge gerade noch aufgegeben werden kann. Es zeigte sich, daß diese Grenzwassermenge von der durchströmenden Dampfmenge abhängt. Die Versuche wurden mit Luft und Wasser durchgeführt. Nachdem der ursprünglich vorgesehene Boden Abb. 1 den gestellten Anforderungen nicht entsprach, wurde nach einigen Änderungen besonders hinsichtlich der Glockeneinteilung der Boden endgültig nach Abb. 2 ausgeführt. Die Grenzwasserkurve für diesen Boden ist in Abb. 3 eingezeichnet.

Die mit 66 dieser Böden ausgerüstete Kolonne wurde noch vorsorglicher Weise in Richtung der Hauptströmungsrichtung der Flüssigkeit um insgesamt 80 mm schräg gestellt (das entspricht einem Gefälle von etwa 10 mm auf einem Boden); durch konstruktive Maßnahmen kann jederzeit diese Neigung verändert oder aufgehoben werden.

Abb. 4,5,6,7 und 8 zeigen die Anlage, die im Laufe des letzten Sommers gebaut und in Betrieb genommen wurde.

Jn Abb.9 sind rechts die Hauptabmessungen des Bedienungsstandes Abb. 8 angegeben, diese Maße sind einzuhalten, wenn neben guten Tageslichtverhältnissen geräumige und übersichtliche Gesamtanordnung angestrebt wird. Die Abmessungen des Standes links sind einer älteren Anlage entnommen.

Die Kolonne fährt gegenwärtig mit etwa 10 - 12 m^3/h Durchsatz und arbeitet bei dieser Belastung einwandfrei. Anfang dieses Jahres sollte über die derzeitige Normalbelastung hinaus die Kolonne höher belastet werden, um die Belastungsgrenze festzustellen. Dabei zeigte sich, daß bei

einer

einer Durchsatzmenge von etwa 15 m^3/h, die zu ausreichender Trennung der Bestandteile einen Gesamtrücklauf von etwa 23 m^3/h erfordert, der Differenzdruck, also der Druckunterschied zwischen Sumpf -im Gasraum unter dem ersten Boden gemessen- und Kondensator nicht nur einen hohen Wert annahm, sondern dauernd höher stieg. An irgend einer Stelle wurde infolge zu großer örtlicher Flüssigkeitsbelastung der Widerstand für den aufsteigenden Dampf immer größer, gleichzeitig wird der glatte Abfluß der Flüssigkeit auf den nächst unteren Boden gestört, die Flüssigkeit steigt immer höher, bis die Rektifikation der Kolonne ganz aufhört. Durch Druckmessungen im Gasraum jedes 3. Bodens konnte der Druckverlauf längs der ganzen Kolonne gemessen und der Staubereich festgestellt werden. Bild 10 zeigt die Stauausbreitung. Nach 2 Stunden wurden bei fortschreitendem Aufstau die Druckmessungen wiederholt. Die Druckmessungen wurden mit normalen Quecksilber-U-Rohren vorgenommen. Die Druckentnahmestellen waren durch Rohre mit dem Gasraum des jeweiligen Bodens verbunden. Der allmählich in dem angeschlossenem Schenkel kondensierende Dampf wurde im Ergebnis berücksichtigt. Die an einigen Böden mit Widerstandsthermometern im Gasraum gemessenen Temperaturen sind ebenfalls eingetragen. Die Unstetigkeit im Temperaturverlauf kommt teilweise von den Siedetemperaturen der verschiedenen Gemische in verschiedener Höhe und zum geringeren Teil von der örtlichen Stauwirkung her.

Die Lage der Stauzone ist eindeutig durch die Stelle der Rohprodukt-Einspritzung festgelegt. Das Rohprodukt selbst wird zuerst im Gegenstrom mit dem abziehenden Sumpf und dann vom Kondensat des Heizdampfes in Doppelwärmeaustauschern vorgewärmt. Die Austrittstemperatur des Rohproduktes hinter diesen Vorwärmern beträgt etwa 58°C, liegt also erheblich unter der Siedetemperatur von 66 - 68° C. Es wurde nun ein zusätzlicher dampfbeheizter Vorwärmer aufgestellt, der einen Teil der Verdampfungswärme des leichtsiedenden Bestandteils aufbringen mußte. Mit Rücksicht auf das große Volumen des teilweise verdampften Rohproduktes wurde dasselbe in zwei großen Rohren gleichzeitig der Kolonne zugeführt.

Ein Belastungsversuch mit 18 m^3/h Durchsatz, Abb.11 Versuch 1, zeigt bei einer Rohproduktzusatzvorwärmung auf

etwa

auf etwa 80° C ein gutes Arbeiten der Kolonne bei einem Rücklauf von etwa 28 m^3/h und einem ziemlich gleichmäßigen Druckverlauf. Die geringe Unstetigkeit im oberen Kolonnenteil rührt von einem Seitenstrom her, der am Boden 48 ziemlich kalt in die Kolonne zurückgegeben wurde. Nach zusätzlicher Vorwärmung dieses Seitenstroms wird der Druckverlauf bei weiterer Belastung auf 19,3 m^3/h, Versuch 2, noch gleichmäßiger. Der Rücklauf war 31,5 m^3/h. Eine weitere Steigerung des Durchsatzes ist noch möglich, z. Zt. aber nicht durchführbar. Um nun noch Vergleichsunterlagen für die am Versuchsboden mit Wasser und Luft gewonnenen Ergebnisse zu haben, wurden die bei dieser Höchstbelastung in den einzelnen Kolonnenteilen durchströmenden Flüssigkeits- und Dampfmengen errechnet und über der Kolonnenhöhe aufgetragen. Für die eingezeichneten Mengen ist Methanol zugrunde gelegt, da aber nach unten zu der Methanolanteil immer kleiner wird, sind entsprechend dem zunehmenden Sumpfanteil andere Werte für Flüssigkeitsdichte und Dampfvolumen in Rechnung zu setzen. Da bei den infragekommenden Bestandteilen die Berücksichtigung der geänderten Stoffwerte nur wenige Prozente ausmacht, ist sie der Übersichtlichkeit der Zusammenhänge wegen außer Acht gelassen. Der im Kopf der Kolonne aufgegebene Rücklauf entspricht gewichtmäßig der nach dem Kondensator abströmenden Dampfmenge. Die um die Entnahme verringerte Flüssigkeitsmenge fließt durch die Kolonne, wird an der Einspritzstelle um den Flüssigkeitsanteil des Rohproduktes an Schwersiedendem erhöht und strömt schließlich in den Kolonnensumpf, dort wird ein Teil als Sumpf abgezogen, der Rest wird als Dampf nach oben geschickt, dessen Menge seinerseits an der Einspritzstelle um den Anteil des Rohproduktes an Leichtsiedendem erhöht wird und nun durch die ganze Kolonne nach oben strömt, um im Kondensator verflüssigt zu werden. Flüssigkeits- und Dampfmenge bei Betrieb ohne ausreichende Vorwärmung sind noch angedeutet. Man sieht, daß bei Vorwärmung die Höchstmengenbelastung im oberen Teil der Kolonne, ohne Vorwärmung in der Nähe der Rohprodukteinspritzung liegt, im ersten Fall aber kleiner ist als im zweiten.

Die Höchstbelastung betrug bei dem letzten Versuch 31,5 m^3/h Flüssigkeit und 20 400 m^3/h Dampf. Die Werte sind in Bild 13 in das Diagramm der Grenzwasserkurve eingetragen.

Man

Man sieht, daß die Grenzwasserkurve auch bei der auftretenden Höchstmengenbelastung nicht erreicht wird. Beachtenswert ist, daß der gemessene mittlere Druckverlust eines Bodens die s. Zt. bei Wasser und Luft gemessenen Werte nicht erreicht.

Ohne auf die wärmetechnischen Verhältnisse näher einzugehen, ist doch zu erkennen, daß die Vorwärmung einen Mehraufwand an Gesamtwärme nicht erfordert, da es hierfür gleichgültig ist, ob die gesamte Wärme zur Erzeugung des Dampfes im Sumpf oder teilweise mit dem Rohprodukt zugeführt wird. Zu erwähnen ist noch, daß der Gesamtdampfverbrauch bei zunehmender Belastung um wenige % geringer wurde. Sichere Angaben sind hierüber nicht zu machen, da schon geringe Schwankungen im Rohprodukt eine Änderung des Rücklaufs verlangen und die geringe Abnahme des Dampfverbrauches verwischen.

Jn diesem Zusammenhang interessiert auch die Frage, ob die Trennwirkung der Kolonne, also der mittlere Wirkungsgrad von der Belastung abhängt. Untersuchungen hierüber wurden m. W. bisher nur von Lichte (Zeitschr.f.d.ges.Kälte-Jndustrie 1935 S. 63 ff) gemacht, der an einer Glockenbodenkolonne mit Wasser und Luft Stoffaustauschversuche durchgeführt und festgestellt hat, daß für den Stoffaustausch im wesentlichen die Dampfgeschwindigkeit entscheidend ist. Die von Lichte durchgeführten und mitgeteilten Versuche sind allerdings mit Geschwindigkeiten bis 0,3 m/sek. durchgeführt, während die im vorliegenden Versuch auftretenden Geschwindigkeiten etwa 0,81 m/sek. (bezogen auf freien Kolonnenquerschnitt) betrugen. Ein meßbarer Einfluß der Belastung auf die Trennwirkung konnte bei den vorliegenden Betriebsversuchen jedenfalls nicht festgestellt werden.

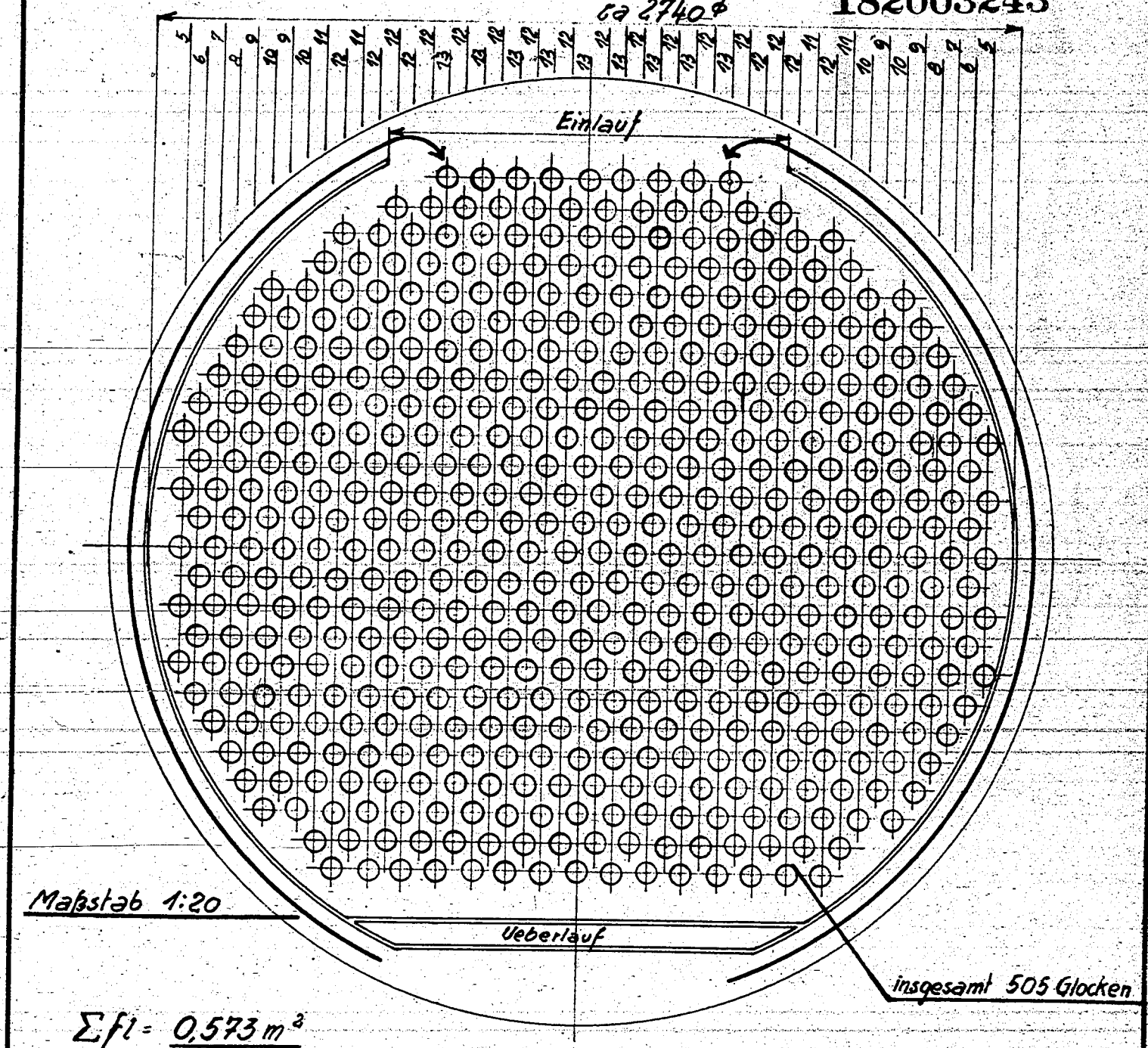
Zusammenfassung.

Es wird über Versuche berichtet, um die Belastbarkeit einer gußeisernen 3 m Glockenbodenkolonne festzustellen. Durch zweckmäßige Teilverdampfung des Rohproduktes gelang es, die Leistung erheblich zu steigern und die in den Vorversuchen festgestellten Belastungsgrenzen zu erreichen.

Leuna, den 27. Februar 1938.

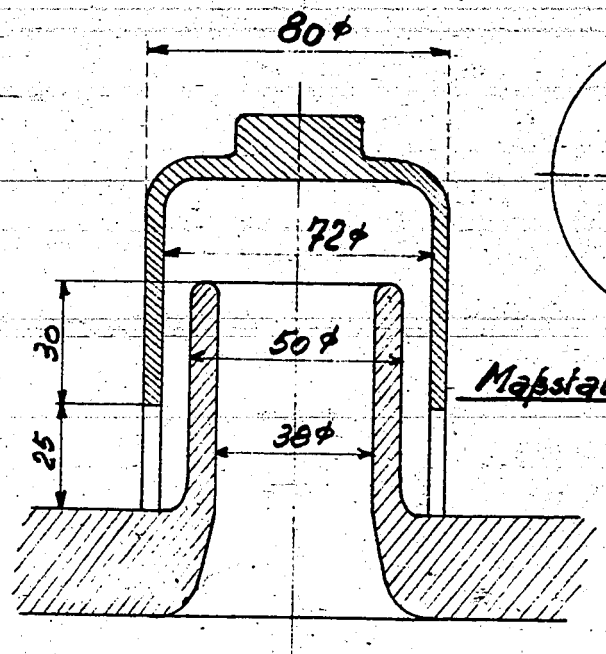
Mayer

182003243

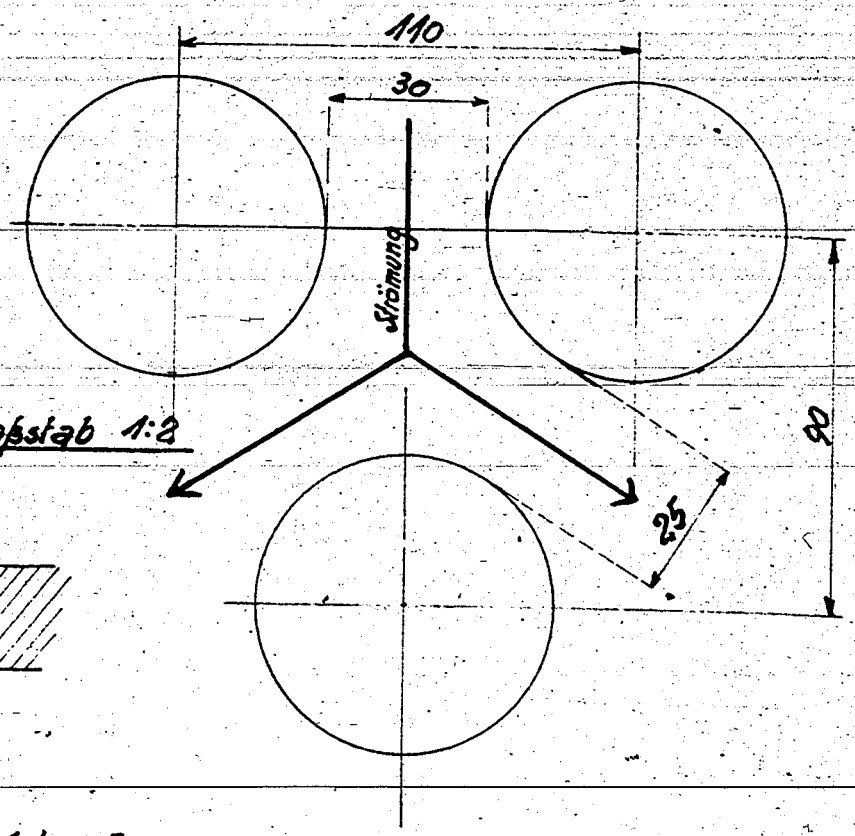


Maßstab 1:20

$\Sigma fl = 0{,}573\ m^2$



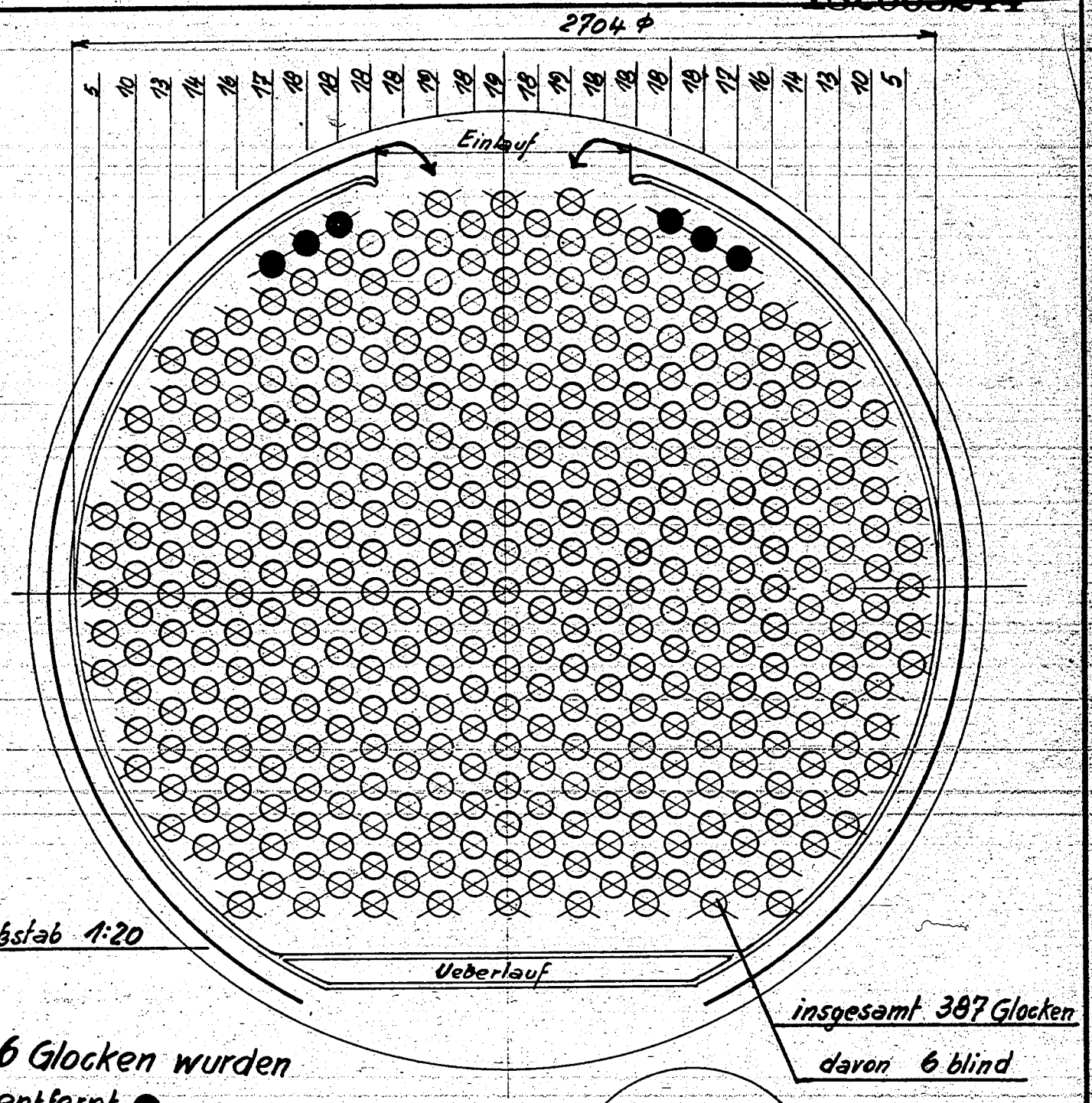
Maßstab 1:2



Glockenanordnung für Versuch 1, 4 u. 5

Abb. 1.

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.	3000er Versuchs-Glockenboden.	01517₁



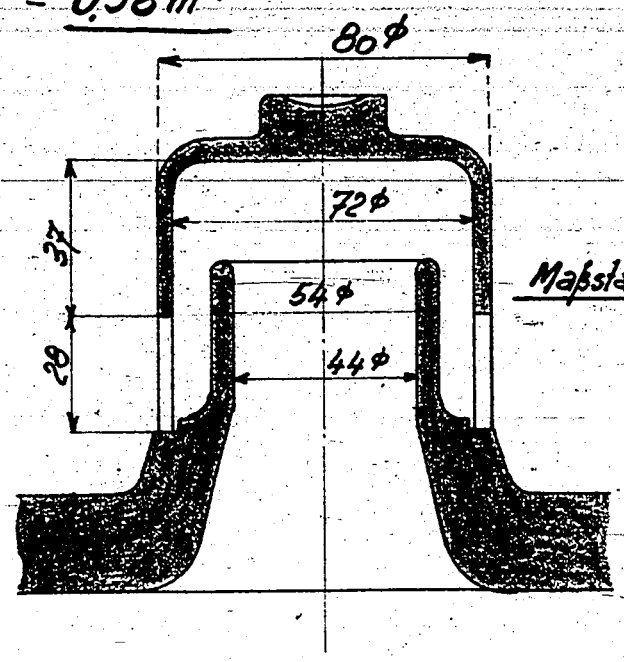
Maßstab 1:20

insgesamt 387 Glocken

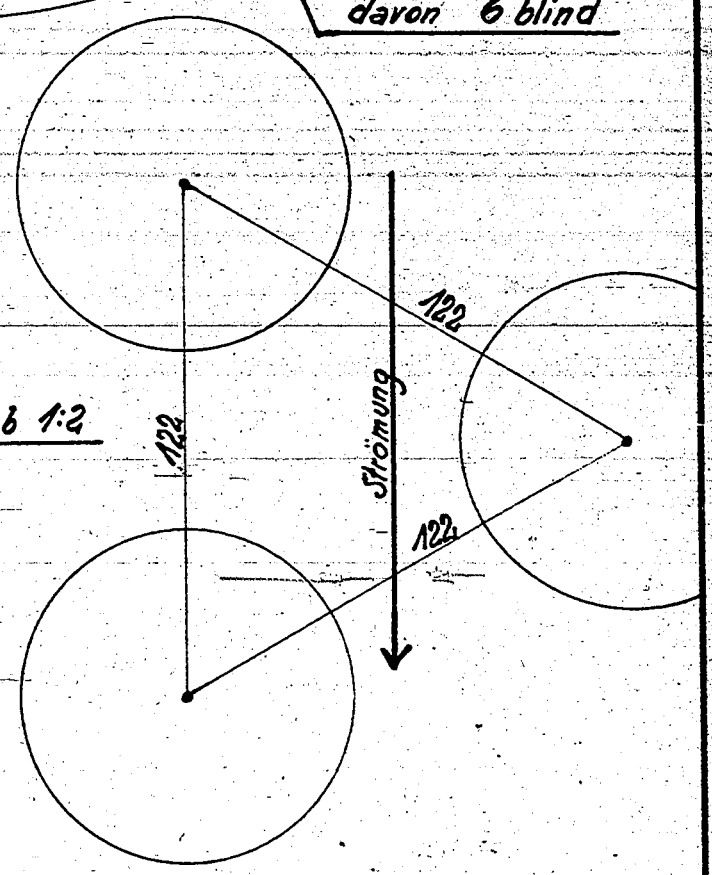
davon 6 blind

6 Glocken wurden entfernt ●

$\Sigma fl = 0{,}58\ m^2$



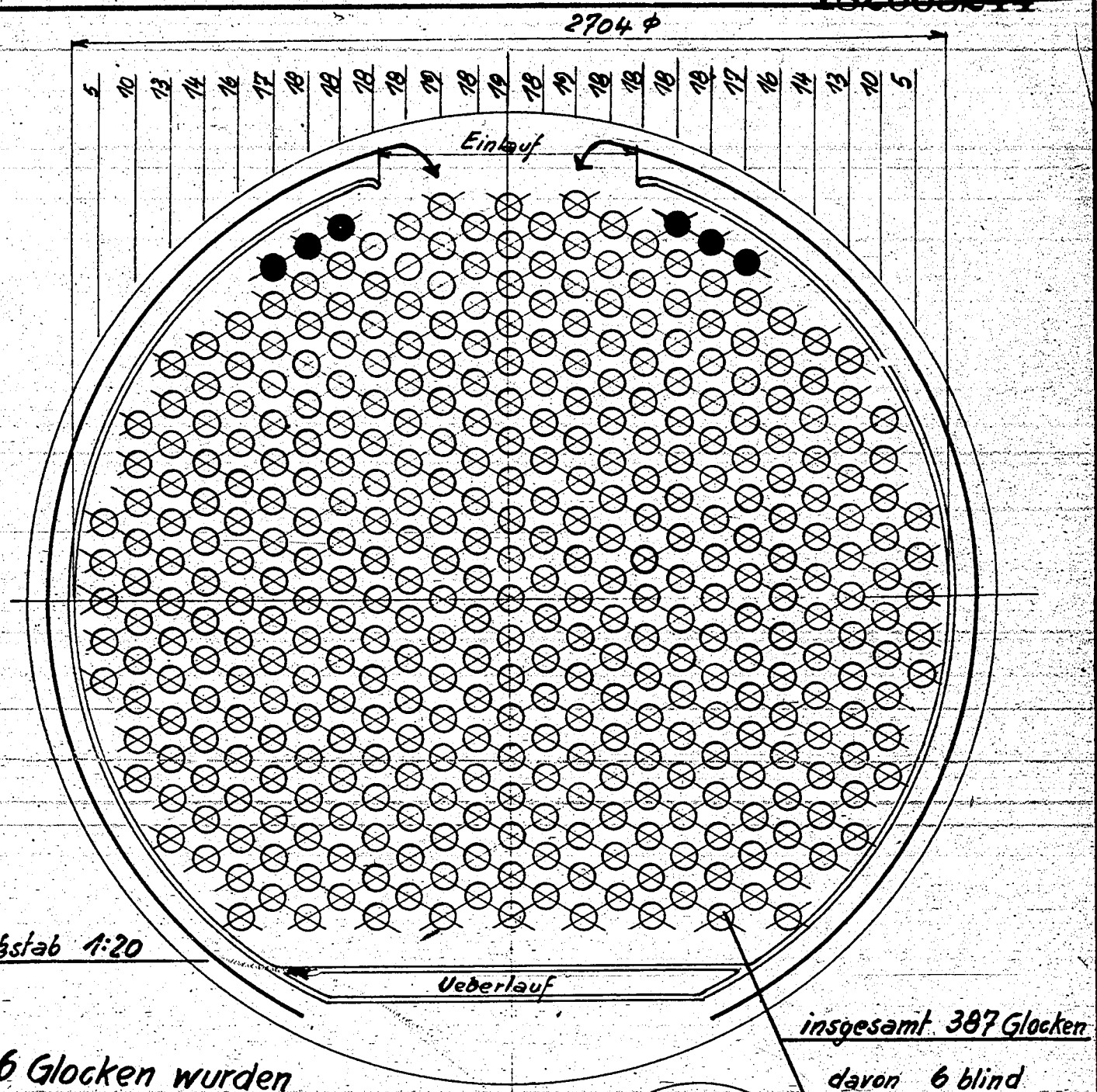
Maßstab 1:2



Glockenanordnung für Versuch 6

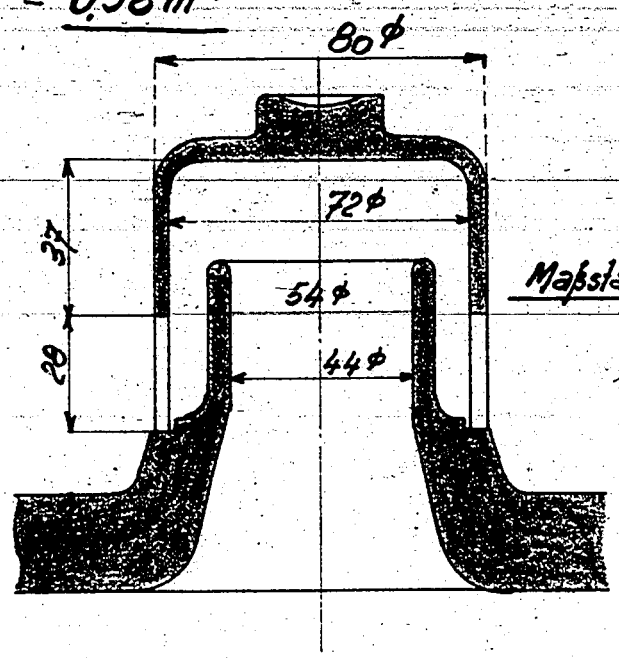
2.

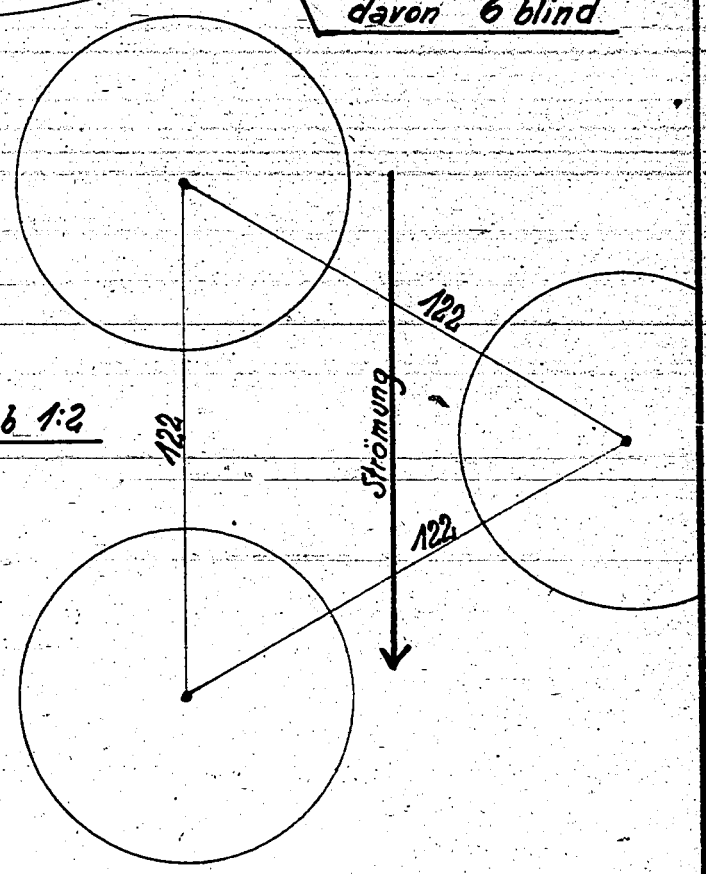
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.	Endgültiger Glockenboden d. 3000er Kol.	0/518



6 Glocken wurden entfernt ●

$\Sigma fl = 0{,}58\ m^2$





Glockenanordnung für Versuch 6

2.

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.	Endgültiger Glockenboden d. 3000er Kol.	0/518

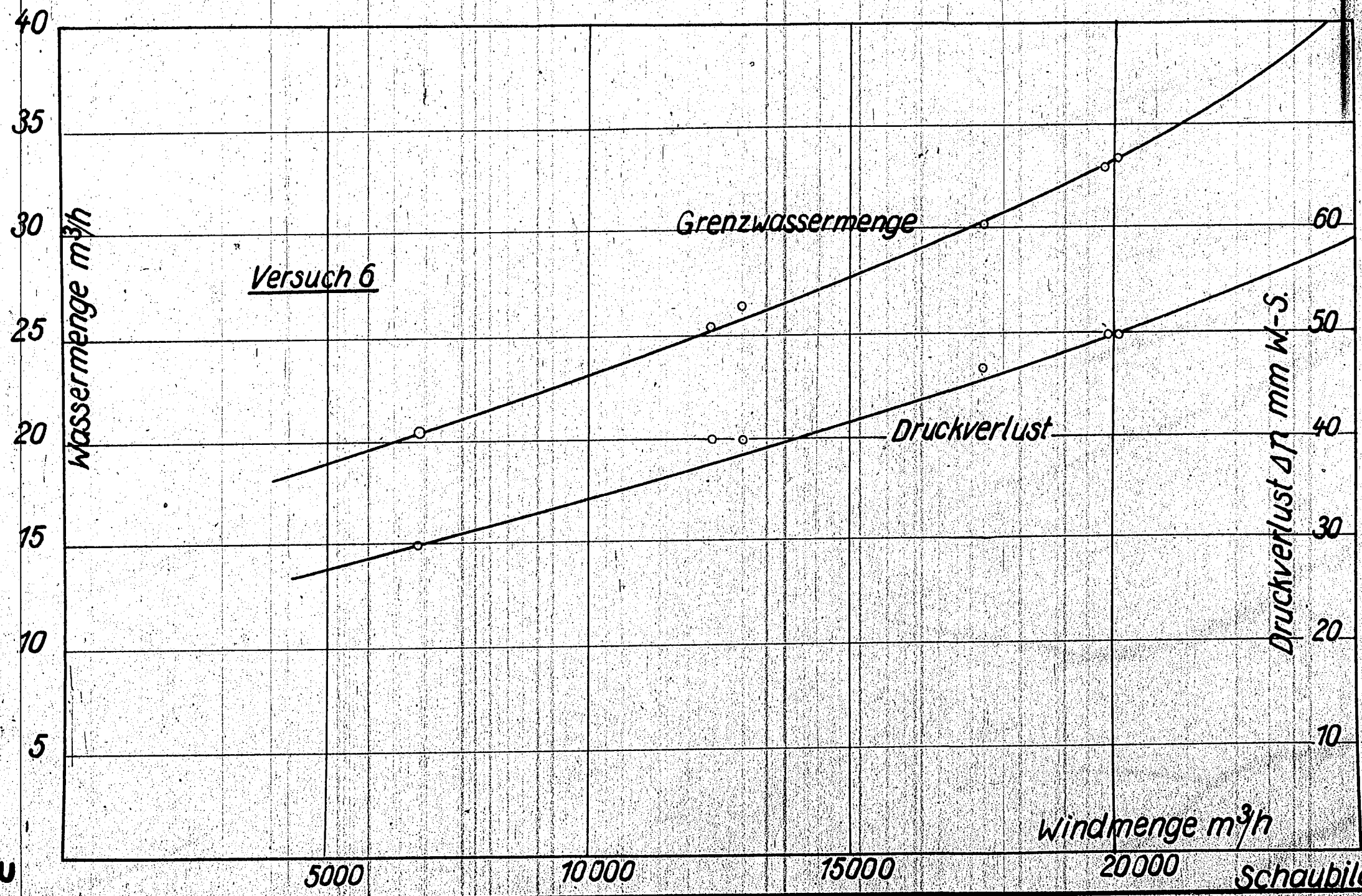
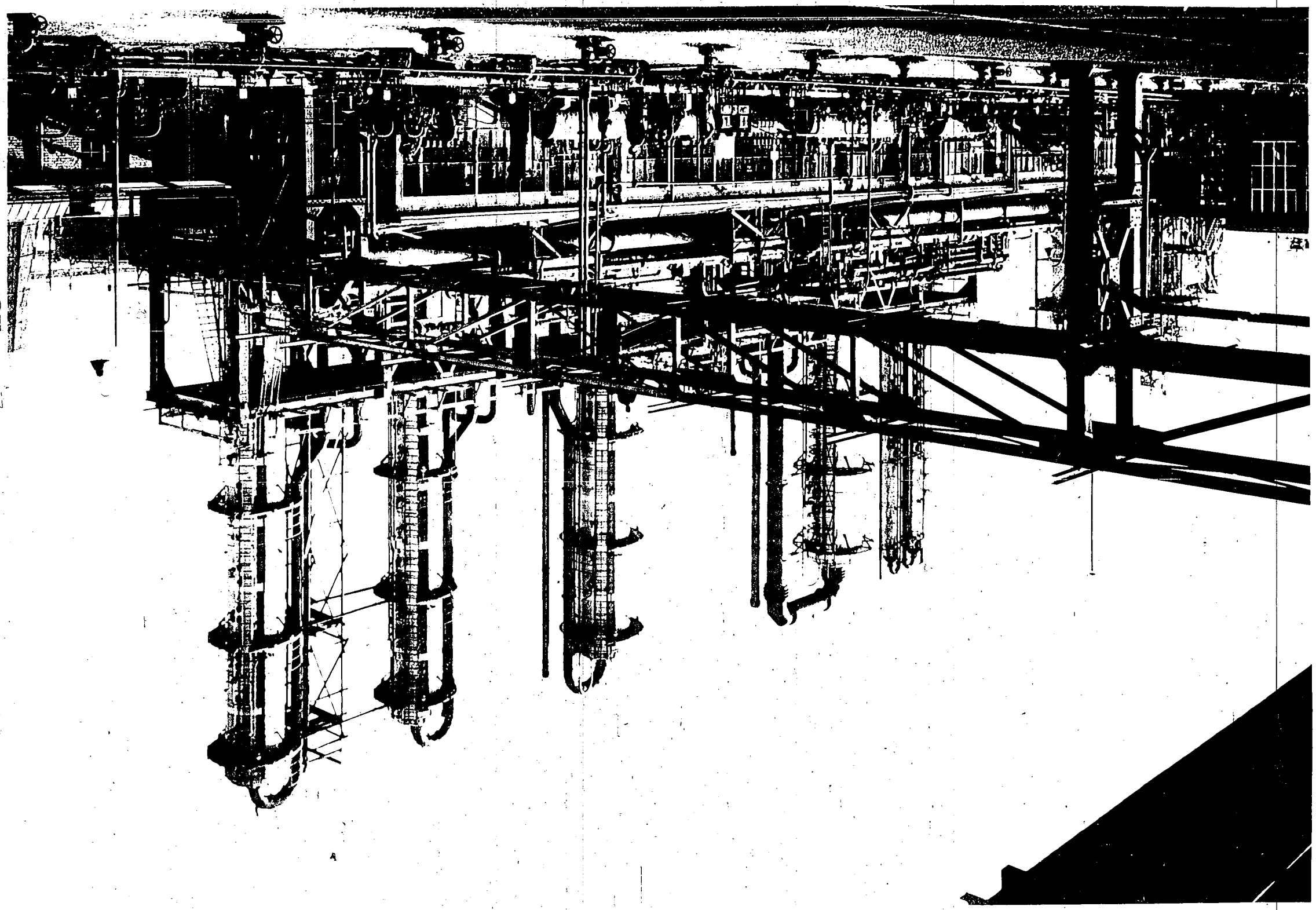


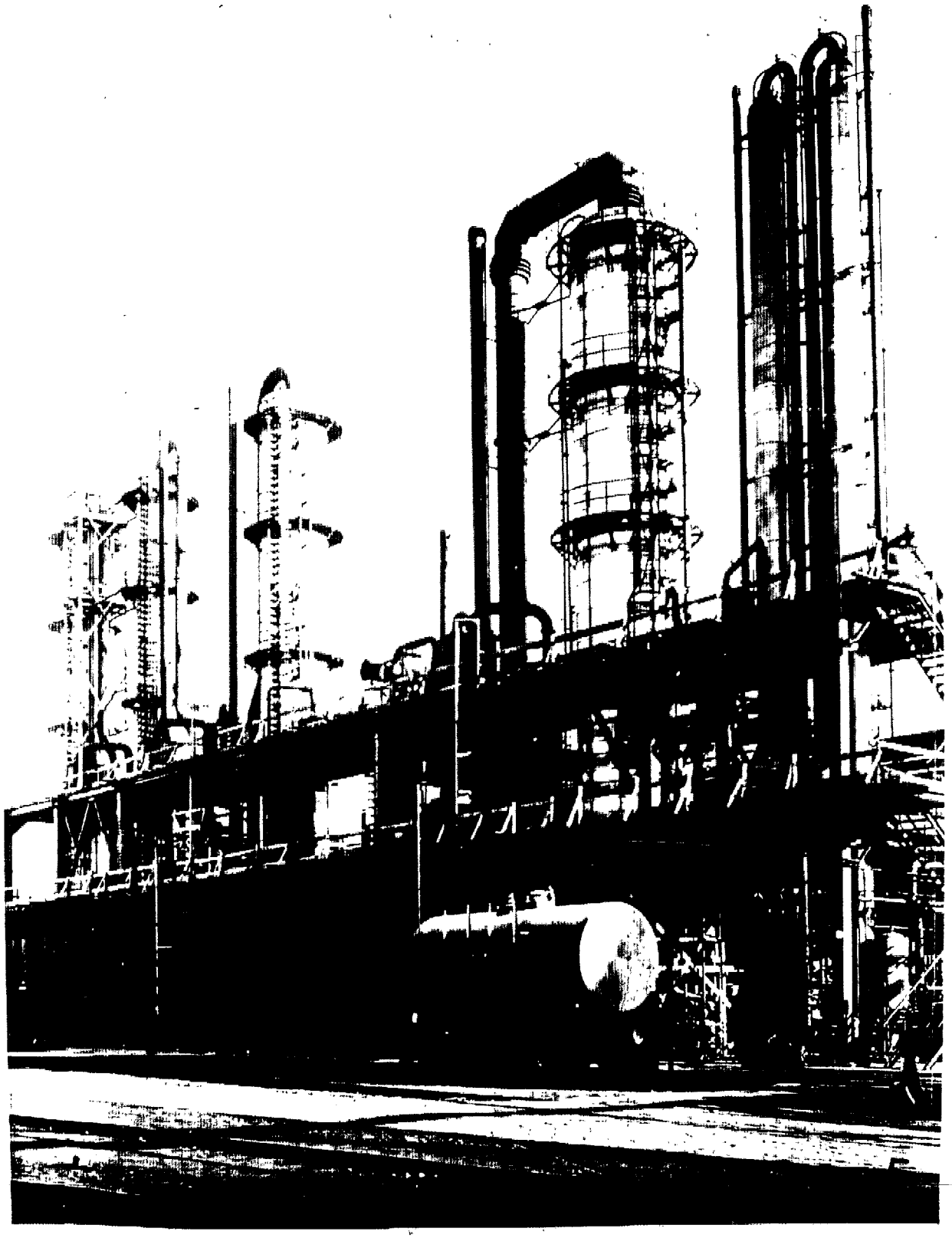
Schaubild 5

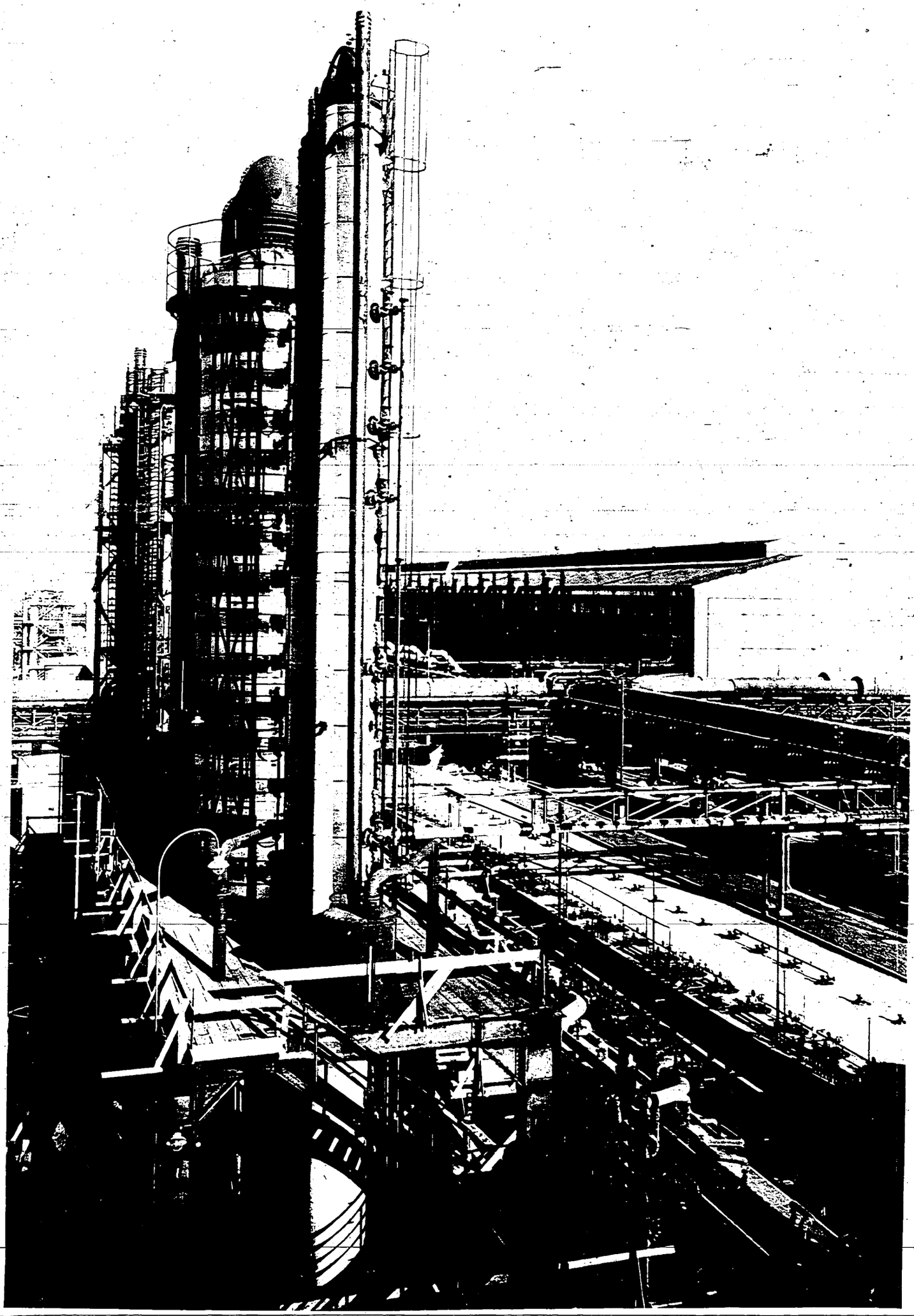
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

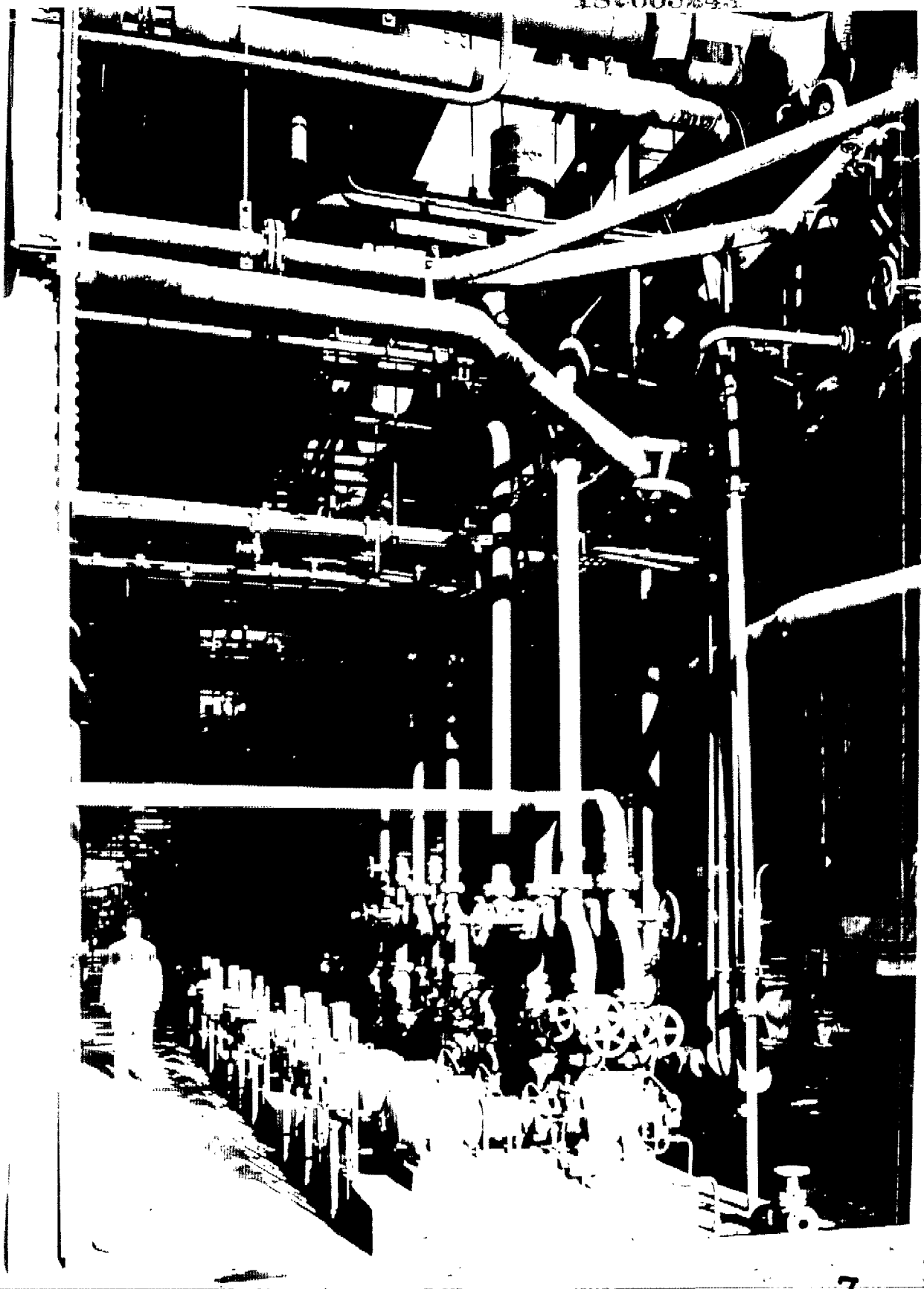
M 0517 8—26

1S200325

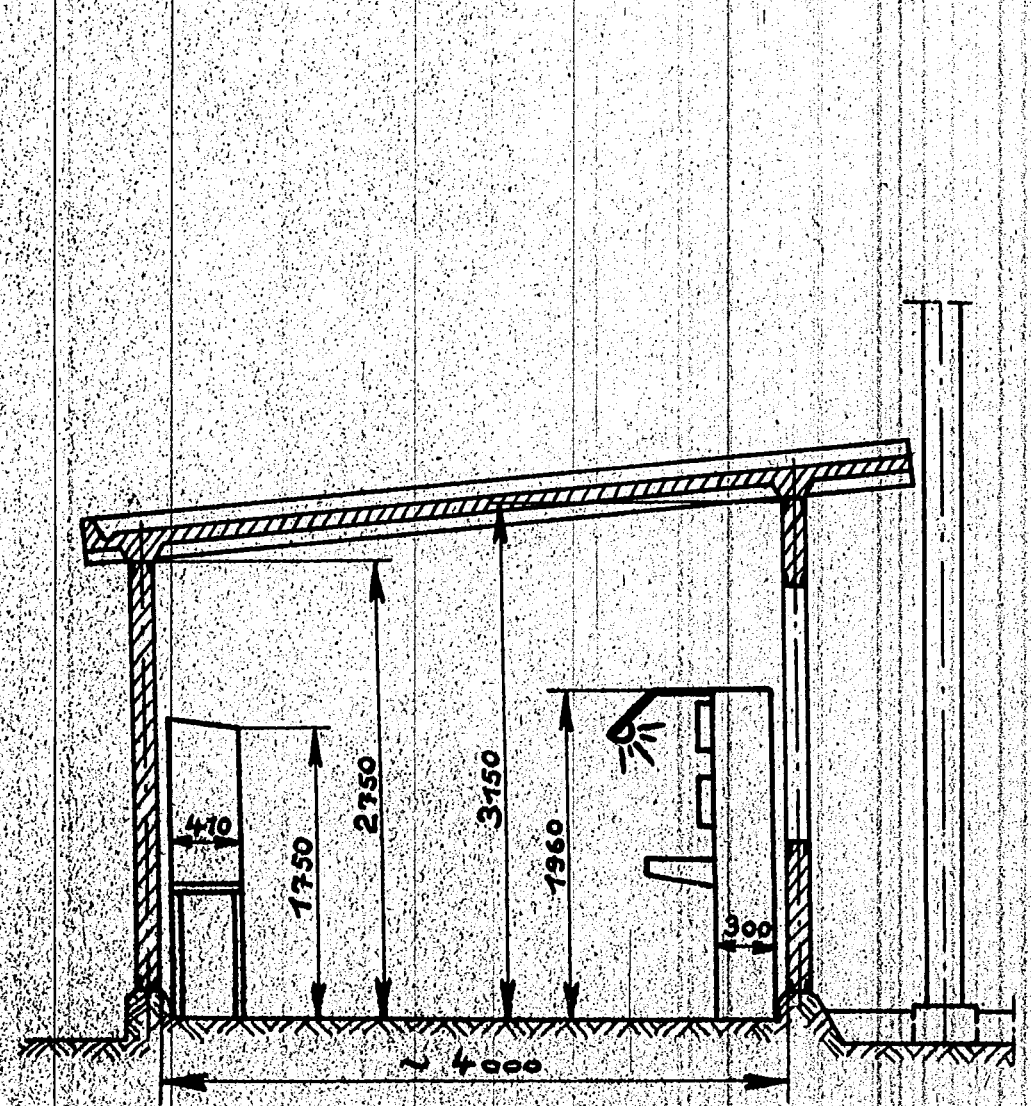




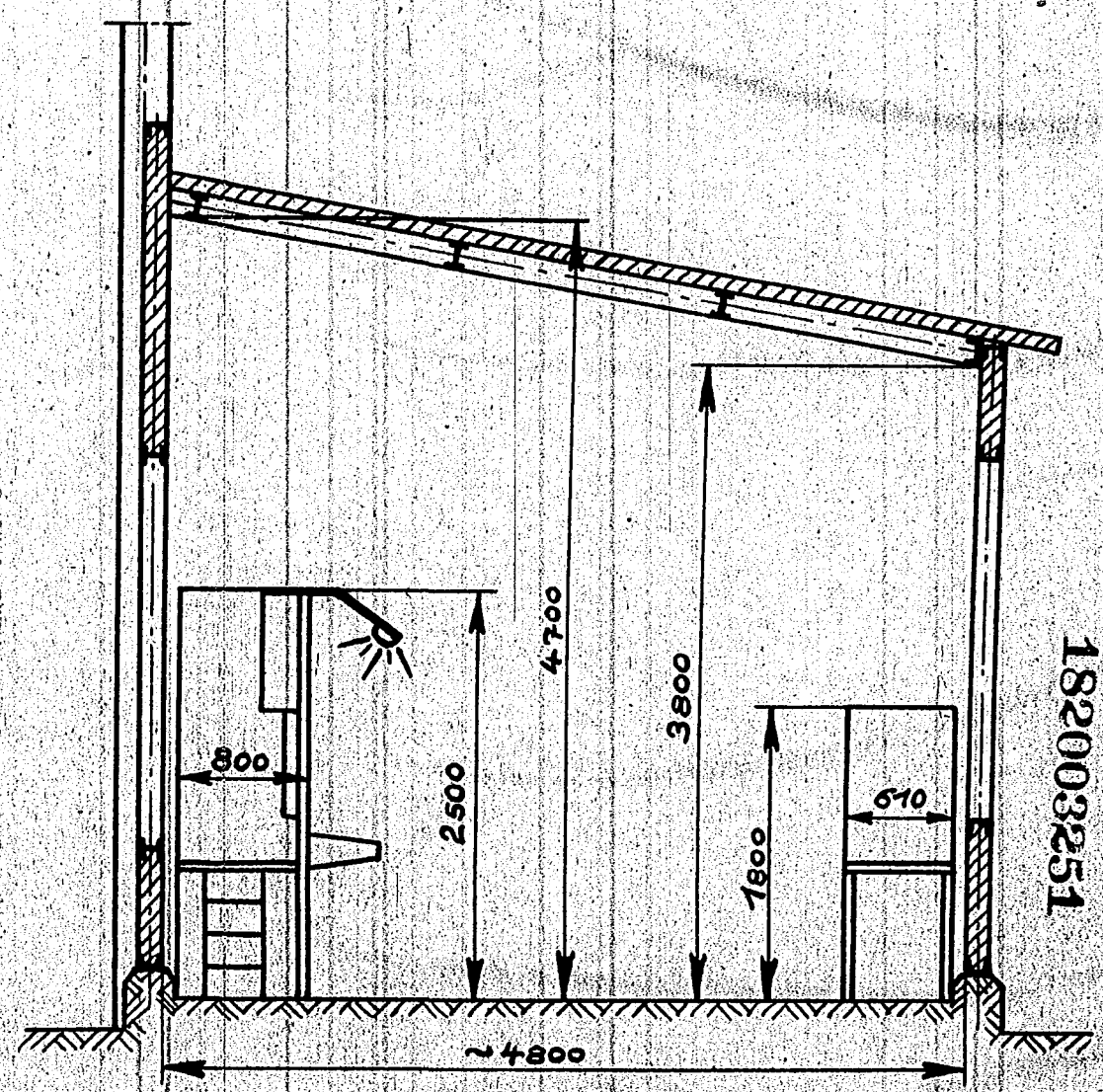




Bauabmessungen 2er Bedienungsräume.



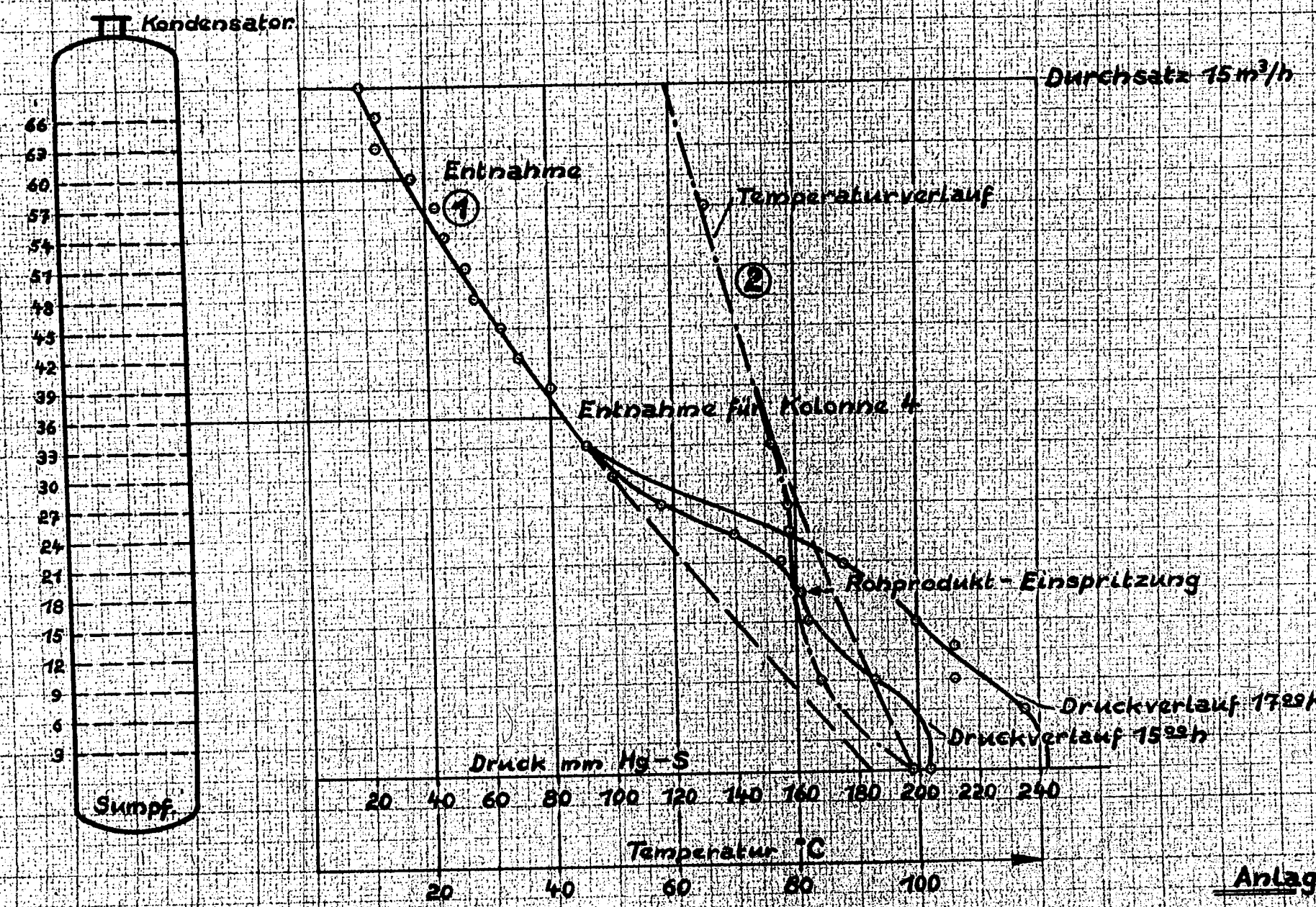
9. Me. 417.



Me. 490.

18.2.38 Fr.

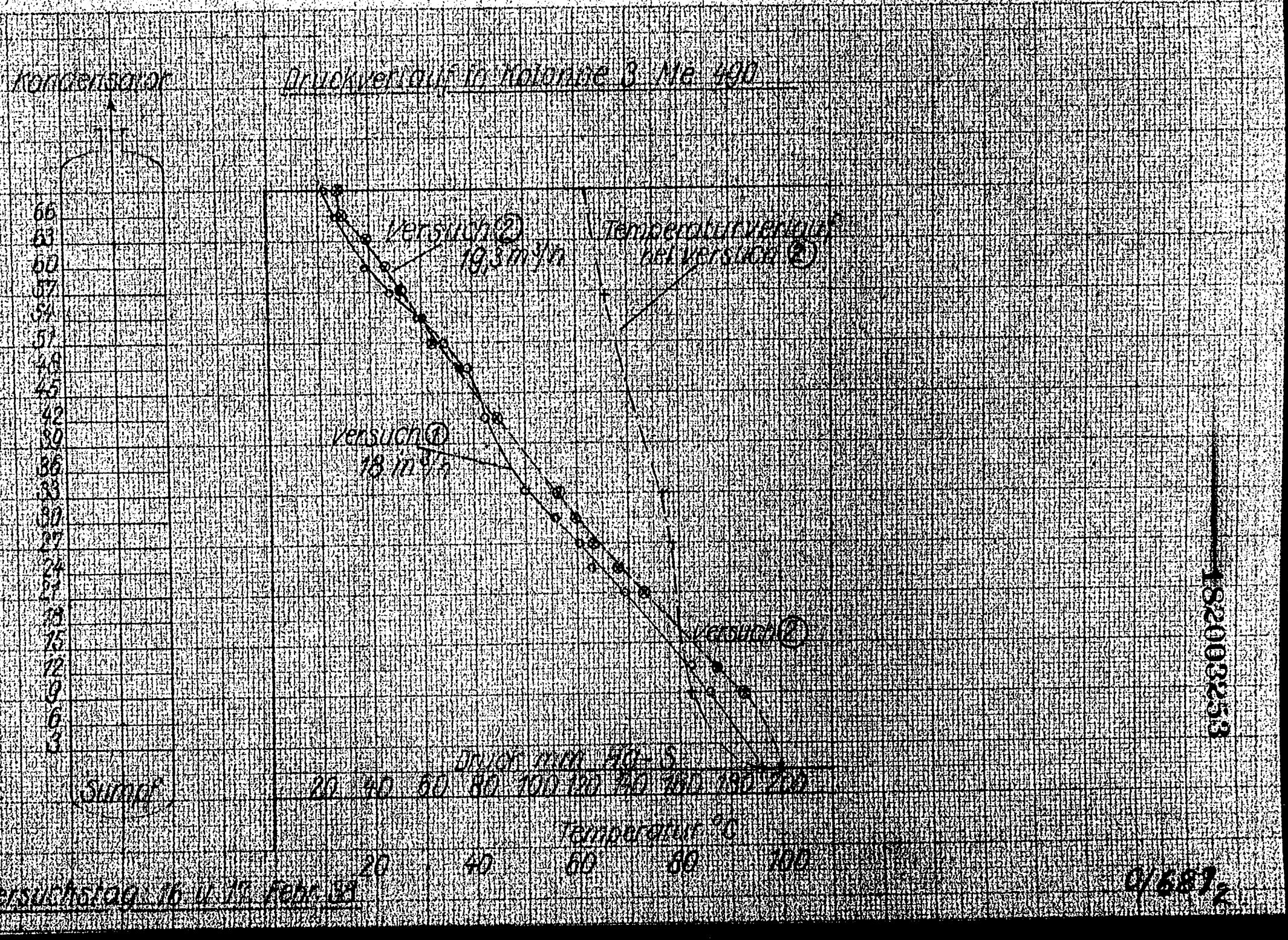
Ausbreitung der Stauwirkung von Kolonne 3 Me. 490.



Anlage 2

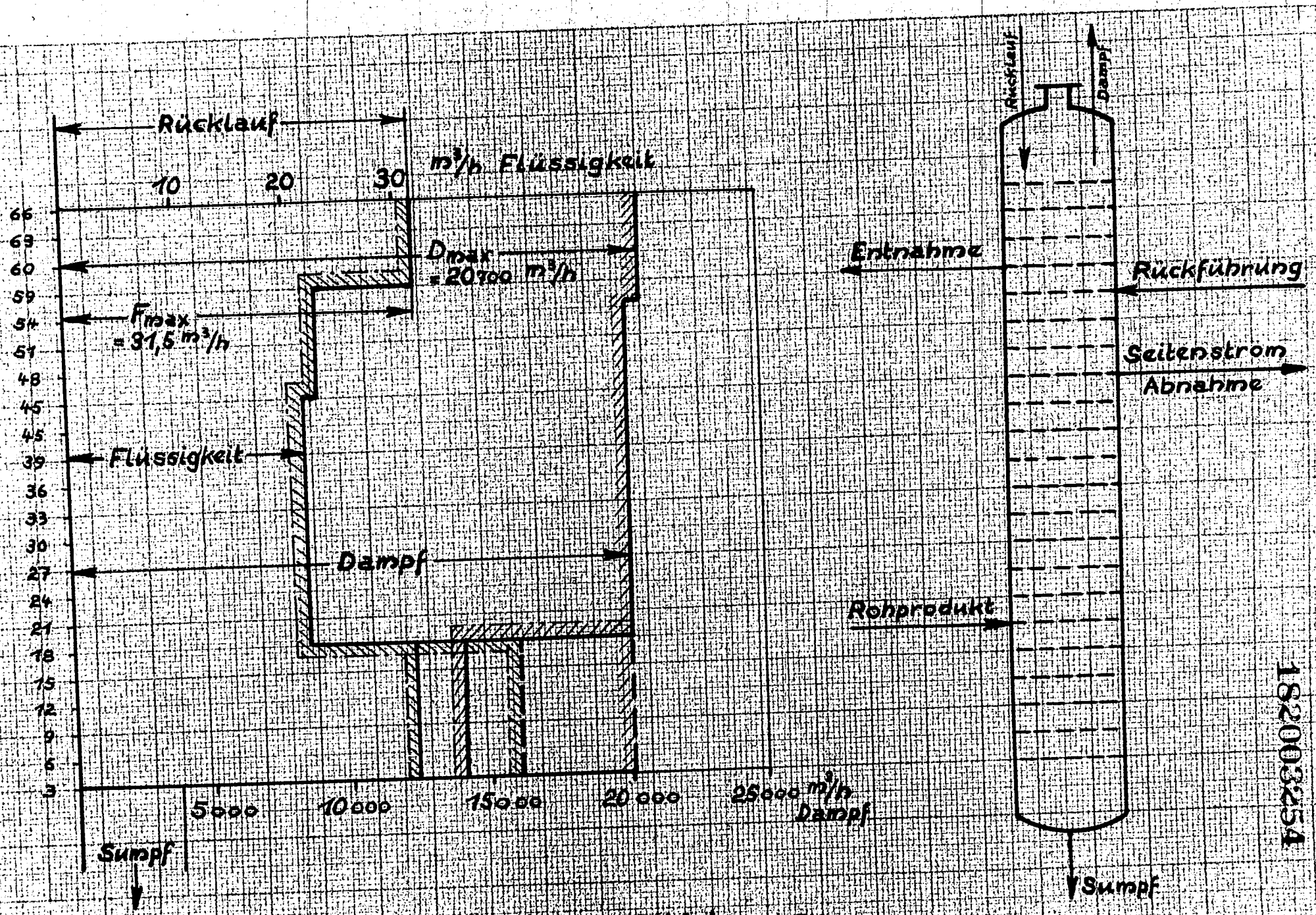
10. Versuchstag: 19. Jan. 38

0/689



11.

Versuchstag 16 u 17 Febr 39



Flüssigkeits- u. Dampfmenge in der Kolonne bei 19,3 m³/h Durchsatz

12. Versuch 2 vom 17. Febr 38

19.2.38 Fn

1820034254

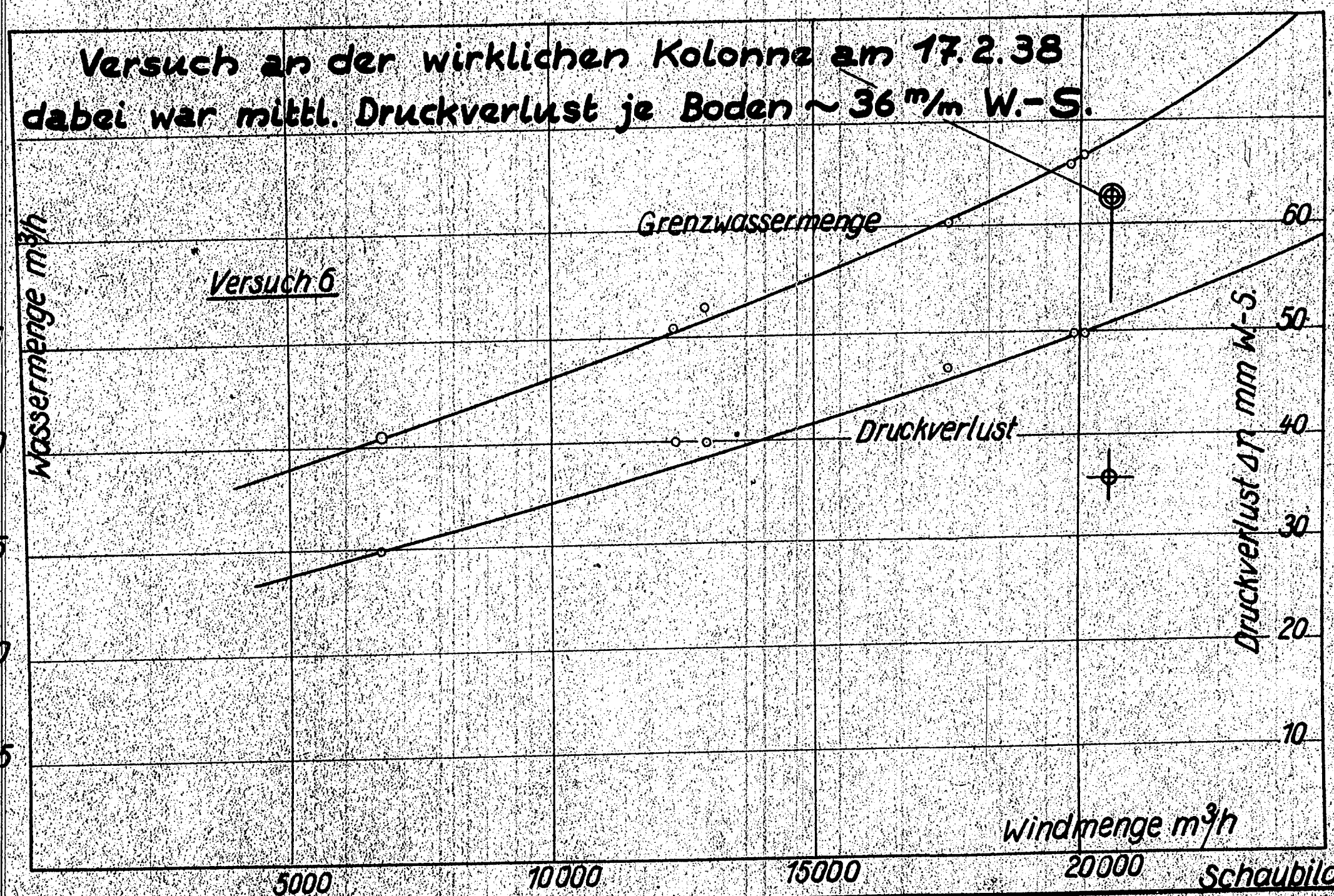


Schaubild 5

100000000

BAG 3045

TARGET 30/4.02

LEUNA

3045

30/4.02 -- Leuna

(A) - H F Process

1. Description of Moosbierbaum H F Plant.
2. Possibility of using 5058 total Benzine from Brown Coal as feed for the H F Process.
3. Progress Reports on H F Experimental Work, December 1939 to February 1943 -- 16 Reports.

(B) - Toluene from D H D Gasoline

4. Fitting Toluene Distillation into Leuna Hydrogenation Operations.
5. D H D Plant at Leuna as an Emergency Plant for 30,000 tons per year of Toluene.
6. 30,000 tons per year of Toluene by Double D H D at Leuna.
7. Memorandum on Toluene Recovery.
8. Comparison of Toluene Production by Double D H D and by Extraction.
9. Calculations for both methods of Toluene Production, Double D H D and Extraction.
10. Conference on Toluene Production.
11. Toluene Production by Extraction or Double D H D
12. Design Basis for Toluene Project.
13. Report on Toluene Conferences.
14. Report on Visit to Leverkusen.
15. Recovery of Toluene from D H D Gasoline.

(C) - Miscellaneous

16. Investigation of Organic Lead-Iron Carboniles as Antiknock agents.
17. Operating Experiments for Batch Hydrogenation of Adipic Acid Dinitaile to Hexamethylene-dramine.
18. Conversion of chlorhydrins to oxides and carboniles.
19. Report on Hydrocarbon Synthesis Experiments.

20. Investigation of the Economics of Manufacture of Paraffins from Low Temperature Brown Coal Tar.

21-30. Reports on Sulfonated Paraffins and Derivatives.

31 - 36. Patent Applications on Organic Chemicals.

37. Theoretical Considerations Concerning the Preparation of Formaldehyde by Catalytic Oxidation of Methane with Ozone and Oxygen.

38. Preparation of 3-chlor-2-~~chlor~~ chlormethyl-Propane-1.

39. Esters of Synolalcohol adipic acid as Plasticizers.

40. Isoamyl alcohol from Aceto-Propionic Aldol.

41. Study of Trimethyltrimethylenetriamine. Influence of temperature.

42. High Pressure Conversion of Alcohols to Amines, Part III.

43. Flowsheet of a Nitril Pilot Plant.

44. The Ammonolysis of Disobutanile chlorides.

45. Preparation of Methoxybutadine from Crotonaldehyde Acetalysis Products.

46. Dehydrogenation of ~~cyclolenol~~ cyclohexanol and its Homologues.

47. Hexamethyline amine from hydrogenation of adipic acid dinitrile.

48. Splitting Out of sulfur dioxide from aliphatic sulfuric acid chlorides to make alkyl chlorides.

49. Concerning aminophenyl Ureas and Amino Thioureas.

50. A New Method of Preparation of Aryl Mercaptans and aryl Thioglycolic acids.

51. Guanamine.

52. A New Method of Preparing 2.4-Diaminochinazolinen.

53 - Concerning a New Thiazol Derivative.

54 Concerning Oxysulfone II.

55. Work in the Field of Furfural.

56. Substitution of Aminodiphenyl ether II.

57. Di-and Tetrahydropyran (II)

58. Product of Ring Splitting of Tetrahydrofurans.

59. Improvement in chlor-methylation by Use of Formalin.

60. Substitution of Di-Amyl Carbonate.

61. Benzyl chloride and Alkyl-and Chlor-Substitution Products on Phenol.

62. Oxime as a Preservative.

63. Nitro- and Aminophenyl ureas.

64. Preparation of PentAchlor Phenol.

65. Preparation of Hexachlor Benzol and other Aromatic Perchlorates.

66. Chlorination Products of Toluic Acid.

67. Catalytic Oxidation with air in the liquid phase, V. Oxidation of Poly-Ethyl and other Alkyl Benzines.

68. Oxidation of Cyclohexane.

69. Oxidation of Polymethyl Benzenes.

70. Oxidation of Toluene and Chlortoluenes.

71. Oxidation of Ethyl Benzene to Acetophenone.

72. New N-Alkylanilines.

73. Separation of Isomeric Aldehydes with Phenylhydrazine-p-sulfonicacid.

74. Preparation of a Protective colloid from ~~Buchward~~ beechwood Sulfite Waste Liquor.

75. Preparation of Sebasic Acid.

76. Ketodicarboxcylic acid and Spiro-Dilactine.

77. Observations on the Oxidation of Oxyhydroquinone and Oxynaphthalene hydroquinone.

78. Production of chloracetylchloride, Dichloracetyl chloride, and Trichloracetyl chloride through photo-oxidation of Halogenated Ethylene.

79. Extraction of Phenolates from Sulfite Waste Liquor.

(D) - Hydrogenation.

80. Steel to withstand high pressure hydrogen.

81. Work on N-10 Steel for Pressure Vessels to hold Hydrogen.

82. Ketones from sump-phase hydrogenation of ~~borwn~~ brown coal.

83. Friedrich Uhde Brochure

100000005

Bag 3045

Target 30/4.02

HF Process - Research Summary Reports

1 Dec. 39 - 1 Feb 43

7.August 1942
3045 — 1
30/4.02

Ammoniakwerk Merseburg
Anlage Moosbierbaum

100000006

Kurzbericht HF Mb

Die HF-Anlage Moosbierbaum, die zum ersten Male am 15.Juli 1942 in ihrer gesamten Ausdehnung in Betrieb genommen wurde, hat die Aufgabe, aus Benzinen mit schlechter Oktanzahl Hochleistungskraftstoffe zu machen. Die Verbesserung der Qualitäten zeigt sich durch Gegenüberstellung einiger Daten.

	Ausgangsbenzin	Fertigbenzin
Spez.Gewicht	0,750	0,770 - 0,785
Anilinpunkt	ca. 45-50°	ca. 5°
Aromatengehalt	10-15 %	50 - 55 %
Oktanzahl	58-60	80

Das hierzu verwendete HF-Verfahren besteht in katalytischer Dehydrierung bzw. Zyklisierung von naphthenischen oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Es stammt aus Amerika und wird erstmalig in Mb ausgeführt; wurde in Leuna auf neuer Grundlage (bes. Hinsichtlich Kontakt) bearbeitet und mit neuen Konstruktionselementen versehen.

Die Arbeitsbedingungen sind:

Einsatz : Straight-run-Benzin, dessen Qualität beeinflußt die Arbeitsbedingungen bzw. Ausbeuten

Druck : 15 at Gas/Öl = 650 : 1

Temperatur : 500-530° ansteigend über Öfen während 1 Periode, Reaktion endotherm

Belastung : bis 0,5 kg/l Kontakt, unbeheizte Schachtöfen

Kontakt : MoO_3 auf Al_2O_3, versch.Aktivität je nach Ofentemp. 2x3x7,5 m³

Perioden : Durch Parallelschalten von 2 Ofengruppen (Reaktion u.Regeneration) gekuppelt 10 Std./10 Std. Umschalten durch automatisch gesteuerte Sera-K-Schieber

Die Arbeitsweise der Anlage ist gekennzeichnet durch das Fließschema (s.bes.Blatt). In der Ofenanlage wird nach A.P. gefahren bzw. nach Kreislaufgasdichte. Sobald durch Koksabscheidung auf Kontakt A.P. schlecht wird, Umschaltung auf Regeneration, d.h. Abbrennen des Kokses mit Luft (s.o. Perioden).

Anlage-Leistung

Voraussetzung	22 m³ Kontakt, Belastung 0,5 kg/l
Einspritzung	11 to/h Einsatz Rohbi 12,2 to/h
Ausbeute HF-Fraktion	7,7-8,2 to/h (70-75 % bez.auf Einspr.)
Ausbeute an HF-Bi	8,9-9,4 to/h (73-77 % bez.auf Rohbi)
Planung	80 000 jato Rohbi — 59 000 jato HF-Bi
Anfall C_3 C_4	6 900 " (davon zunächst 3 000 jato gewinnbar)
Sonstige Gase	10 000 " (ca. 4000 C_2)
Rückstand	2 900 "
Koks	1 100 "

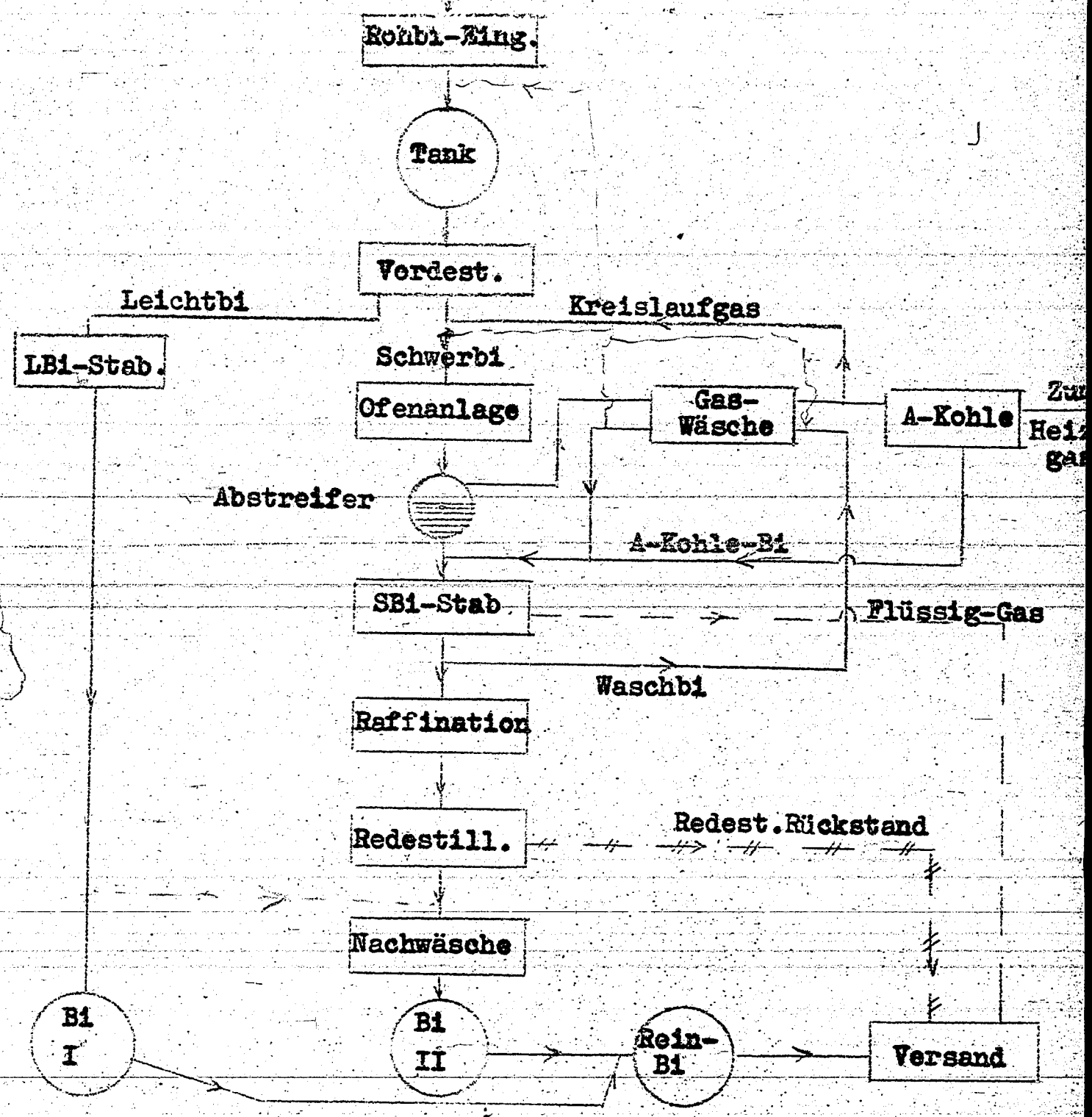
HF II unterscheidet sich von HF I durch Ofenkonstruktion. Es ist ein beheizter Röhrenofen vorgesehen. Durch völlige Parallelaufstellung zweier Ofensysteme sind diese weitgehend unabhängig. Außerdem ist der Einbau sogen. Heißschieber vermieden.

Anlageleistung

Voraussetzung	11 m^3 Kontakt, Belastung 0,6 kg/l Gas/Öl = 1000 : 1
Einspritzung	6,6 to/h Einsatz Rohbi 7,35 to/h
Ausbeute HF-Frakt.	4,95 to/h (75 % bez. auf Einspr.)
Ausbeute HF-Benzin	5,7 to/h (78 % bez. auf Rohbi)
Planung	50 000 jato Rohbi ⟶ 39 500 jato HF-Bi
Anfall C_3 C_4	4 200 "
	davon zunächst gewinnbar 2 300 to)
Sonstige Gase	4 100 " (1900 C_2)
Rückstand	1 700 "
Koks	500 "

Fließschema HF I

100000008



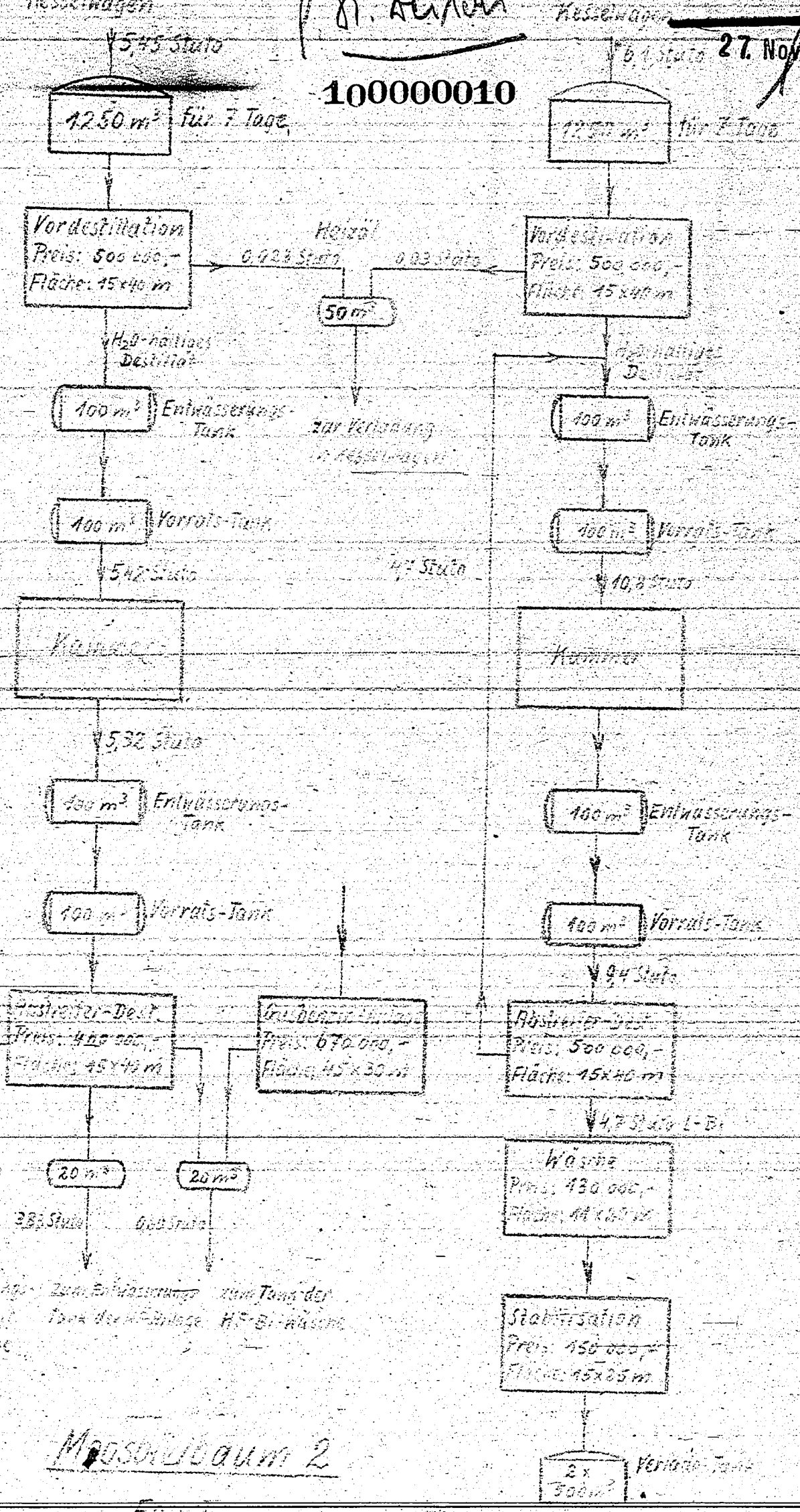
Vergleich der HF I-, HF II- und DHD-Anlagen

	HF I	HF II	DHD
Druck at	15	15 - 30	50 - 25
Temperatur	500 - 530°	500 - 530°	500 - 530°
Belastung kg/l	0,5	0,6	0,3 - 0,4
Leistung (ohne Reg.) kg/l	0,35 - 0,4	0,45 - 0,5	0,2 - 0,3
" (mit Reg.) kg/l	0,2	0,3 - 0,4	0,16 - 0,25
Kontakt	MoO_3 auf Al_2O_3	dgl.	dgl.
Eingesetztes Produkt	Gemischtbasische Erdölbenzine	Gemischtbasische Erdölbenzine (evtl. paraff.)	Zuerst Hydr.Prod.d.Stein-K.u.Br.K., später Erdöl
Ausbeuten an HF-Benzin (50 Vol-% Aromaten)	75 - 80 %	79 - 84 %	75 - 80 %
Perioden i.Std. (Reakt./Reg.)	10/10	15/9 - 15/6	130-150 60-100/20
	Unbeheizter Ofen mit Haupt- u.Zwischenvorh.	Beheizter Ofen	Unbeheizter Ofen mit Haupt- u.Zwischenvorh.
	2x3 Öfen je 7,5 m^3 Kontaktvolumen	2 Öfen mit 18 Bündeln je 12 Rohre = 216 Rohre zus. 11 m^3	2x (5 DHD-Öfen + 1 Raff.Ofen)
	Kein Raffinationsofen	Kein Raffinationsofen	1 Raffinationsofen
	Hochwert.leg.Material im Vorheizer	desgl. im Röhrenofen	desgl. nur in Vorheizern
	Reg.Seite ohne Vorheizer		
	Automatische Schaltung	Automatische Schaltung	Keine automat.Schaltung
	2 Ofengruppen in Reakt. u.Regeneration gekuppelt	Jede Ofengruppe unabhängig von der anderen	Jede Ofengruppe unabhängig von der anderen
	Maschinen für Reaktion und Regeneration getrennt		desgl. gemeinsam

D. Anlage

27. Nov. 1942

100000010

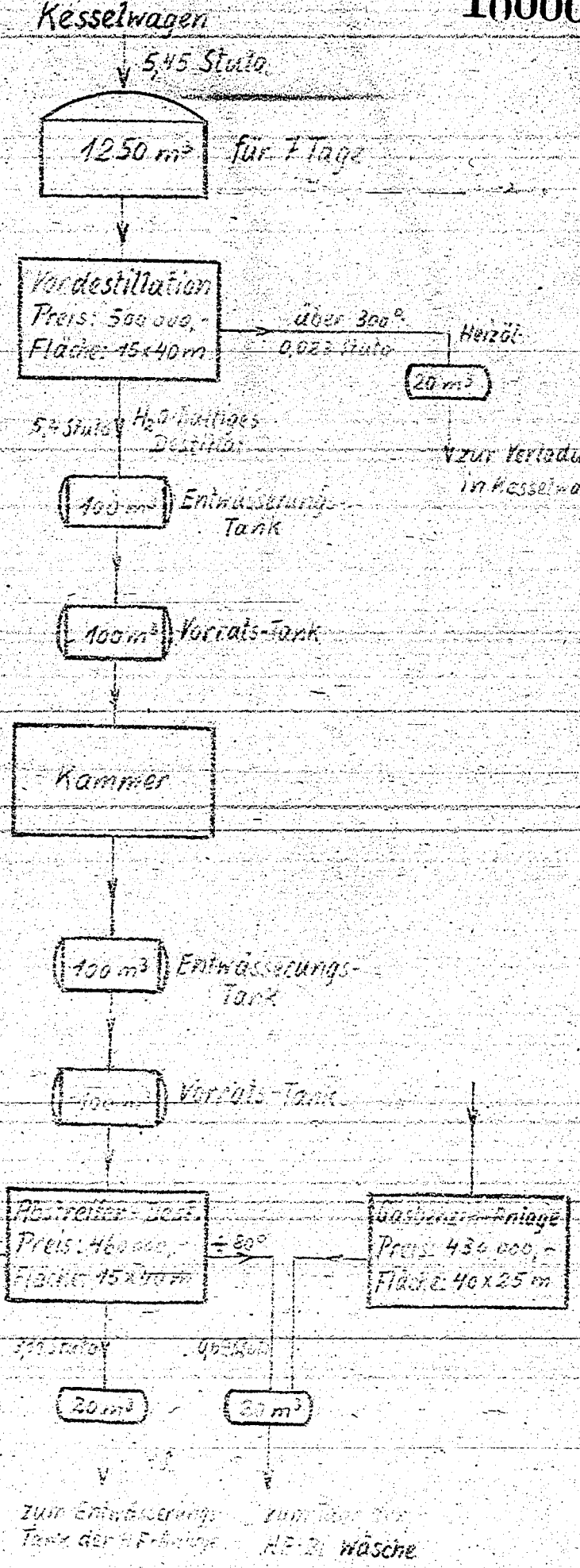


Massstab 2

Teil 2

Nr. 629

100000011

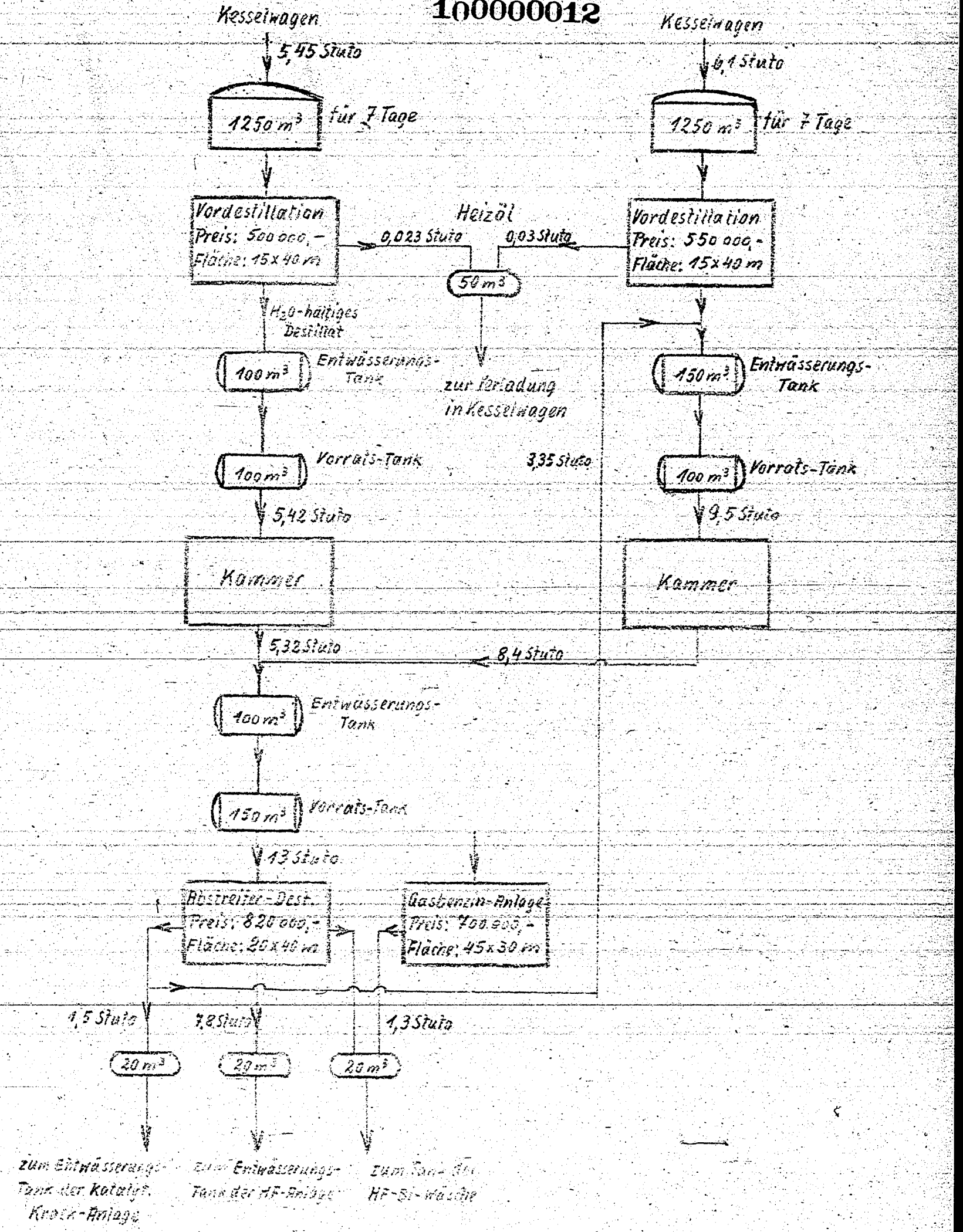


Moosbierbaum 2

27.11.42

Nr. 682

100000012



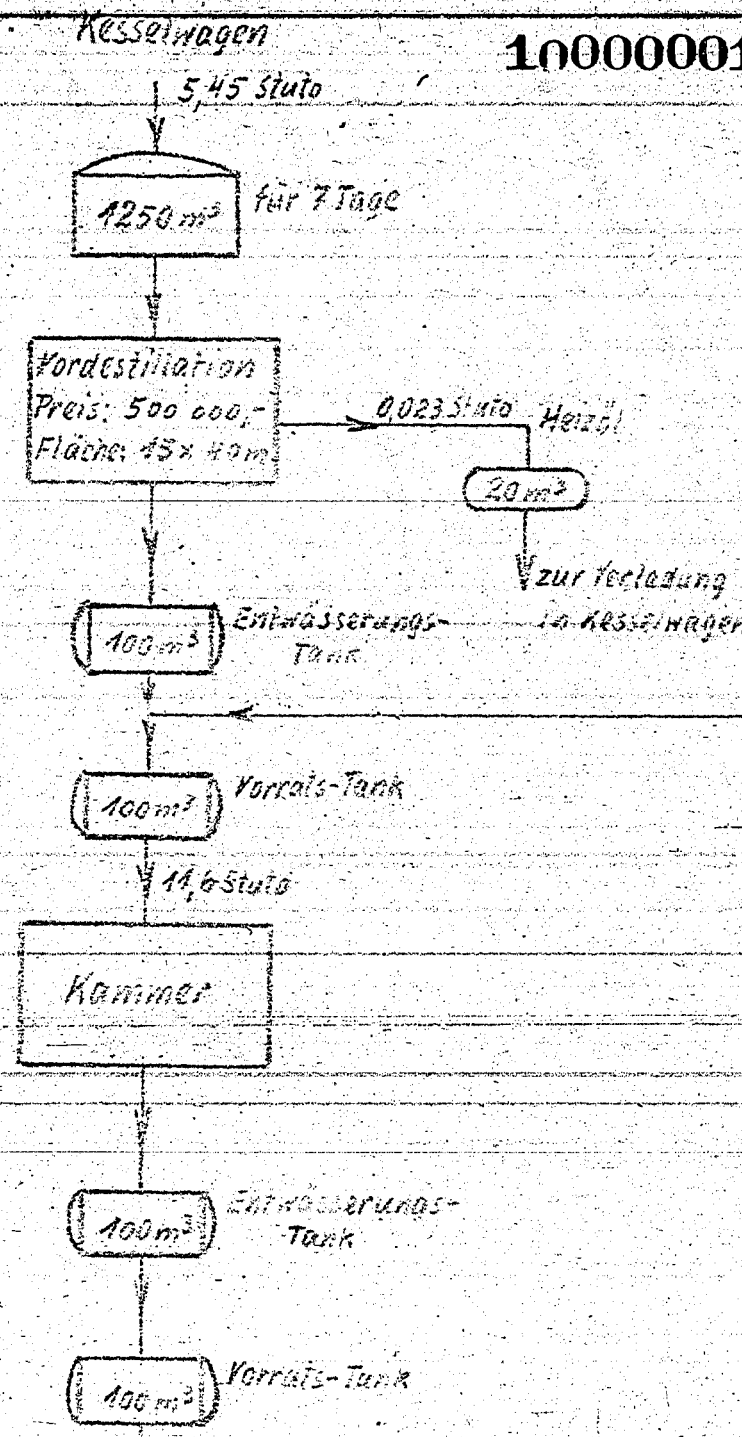
Moosbierbaum 2

Foto III

27.11.82 [illegible]

Nr. 690

100000013



Moosbrunn 2

Entwurf

27.11.42. Kraußl

Nr. 691

28 Aug. 1941

30/4.02

200000014

Versuchslaboratorium
B. 136 b

Schünck
Kuppinger
Schick
Ober
Döllein
Hähnel
Kimmerle
Deiters
Nottes

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluß.

Dr. Welz

Über die Verwendbarkeit von 5058er Totalbenzin aus der Braunkohlehydrierung als Rohstoff für das HF-Verfahren

21. August 1941

Im Rahmen der Rohproduktstudien für das im Versuchslaboratorium bearbeitete HF-Verfahren sollte außer dem Vorhydrierbenzin des Braunkohle-Druckhydrier-Prozesses auch ein Benzin der Prüfung unterzogen werden, wie es durch Totalbenzinierung von Sumpfphase-Mittelöl über Kontakt 5058 erhalten wird.

Mit der Hydrierung wurde daher eine diesbezügliche Vereinbarung getroffen und die Belieferung mit Material gesichert.

Einige Kubikmeter Produkt wurden von der Hydrierung zur Verfügung gestellt. Dieses war durch folgende analytische Daten gekennzeichnet:

d_{20}	0,739	Olefine	-
A.P.	56,8°	Aromaten	2,0 Vol.-%
Dampfdruck	0,310 at	Naphthene	58,0 "
Bromzahl		Paraffine	40,0 "
Oktanzahl (IGMM)	57		
mit 0,09 Pb	79,5		

Engleranalyse	57°	80°	100°	120°	140°	160°	165°	R.
		5,0	27,0	53,0	76,5	93,0	98,8	1,5 %

Vor der HF-Behandlung wurde das Benzin in zwei Fraktionen geschnitten, eine Leichtfraktion bis 80° und eine Schwerbenzinfraktion über 80°. Die analytischen Daten dieser beiden Fraktionen sind folgende:

1. Leichtbenzin bis 80° (22,6 Gew.-% vom Gesamtbenzin)

d_{20}	0,674	Oktanzahl (IGMM)	74,0
Glasschale	0,8 mg/100 ccm	mit 0,09 Pb	92,0

Engler - analyse	36°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	72°	R.
		4,0	12,5	30,2	49,2	69,0	87,5	98,5	1,0 %

2. Schwerbenzin über 80° (77,4 Gew.-% vom Gesamtbenzin)

d_{20}	0,756	Olefine	-
A.P.	56,2	Aromaten	0,5 Vol.-%
Bromzahl	0,4	Naphthene	65,5 "
Oktanzahl (IGMM)	51,0	Paraffine	34,0 "
mit 0,09 Pb	75,0		

Das Schwerbenzin wurde in einem elektrisch beheizten 4-Liter-Ofen bei verschiedenen Drücken der HF-Behandlung unterworfen. Eine Übersicht über die in diesen Versuchen zur Verwendung kommenden Bedingungen und die dabei erzielbaren Ergebnisse gibt die umstehende Tabelle.

200000016

Druck at	Reaktionszeit h	Temp. mV	Belastg. v/v/h kg/l/h		Ausbeute in Gew.-% stab. Anfall (Dampfdruck 0,4)	Bi. bis 165°	Dest. rückstand	Koks	Eigenschaften d_{20}	S.P.	Arom. Vol-%	Bromzahl	Glasschale	Oktanzahl	Oktanzahl + 0,09 Pb
15	16-18	25-26,5	0,6 0,45	HF-Fraktion HF-Benzin	80,4	75,6 81,1	4,8	0,53	0,792 0,757	7,6 +14,1	59,0 42,0	2,8 2,7	3,1 2,4	79,0 76,0	89,0 89,0
15	11-13	25-26,5	0,75 0,57	HF-Fraktion HF-Benzin	80,7	75,1 80,6	5,6	0,34	0,794 0,758	-10,8 + 9,0	62,0 45,0	3,6	1,1	79,5	87,5
30	20-25	25-27,0	0,72 0,54	HF-Fraktion HF-Benzin	75,5	72,1 78,2	3,4	0,22	0,788 0,760	- 8,5 +13,0	59,1 42,0	2,7	2,1	78,0 77,5	89,5 89,5
30	25-30	25-27,0	0,97 0,73	HF-Fraktion HF-Benzin	66,8	64,9 72,6	1,9	0,12	0,790 0,756	- 8,6 +13,6	60,2 43,0	1,4 1,2	1,1 1,5	79,5 77,0	89,0 89,5

Im Vergleich zum Vorhydrierungsbenzin zeigt das Totalbenzin ein wesentlich ungünstigeres Verhalten, obwohl es ebenfalls über einen verhältnismäßig hohen Naphthengehalt verfügt. Das zeigt sich vor allen Dingen in einer niedrigeren HF-Fraktions-Ausbeute (um ca. 6 bis 7 % bei 15 atü und bei gleichem Aromatengehalt niedriger als beim Vorhydrierungsbenzin) und in einer starken Abhängigkeit der Benzinausbeute vom beim Prozeß angewendeten Druck. Als günstigster Druck ist ein solcher von 15 atü anzusprechen, denn schon eine Steigerung auf 30 atü bringt eine Ausbeuteverminderung von ca. 2% mit sich. Seinem ganzen Verhalten nach entspricht also das Totalbenzin mehr einem gemischtbasischen straight run-Benzin. Nachteilig macht sich außerdem noch der hohe Leichtbenzingehalt des Totalbenzins bemerkbar.

Da die Schwerbenzinfraktion gegen eine scharfe Fahrweise sehr empfindlich ist, wäre der für die Erzeugung eines HF-Benzins mit 50% Aromaten erforderliche Aromatengehalt von 66 bis 68% in der HF-Fraktion mit einer ziemlichen Verschlechterung der Ausbeute verbunden.

Es empfiehlt sich daher, das Totalbenzin bei 70° abzuschneiden und die Schwerbenzinfraktion 70 bis 165° im HF-Prozeß milde, d. h. auf 61 bis 62 Vol.-% Aromaten zu behandeln. Auf diese Weise könnte bei 15 atü eine Ausbeute von 77,5 bis 78,0 %, bei 30 atü eine solche von 74,5 bis 75 % an HF-Benzin mit 50% Aromaten erzielt werden.

Als wichtigste Qualitätsfrage für ein Hochleistungsbenzin wurde die Überladbarkeitskurve eines HF-Benzins aus Totalbenzin (siehe Kurvenblatt I) bestimmt und vergleichsweise einer solchen aus Vorhydrierungsbenzin (siehe Kurvenblatt II) mit ähnlichem Aromatengehalt gegenübergestellt.

Die HF-Fraktionen für diese Überladbarkeitsprüfungen wurden bei beiden Ausgangsbenzinen bei 30 atü aus den Fraktionen 80 bis 165° hergestellt. Der Aromatengehalt der HF-Fraktionen war annähernd gleich und betrug beim Totalbenzin 59 Vol.-% und beim Vorhydrierungsbenzin 61,5 Vol.-%. Da aber zur Herstellung der HF-Benzine aus den HF-Fraktionen wegen des ungleichen Siedeverlaufes der Ausgangsprodukte und der verschieden hohen Ausbeuten beim HF-Prozeß, verschiedene Mengen an Leichtbenzin zugemischt werden müssen, ist der Aromatengehalt der HF-Benzine aus den oben angegebenen Produkten leider zu verschieden, um beide Überladbarkeitskurven miteinander vergleichen zu können. Es wurden deshalb die beiden HF-Fraktionen mit VT 702 im Gewichtsverhältnis 3 : 1 gemischt, wodurch Benzine mit niedrigem, praktisch gleichen Aromatengehalt entstanden, deren Überladbarkeit auch im Luftmangelgebiet gut bestimmt werden konnte.

Ein Vergleich der Kurven zeigt, daß die Überladbarkeit der HF-Benzine (gleichem Aromatengehalt vorausgesetzt) aus Totalbenzin besser ist als von HF-Benzinen aus Vorhydrierungsbenzin. Allerdings ist die Verbesserung in der Überladbarkeit nicht so bedeutend, daß dadurch die schlechtere Ausbeute gegenüber dem Vorhydrierungsbenzin wettgemacht werden könnte.

Es ist also auch bei Herstellung von HF-Benzinen mit gleicher Überladbarkeitskurve aus beiden Produkten eine um 5-6% niedrigere Ausbeute beim Totalbenzin zu erwarten.

+) Die Überladbarkeit wurde von Herrn D.I. Scholz, Treibstoffprüfstand Ke 75, ermittelt.

Zusammenfassung

Das 5058er Totalbenzin verhält sich bei der HF-Behandlung ungefähr wie ein gemischtbasisches straight run-Benzin und läßt sich deshalb bei niedrigem Druck (15 atü) am besten verarbeiten. Bei der Herstellung eines HF-Benzins mit 50% Aromaten kann eine Ausbeute von 77-78% erreicht werden, die also um 6 bis 7% niedriger liegt als bei dem mehr naphthenischen Vorhydrierungsbenzin. Diese wesentlich schlechtere Ausbeute wird etwas gemildert durch die bessere Überladbarkeit dieses HF-Benzins gegenüber solchem aus Vorhydrierungsbenzin.

Helz

Verteiler

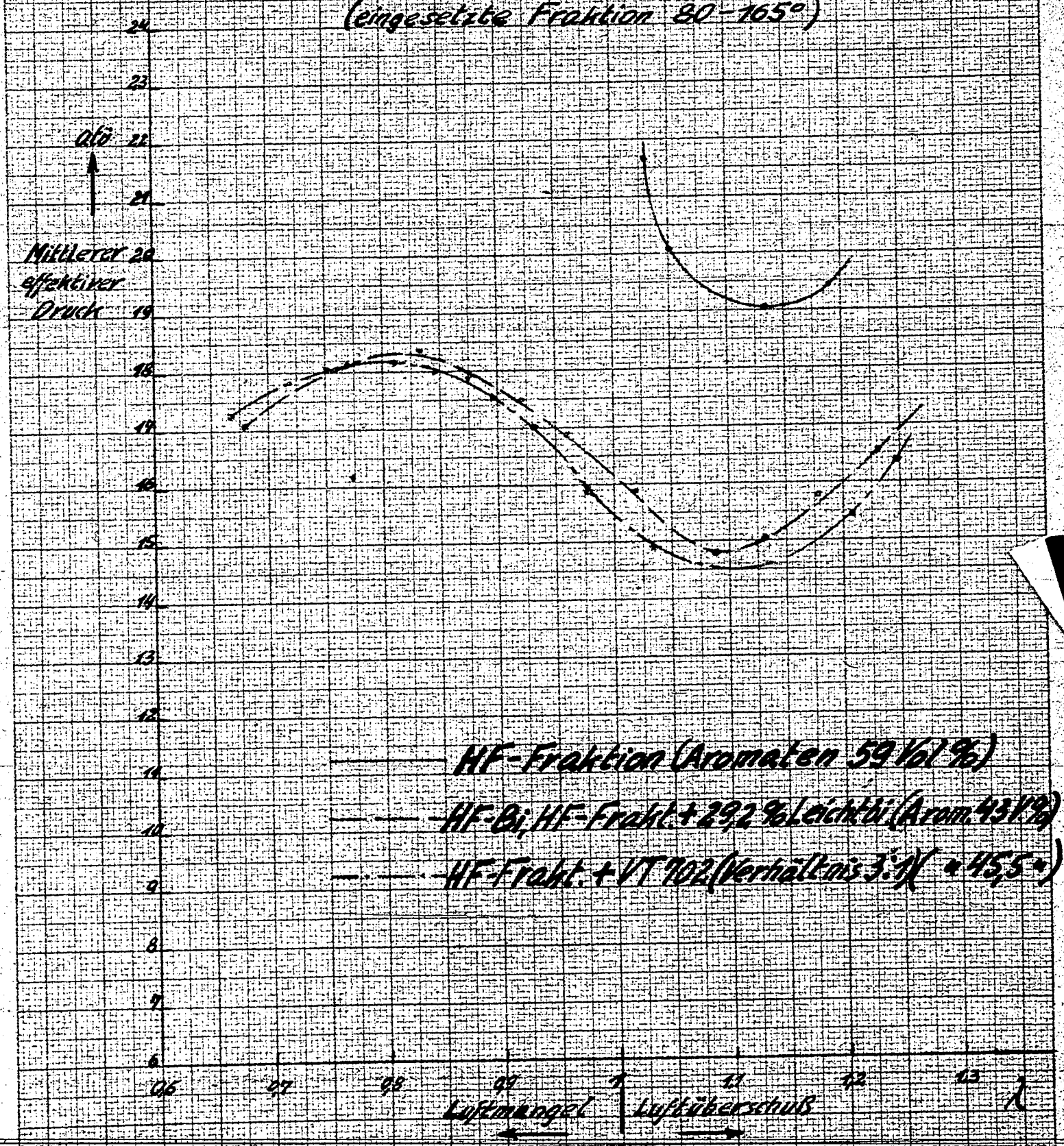
Herren Dir.Dr.von Staden/Dir.Dr.Strombeck
Herrn Dir. Dr. Schunck
Versuchslaboratorium 2 x

200000019

Klopfgrenzkurven nach dem O.K.L.-Verfahren, vereinfachte Bedingungen, B.K.M. 132 N, 1500 Umdr., Zündung 30° konst., Ladeluft temp. 80°

Totalbenzin über Kontakt 5058

(eingesetzte Fraktion 80–165°)



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Kurvenblatt I

O/112411

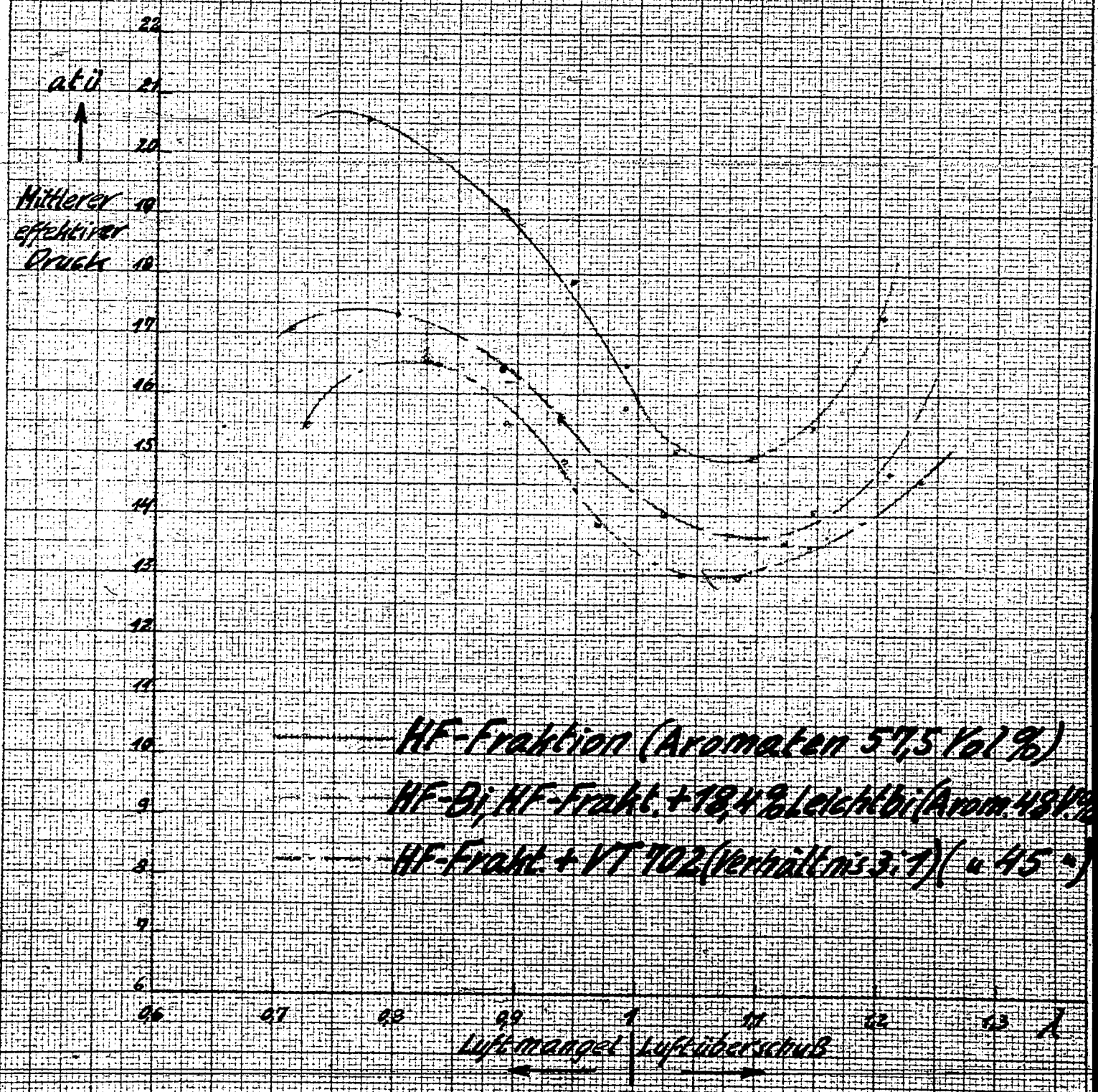
388 A4 (210×297 mm)

200000020

Klopfgrenzkurven nach dem V.D.L. Überladeverfahren, vereinfachte Bedingungen. B.M.W. 132 N, 1500 Umdr., Zündung 30° konst. Ladeluftemperatur 80°

Vorhydrierungsbenzin

(eingesetzte Fraktion 80–165°)



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

Kurvenblatt II

O/1124/2

200000021

D

Ver.-Bericht Welz: (21. Aug. 41.)

Verwendbarkeit von 505 t-Tabellenöl d. Bitz-Hy für H.F. (früher auf ~61 Vol % Arom. i. d. HF-Fkt)

Ungünstigeres Verhalten als Vorhy-Bi trotz gutem Naphthengehalt. (Verhalten entspricht Tabellöl aus gemischtbas. straight-run)

Niedrigere Ausbeute (ca 6-7 %)

Starke Druckabhängigkeit.

Am günstigsten 15 Atm. (bei 30 atm 2 % Verlust)

Hoher L-Bi-Gehalt (22.6 gew %)

Gegen scharfen Faktor sehr empfindlich: 67 % Arom. i. d. H.F.-Fkt. (entspr. 50 % i. H.F.-Bi) = schlechte Ausbeute!

Vorschlag: Schnitt bei 70°

= Fkt. 70-165° auf 62 Vol % Arom.

Engere Ausbeute bei 15 Atm.

für 50 % Arom! = 78 % (statt bei 60° u. 45 Arom & 0.6 %)

Überlastbarkeit (Vergleich zu Vorhy.)

besser als Vorhy, aber so wenig, daß dadurch verschlechterte Ausbeute nicht wettgemacht wird.

(Ausb. um 5-6 % niedriger!)

3045 –

300000022

30/4.02

Progress reports on

HF Experimental Work.

Verwendung außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen!

Aufgabe : 023 C

300000023

Aufgabe : HF-Versuche

Bearbeiter: Welz, Barkow, Pehan

Stand am 1.Februar 1943

Schunck
Becker
Mu
Herzfeld
Schuberth
Richler
Gerlach
Orth
Weise

Versuche in Me 499

Bei den Versuchen mit dem hinter dem Röhrenofen nachgeschalteten Schachtofen war eine möglichst starke Temperaturverzerrung, d.h. niedrige Eingangs- und hohe Austrittstemperaturen des Reaktionsproduktes angestrebt worden. Dies bereitete keine Schwierigkeiten (der Röhrenofen war mit 100 ltr. Kontakt gefüllt), die erreichten Temp-Differenzen zwischen Eingang und Ausgang betrugen bis zu 65°.

Als die Versuche mit ansteigenden Temp. aufgenommen wurden, war der Ofen mit 125 ltr. Kontakt beschickt und der größte erreichte Temp.-Unterschied betrug damals 40°. Mit der gleichen 125 ltr.-Füllung waren früher die Versuche mit gleichmäßiger Temp. gefahren worden.

Mit der 100 ltr.-Füllung gelang es nun nicht mehr, die Temp. zwischen Eingang und Ausgang wie früher völlig auszugleichen. Diese Feststellung deutete darauf hin, daß der Temperaturverlauf in einer solchen gasbeheizten Ofenanlage bei einem stark endothermen Prozeß auch von der Kontaktfüllung abhängig ist.

Um die Temperatur der gasbeheizten Rohre selbst festzu tellen, wurden die Rohre mit Außenelementen versehen. Die höchsten Temperaturen von 550-560° wurden am Ofeneingang gemessen. Die Differenz zwischen den in entsprechend gleicher Höhe befindlichen Innen- und Außenelemente betrug dort 30-50°, während sie am Ausgang höchstens 30° erreichte. Die Außentemperaturen liegen am Ofeneingang höher als am Ausgang, also gerade umgekehrt als im Kontakt. Beim Fahren eines naphthenischen Produktes mit gleichmäßiger Temperaturverteilung und unter den bei diesem Produkt möglichen hohen Belastungen wurden am Eingang außen sogar 575° erreicht.

Auf Grund dieser Messungen ist die Haltbarkeit des für den Röhrenofen Mob II vorgesehenen Materials erneut zu überprüfen.

Kontaktausprüfung (Röhrenofen Me 499)

Am 22.12.42 wurde ein von der Kontaktfabrik gelieferter Kugelkontakt 6177 in den Röhrenofen eingebaut. Mit dem neuen Kontakt wurden die gleichen Ergebnisse, bezüglich Ausbeute und Produktverteilung erzielt wie mit dem 5931 P Kontakt. Zu der Qualität des erhaltenen HF-Benzin ist zu bemerken, daß die Bromzahl etwas höher bei 7-9 lagen, doch war die Glasschale noch unter 10 mg.

Produktstudien in Me 499

Die vorgesehene Erhöhung des S.E. von Hochleistungsbi von 165° auf 185° veranlaßte uns dazu, Versuche mit Bi von verschiedenen S.E. zu machen. Es stand uns zu diesem Zweck für den Röhrenofen nur VA. Leuna zur Verfügung. Die Einsatzprodukte wurden immer auf dem gleichen S.E. wie das fertige HF-Bi gehalten. Die Versuche zeigten, daß sich die HF-Fraktionsausbeute bei einem S.E. von 175 und 180° von der mit einem S.E. 165° nicht wesentlich unterscheiden. Hingegen tritt bei S.E. 200° eine wesentliche Verschlechterung von 4 % ein, durch entsprechend höheren Rückstand, was man wohl damit erklären kann, daß das im Frischprodukt bis 200° eingesetzte Dekalin von Siedepunkt 188° nach der Dehydrierung Naphthalin von Siedepunkt 218° bildet, das in dem Rückstand bleibt.

Aufgabe: 626

300000024

Versuche in Me 287

Kontaktausprüfung

Die von der Kontaktfabrik gelieferten 5931 Kontakte (aktivster Betriebskont.,Reservelieferung) wiesen in ihrer Aktivität immer noch einen erheblichen Ausfall auf.

In der Kontaktabteilung wurde festgestellt, daß man zur Fällung der AT statt HNO_3 auch $(NH_4)NO_3$ verwenden konnte, um zu einem aktiven HF-Kontakt zu gelangen. Versuche mit anderen Ammonsalzen ergaben zum größten Teil inaktive Kontakte. Ein Kugelkontakt, der z.T. aus AT und RT bestand und durch Verkneten mit MoO_3 hergestellt war, fiel besonders durch seine große Festigkeit auf; die Aktivität war genügend. Der Vergleich zwischen Pillen, Kugeln und Würfeln konnte noch nicht gemacht werden, da die zwar in verschiedenen Formen gelieferten Kontakte in der Herstellung des jeweils angewandten Al_2O_3 nicht einheitlich waren.

Versuche in Me 333a

Produktstudien

Im Ka 2 Ofen 1 wurde das Verhalten gemischtbasischer Bi mit höherem Siedeendpunkt geprüft. Zu einem Ru XV wurden entsprechende Mengen einer von 80 bis 165°, 175 und 185° siedenden Schwerbi-Fraktion aus rumänischem Mittelöl hinzugesetzt. Die Versuche zeigten, daß man durch die Erhöhung des SE. nur eine geringe Veränderung der HF-Fraktion erhält. Bei gleichzeitiger Erhöhung des Dampfdruckes auf 0,5 hatten wir eine um 1,5-2,5 % bessere HF-Bi-Ausbeute, jedoch ist zu bemerken, daß die Fehlergrenze der Anlage bei ± 1,0 % liegt.

Ein von der Brabag Magdeburg gelieferter Vorhydrierungsabstreifer wurde ebenfalls nach HF-Fahrweise über den 5931 P Kontakt mit gestaffelten Temperaturen gefahren. Bei bedeutend kürzeren Reaktionsperioden und höheren Endtemp. waren die Ausbeuten wesentlich um fast 10 % in der HF-Fraktion schlechter als beim VA-Leuna. Das Verhalten und die chem. Zusammensetzung (1,0 % Olefine, 25 % Aromaten, 34 % Naphthene und 40 % Paraffine) entsprach einem gemischtbasischen Bi.

Da das HF-Problem als weitgehend abgeschlossen betrachtet werden kann, wurde der Röhrenofen in Me 499 abgestellt und die Kilooöfen in der Anlage in Me 333a so weit als notwendig umgestellt, um Versuche zur Entmethylierung von Vitol auszuführen.

300000025

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

3045
30|402

Aufgabe : 625 Bi.

Aufgabe : HP-Versuche

Bearbeiter : Barkow, Welz, Metz

Stand am 1. Oktober 1942

Da beim HP-Prozeß die Reaktion über den ersten Teil des Kontaktes (ungefähr über die ersten zwei Drittel) stark, im letzten Teil (ca letztes Drittel) schwach endotherm ist, lag der Gedanke nahe, die ersten 2/3 des Kontaktes in einem geheizten Röhrenofen, den Rest jedoch in einen unbeheizten Schachtofen einzubauen. Zu diesem Zweck wurde dem mit 100 l Kontakt (931) gefüllten Röhrenofen ein Schachtofen, beschickt mit 50 l desselben Kontaktes, nachgeschaltet. Die Weis wurde auf die gesamte Menge Kontakt berechnet. Die Temperatur im Röhrenofen war, wie bei den vorhergehenden Versuchen, am Ofeneingang ungefähr 2 mV tiefer als am Ofenausgang.

Die ersten Versuche wurden bei einer Belastung von 0,5 kg/v/h und Benzin aus Vorhydrierungsabstreifer durchgeführt. Die Ofeneingangstemperatur des Schachtofens wurde gleich der Röhrenofenausgangstemperatur gewählt. Dabei zeigt sich, daß bei einer Reaktionsdauer von 40 Stunden der Röhrenofen fast die gesamte Aromatenneubildung leistet. Liegt die Temperatur des Schachtofens jedoch 1 - 2 mV höher als die Röhrenofenausgangstemperatur, so werden 5 - 10 % Aromaten im Schachtofen neu gebildet, andererseits jedoch auch die HP-Fraktionsausbeute um ca 2 % herabgesetzt. Außerdem ist bei einer Temperaturdifferenz von 2 mV zwischen beiden Öfen die Koksbildung im Röhrenofen sehr gering, so daß nach einer Reaktionszeit von 40 Stunden nur der Schachtofen regeneriert werden muß, während der Röhrenofen weitere 40 Stunden in Verbindung mit dem regenerierten Schachtofen in Reaktion bleiben kann.

Großtechnisch würde jedoch die höhere Temperatur im Schachtofen einen entsprechenden Zwischenvorheizer benötigen. Es wurde daher versucht, durch Änderung der Reaktionsbedingungen und Temperatur, ohne Temperaturerhöhung zwischen Röhren- und Schachtofen auszukommen.

Es wurde wieder Benzin aus Vorhydrierungsabstreifer diesmal jedoch mit einer Belastung von 1,0 kg/v/h gefahren. Dabei zeigte sich wieder, daß der Röhrenofen fast die gesamten Aromaten bildet.

Bei allen bisherigen Versuchen mit Vorhydrierungsbenzin wurde immer bereits im Röhrenofen ein verhältnismäßig hoher Aromatengehalt (ca 58 Vol%) erzeugt. Es wäre deshalb noch nachzuprüfen, ob bei einem niedrigeren Aromatengehalt (z.B. 50 Vol%) hinter dem Röhrenofen und bei starkem Temperaturanstieg im Röhrenofen und damit wahrscheinlich besserer Verteilung der Gesamtreaktion über die beiden Öfen nicht auch ohne Zwischenaufheizung im Schachtofen eine stärkere Aromatenneubildung erzielt werden kann.

Bedeutend erfolgversprechender waren die ersten Versuche mit einem straight run Benzin (Ru BV). Wie sich aus den nachstehend aufgeführten Werten für den A.P. und Aromatengehalt des stabilisierten

Anfalls hinter dem Röhrenofen und Schachtofen ergibt, ist die Leistung des Schachtofens bei diesem Benzin auch ohne Zwischenaufheizung größer als bei dem vorher beschriebenen naphtheni-schen Vorhydrierungsbenzin.

	hinter dem Röhrenofen		hinter dem Schachtofen	
	A.P.	Aromaten(Vol%)	A.P.	Aromaten (Vol%)
Versuch 318	+5,5°	49,5	-12,1°	59
" 333	-0,3°	52	-12,5°	60
" 332	-5,3°	54	-16,8°	62,5

Letzteres ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei paraffinischen und gemischtbasischen Benzinen die Wärmetönung im letzten Kontaktdrittel kaum noch, bei naphthenischen Benzinen dagegen noch merklich endotherm ist.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Versuche in Me 287

Die in den letzten Monaten aufgetretene unregelmäßige Aktivität der Kontakte scheint weitgehend geklärt zu sein. Sie kann hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, daß die Kontakte durch Alkali geschädigt waren. Die Schädigung der Aktivität durch 0,5 % Alkali ist ganz eindeutig. In einer Reihe von Kontakten mit genau bekanntem Alkaligehalt soll dessen schädigender Einfluß quantitativ festgestellt werden. Die von der Kontaktabteilung in diesem Zusammenhang gelieferten Kontakte mit unter 0,1 % Alkali wiesen eine gute Aktivität auf, die Reaktionsperioden von 25 - 30 Stunden waren gut, wenn auch noch nicht der Stand des alten 5931 P Kontaktes mit 35 Stunden erreicht ist.

Die von der Kontaktfabrik gelieferten Kontakte 6376 hatten erst vereinzelt die verlangte Aktivität bei 470°.

Versuche in Me 333a

Dauerausprüfung des stückigen Kontaktes 5931.

Bis zum 30.9.42 befand sich der Kontakt 5832 Stunden auf Temperaturen zwischen 23 - 28 mV, davon entfallen 3119 Stunden auf reine HF-Reaktion.

Produktstudien

Das gemischtbasische Ru 15 wurde bei verschiedenen Drucken 15 und 30 at und gleichmäßiger und ungleichmäßiger Temperaturverteilung im Ofen über einen 5931 P Kontakt gefahren. Die beste HF-Fraktionsausbeute von 77,7 % wurde bei 15 at und gestaffelten Temperaturen, vom Eingang zum Ausgang des Ofens hin ansteigend, erreicht. Bei 30 at beträgt die Ausbeute bei gestaffelten Temperaturen nur 73,2 %. Es ist zu beachten, daß bei Vergleichen die Längen der Reaktionsperioden gleich sein müssen, denn es gelingt z.B. auch bei 30 at und einer um 25 % kürzeren Reaktionsperiode als bei den oben erwähnten Versuchen, dann eine HF-Fraktionsausbeute von 75,9 % zu erhalten.

Eine HF-Fraktion im Siedebereich des Toluols 100 - 115° wurde unter verschiedenen Bedingungen über einem 5931 P-Kontakt gefahren, um zu versuchen, den Aromatengehalt von 82 % zu erhöhen. Es konnte im Anfall (Ausbeute 92,6 %) ein Aromatengehalt von 93,3 % erreicht werden; die hieraus erhaltene Fraktion 100 - 115°, die dem Einspritzprodukt entsprach, hatte 97,8 % Aromaten + Olefine, Br.Z.: 0,3. Aus den Versuchen ist der Schluß zu ziehen, daß die nicht aromatischen Bestandteile des Einspritzproduktes praktisch keine Aromaten neu bilden.

Aufgabe : 626

300000028

Aufgabe : HF-Versuche

Bearbeiter: Barkow, Motz, Welz

Stand am 1. Juni 1942

Versuche in Me 499

Über den auf 3 - 7 m/m zerkleinerten, gepillten Kontakt 5931 wurden weitere Produktstudien durchgeführt. Es wurden bei den Benzinen Ru XII (paraffinbasisch), Ru XIV (gemischtbasisch) und Vorhydrierungsabstreifer bei niedrigeren Temperaturen (z.B. 60°) abgeschnittene Fraktion eingesetzt, um in dem HF-Benzin auf einen höheren Aromatengehalt zu kommen. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist liegen die HF-Fraktionsausbeuten und Reaktionstemperaturen infolge des höheren Gehaltes an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen ungünstiger als bei einer Einsatzfraktion von 70° bzw. 80 - 165°. Beim Vorhydrierungsbenzin wurden auch bei einer Fraktion 60 - 165° Versuche bis zu 66 % Aromaten in der HF-Fraktion gefahren wobei die Ausbeute gegenüber einer Fraktion 80 - 165° von 80,5 % auf 74,2 % sank. Die Asubeute an HF-Benzin sinkt, bei einer Steigerung des Aromatengehaltes um ca 10 %, beim VA um ca 3 %, beim Ru XIV um ca 5 %, beim Ru XII um ca 6 %.

Bei den bisherigen Versuchen wurde als Vorheizertemperatur die mittlere Ofentemperatur gewählt und während des Versuches getrachtet die Temperatur über den Ofen gleichmäßig zu halten. Bei den nun folgenden Versuchen wurde die Temperatur im Vorheizer um 1 - 2 mV tiefer als die Ofeneingangstemperatur gewählt und außerdem durch eine hohe Rauchgasmenge (750 - 800 m³) die Temperatur im Ofen möglichst auseinandergezogen (um 1 - 2 mV niedriger am Ofeneingang als am Ofenausgang). Dadurch konnte das Produkt sehr schonend behandelt und eine Ausbeutesteigerung an HF-Fraktion um ungefähr 3 % erzielt werden. (Tabelle 1 u. 2).

Wie sich jedoch das mild gefahrene Produkt bei der motorischen Ausprüfung (wahrscheinlich schlechtere Oktanzahl vom Restbenzin) verhält, besonders bei der Überladbarkeit, muß erst noch näher untersucht werden. Des weiteren ist zu beachten, daß der Ofenausgang am Ende der Reaktion auf höhere Temperaturen kommt als wenn die Temperatur über den Ofen gleichmäßig verteilt ist, da ja die Durchschnittstemperaturen bei beiden Fahrweisen gleich sind.

Nach dieser milden Fahrweise wurde ein neues ungarisches Benzin (U 4) auf 60 bezw. 70 % Aromaten in der HF-Fraktion gefahren. Dieses Benzin hatte zum Unterschied vom U 3 (Bericht vom 10.4.1942) sehr wenig Leichtbenzin und ergab daher infolge seines hohen Naphthengehaltes HF-Benzin-Ausbeuten wie Vorhydrierungsbenzin. Die Koksbildung war jedoch beim U 4 etwas höher und die Reaktionsperioden dementsprechend kürzer als beim VA.

Versuche in 287

Nachdem der Einfluß der Korngröße auf die Aktivität geklärt erscheint, wurde aus technischen Gründen dazu übergegangen, Kontakte in Form von Kugeln herzustellen.

Die von der Kontaktfabrik gelieferten Charger des Kugelkontaktes 6177 waren ganz allgemein schlecht, sie sprachen bestenfalls bei 480° im Kurzversuch an, im Dauerversuch waren die Reaktionsperioden um 30 - 50 % kürzer als bei einem guten 5931 P Kontakt.

300000029 Aufgabe: 626

Die vom Versuchslabor hergestellten Kontakte zeigten ebenfalls ein ungünstigeres Verhalten als sonst, was darauf zurückgeführt werden konnte, daß die Al_2O_3-Basis aller in der letzten Zeit gemachten Kontakte eine schlechte RT 5780 aus der Kontaktfabrik war.

Versuche in 333a

Die Untersuchung eines neuen ungarischen Bi U4 80 - 165° ergab günstige Ergebnisse. Bei 15 at, 0,75 v/v/h und einer Temperatur von 24,5 - 26,0 mV wurden Reaktionsperioden von 29 Stdn. erreicht. Die HF-Fraktionsausbeute betrug 83 %; bei 30 at und gleicher Belastung konnten 62 Stdn. gefahren werden, wobei immernoch 81,5 % HF-Bi erzielt wurden.

Ein KK-Bi 70 - 165° wurde erst über den 5931 Kontakt gefahren, doch waren die Reaktionsperioden von 6,5 - 7,5 Stdn. sehr kurz, bedingt durch eine starke Koksbildung. Daher wurde das KK-Bi erst bei 20 mV und 30 at im geraden Durchgang mit H_2 gefahren. Mit dem so vorbehandelten KK-Bi konnten bei 15 at und 0,75 v/v/h Reaktionsperioden von 20 Stdn. erreicht werden und die HF-Fraktionsausbeute betrug 80,9 % bezogen auf ursprüngliches KK-Bi.

Dauerausprüfung des stück. 5931

Am 20.5.42 wurde der st. 5931 ausgebaut, da der Ofen für Kontaktausprüfungen benötigt wurde. Bis dahin befand sich der Kontakt 3596 Stdn. auf Temp. zwischen 23,5 - 27,5 mV; 2219 Stdn. entfallen auf reine HF-Reaktion.

Kontaktausprüfung

Ein von der Kontaktfabrik gelieferter Kugel-Kontakt 6177 wurde im Ofen 2 Ka 2 eingebaut. Seine Aktivität war nicht so gut wie die des 5931 P Kontaktes; die Reaktionstemperatur lag um 0,5 mV höher, die Perioden waren um 20 - 30 % kürzer und die HF-Fraktionsausbeute war um 2 - 3 % schlechter.

Im Ofen I Ka 2 wurde untersucht, ob man durch Steigerung der Verweilzeit im gleichen Ofen vom Eingang zum Ausgang hin eine Verbesserung erzielen könnte. Diese Fahrweise wurde dadurch erreicht, daß man den Kontakt vom Ofenausgang zum Eingang hin zunehmend mit Porzellankörpern gleicher Größe verdünnte. Der Reaktionsverlauf wurde durch diese Anordnung nur ungünstig beeinflußt.

Im gleichen Ofen wurden weiterhin je 2 ltr. eines MoO_3 Kont. am Ofeneingang und darüber 2 ltr. eines CrO_3-Kont. eingebaut. Das Bi wurde so erst bei möglichst tiefer Temp. über den MoO_3 und anschließend bei nur 1 - 2 mV höherer Temperatur über den CrO_3 Kont. gefahren. Auch bei einer solchen Versuchsanordnung ergaben sich keine Vorteile, die erreichten Werte waren in jeder Beziehung ungünstig.

Untersuchung der Reaktionsbedingungen

In d. Ka5 Ost werden zur Zeit in einem 3-fach unterteilten Ofen Versuche gefahren, um festzustellen welchen Einfluß die Temperaturverteilung im Ofen auf die HF-Reaktion haben kann. Nach Abschluß der Versuche werden die Ergebnisse ausführlich berichtet. (Vergl. bereits Vers. in Me 499, S.1).

Tabelle 1

Produkt	Druck atü	Kreislaufgas m³/	Temperatur Vorheizer	Ofen	Belastung m/m/h	Dauer h	stabil. Anfall %	H.P.-Fraktion %	Koks	H_2 67,62	C_3C_4	d_{20}	R.P	Brom-zahl	Aromaten +Olefine	-100° siedend	H.P.-Br_2 %	Aromaten +Olefine %
Hu XII 60-165°	15	1000	-	26,5-28,8	0,70	15	75,5	73,0	0,50	13,51	10,51	0,792	-14,0	6,37	64,0	33,4	75,4	58,5
Hu XII 70-165°	15		-	25,3-28,0	0,68	22	80,9	78,2	0,24	10,38	8,5	0,790	-10,0	5,67	62,0	26,4	81,7	48,5
Hu XII 60-165°	15		24,5	26,0-28,4	0,67	15	79,7	76,5	0,58	15,03	4,72	0,790	-8,6	6,2	62,5	28,6	79,7	58,0
Hu XII 70-165°	15		25,0	26,5-29,0	0,68	14	77,7	74,1	0,89	15,59	5,84	0,800	-20	6,0	69,5	24,0	75,4	64,0
Hu XII 70-165°	15		24,8	25,8-27,7	0,83	15	84,8	80,8	0,36	12,25	2,25	0,792	-5,2	6,29	61,3	19,5	83,3	50,0
H.R.II 60-165°	30		-	25,6-28,1	0,81	51,5	83,5	81,4	0,13	10,61	5,79	0,791	-10,6	3,39	61,0	38,1	82,5	56,0
H.R.II 60-165°	30		-	26,2-28,0	0,67	25	75,8	74,2	0,35	16,15	7,61	0,795	-18,2	3,23	66,0	36,4	75,7	61,0
H.R.II 70-165°	30		-	24,5-26,8	0,81	41	85,32	82,33	0,12	6,27	8,29	0,792	-7,2	1,42	59,1	21,5	85,3	46,0

Tabelle 2

Produkt	Druck atü	Kreislaufgas m³/	Temperatur Vorheizer	Ofen	Belastung m/m/h	Dauer h	stabil. Anfall %	H.P.-Fraktion %	Koks	H_2 67,62	C_3C_4	d_{20}	R.P	Brom-zahl	Aromaten +Olefine	-100° siedend	H.P.-Br_2 %	Aromaten +Olefine %
Hu XII 70-165°	15	1000	24,0	26,0-28,7	0,83	13	83,6	81,1	0,23	10,69	4,2	0,787	-7,0	7,7	59,5	21,7	84,1	47,0
Hu XII 70-165°			-	25,2-28,0	0,80	17,5	80,1	77,0	0,31	11,76	7,70	0,792	-7,4	5,99	61,5	20,2	80,1	50,0
H.R. 70-165°	30		23,5	24,5-27,0	0,81	49	86,5	80,0	0,15	4,92	8,40	0,795	-8,8	2,87	61,2	23,0	86,0	48,0

Tabelle 3

Produkt	Druck atü	Kreislaufgas m³/	Temperatur Vorheizer	Ofen	Belastung m/m/h	Dauer h	stabil. Anfall %	H.P.-Fraktion %	Koks	H_2 67,62	C_3C_4	d_{20}	R.P	Brom-zahl	Aromaten +Olefine	-100° siedend	H.P.-Br_2 %	Aromaten +Olefine %
Z.H 70-165°	15	1000	23,5	25,0-27,0	0,79	22	88,9	86,0	0,22	8,53	3,30	0,796	-9,8	5,02	63,4	15,0		
Z.H 70-165°			24,0	25,5-28,0	0,77	19	84,0	81,4	0,35	11,24	4,98	0,802	-17,4	5,36	71,1	18,7		

Aufgabe : 626

Aufgabe : HF-Versuche 300000031

Bearbeiter: Barkow, Motz, Welz

3045-3
30/4.02
30/4.02

Stand am 1. April 1942

Versuche in 287

Der Einfluß der Korngröße auf die Aktivität des Kontaktes konnte jetzt auch bei stückigem Kontakt eindeutig bestätigt werden. Versuche mit verschiedener Korngröße beim Kontakt 5931 Charge Mbb (1. ursprüngliche Korngröße für Mbb 8 - 14 mm 2. Der gleiche Kontakt auf 5 - 8 mm zerschlagen) ergaben bei der kleineren Stückgröße eine Verlängerung der Reaktionsperiode um 50 - 100 %.

Außerdem wurden nochmals Zusätze zu Al_2O_3 - MoO_3 Kontakten wie z.B. Cr_2O_3, TiO_2, Tl_2O_3 u. SiO_2 ausprobiert. Es konnte jedoch in keinem Fall eine Verbesserung des HF-Kontaktes erreicht werden.

Versuche in Me 499

Über den Kontakt 5831 (9 mm Pillen auf 3 - 6 mm zerschlagen) wurden weitere Produktstudien durchgeführt. Infolge ungleichmäßiger Körnung arbeiteten die Rohre meistens nicht vollkommen gleichmäßig, was jedoch bei Anwendung einer Nachregeneration keine Rolle spielt.

Bei wiederholten Versuchen bestätigte sich, daß bei höherer Kreislaufgasmenge (1000 m³ gegen 500 m³ Gas/l Öl) die Koksbildung verringert wird. Dabei wurden sämtliche Versuche mit 1000 m³ Kreislaufgas/l Öl gefahren.

Eingesetzt wurden naphthenische (Ru VI. U 3) gemischtbasische (Ru XIII, Ru XIV) und paraffinbasische (Ru VIII, Ru XII) Benzine. Dabei ließen sich folgende Ergebnisse erzielen: (siehe Tabelle 1).

Bei naphthenbasischen Erdölbenzinen mit normalem Siedeverlauf (nicht mehr als 20 % bei 100° siedend) wie z.B. Ru VI. lassen sich bei 15 atü die gleichen Benzinausbeuten erzielen wie bei Vorhydrierungsbenzin. Dagegen sind bei den ersteren höhere Endtemperaturen erforderlich um die gleichen Reaktionsperiodenlängen zu erzielen. (21 h Reaktionsperiode bei einer Endtemperatur von 27,4 mV und 0,6 kg/v/h Belastung. Naphthenbasische Benzine mit hohem Leichtbenzingehalt wie z.B. U 3, das infolge seines ungünstigen Siedeverlaufes bei 70° abgeschnitten werden mußte, verhalten sich dagegen schon mehr wie gemischtbasische Benzine. Sie geben bei der HF-Behandlung ungefähr eine doppelt so hohe Koksbildung (0,37 %) erfordern infolgedessen auch bei 18 h Reaktionszeit und 0,5 kg/v/h Belastung eine Endtemperatur von 28 mV und liefern schließlich dadurch eine etwas geringere H-F-Fraktionsausbeute.

Die gemischtbasischen Benzine (Ru XIII u. Ru XIV) verhalten sich was Länge der Reaktionsperiode, Temperatur und Koksbildung anbetrifft ebenso günstig wie das zuletzt geschilderte U 3. Dagegen sinkt die HF-Fraktionsausbeute abermals um einige Prozent.

Am schlechtesten verhalten sich naturgemäß die paraffinbasischen Benzine. So konnte z.B. beim Ru XII. nur noch eine Belastung von 0,5 kg/v/h angewandt werden und beim Ru VIII. ließ sich nur noch eine Fraktionsausbeute (mit 60 Vol % Aromaten) von 75 % erzielen.

Bei der Gaszusammensetzung machen sich im H_2 und C_1,C_2-Gehalt keine starken Veränderungen mit der Qualität des Rohbenzins bemerkbar. Um so stärker Unterschiede zeigen sich dagegen in der C_3 C_4-Bildung. So erhöht sich z.B. (siehe Tabelle 1) die C_3 C_4-Bildung von 3 - 5 % bei naphthenbasischen auf 6 - 7 % bei gemischtbasischen und auf 8 - 9 %.bei paraffinbasischen Benzinen.

Gegenwärtig laufen Versuche mit verschiedenen Belastungen und verschiedener Temperaturverteilung über den Ofen.

Versuche in Me 333a

Dauerausprüfung der Kont. 5931 St

Der stückige Kontakt 5931 St (3 - 6 mm) wurde am 28.8.41 in der Ka.4 Of.4 eingebaut und befindet sich jetzt in Ka2 Of.2. Bis zum 10.9.41 befand sich der Kontakt 5931 St 3140 Stdn. auf Temperaturen zwischen 23,5 - 27,5 mV hiervon entfallen auf reine HF-Reaktion 1870 Stdn.

Ein Abklingen der Kontaktaktivität konnte bisher nicht festgestellt werden.

Kontaktausprüfungen

Der Zusatz von SiO_2 verleiht den Kontakten eine besonders große Festigkeit. Ein SiO_2-haltiger kugelförmiger Kontakt 3809/53/1 B.17 (90 % (95 % Al_2O_3 + 5 % SiO_2) + 10 % MoO_3) wurde im Ofen 1 Ka.2 untersucht. Die erhaltenen Reaktionsperioden von 26 Stdn für Vorhydrierungsbenzin V.A.II und 14 Stdn für ein gemischtbasisches rum. Benzin (Ru XIV) waren sehr kurz im Vergleich zu den mit dem 5931 Kont. erzielten Resultate. Auch die Ausbeuten waren beim V.A.II mit 83 % und beim Ru XIV mit 75,5 % flüssigen Anfall bedeutend ungünstiger. Der geringe SiO_2 Zusatz scheint bereits stark spaltend zu wirken, worauf auch die höheren Dichten des Kreislaufgases hindeuteten.

Eine Sulfattonerde aus Lu mit 10 % MoO_3 Kontakt 3841/55/2 B 17/ benötigte eine höhere Reaktionstemperatur, um zu entsprechend langen Reaktionsperioden zu führen. Hierdurch ergab sich wohl eine stärkere Spaltung, denn die Ausbeuten an flüssigem Anfall waren beim V.A. und bei einem gemischtbasischem Rum.-Bi um 2 - 3 % schlechter als über dem 5931 Kontakt.

Produktstudien

Die Produktst. beschränkten sich auf die neu eingetroffenen ungarischen Bi (U_1 - U_3). Auf Grund ihres stark naphthenischen Charakters zeigen sie ein recht günstiges Verhalten im HF-Prozeß. Die ungarischen Benzine unterscheiden sich untereinander durch einen verschieden hohen Gehalt an Leichtbenzin und zwar weist das U_1 19 %, das U_2 31 und das U_3 37 % - 100°, siedendes (nach Engler) auf. Entsprechend ihrem Siedeverhalten wurde die Einspritzfraktion bei U_1 bei 80°, beim U_2 und U_3 bei 70° abgeschnitten. Die HF-Fraktionsausbeute (60 - 61 Vol % Aromaten betrug beim U_1 bei 15 atü, 0,75 v/v/h Belastung und einer Länge der Reaktionsperiode von 57 h 83,6 Gew.%, während beim U_2 und U_3 infolge des höheren Leichtbenzingehaltes um 2 - 3 % geringere Ausbeuten bei kürzeren Reaktionsperioden (35 h) erzielt wurden. Auch bei diesen stark naphthenischen Benzinen wurde bei einer Drucksteigerung bis auf 30 atü immer noch eine Herabsetzung der HF-Fraktionsausbeute um 2 - 3 % beobachtet. Die Ergebnisse sind

in Tabelle 2 zusammengestellt.

Untersuchung der Reaktionsbedingungen

Es wurde bereits im letzten Monatsbericht erwähnt, daß an Hand von Versuchen nochmals festgestellt werden sollte, welchen Einfluß Druck, Belastung, Temperatur und Kreislaufgasmenge auf den Verlauf des HF-Prozesses haben, wenn man das gleiche Benzin über den gleichen Kontakt fährt.
Es wurden folgende Bedingungen gewählt:

Benzin : Ru XIII 80 - 165

Kontakt : 5931 Pillen zu 3 - 6 mm Stücken

Druck : 15, 30 und 50 at

Belast. : 0,75, 1,0 und 1,5 v/v/h

Kreislaufgasm.: 500, 1000 und 1500 v/v Öl

Temp. : Die Temperatursteigerung während eines Versuches wurde, wenn möglich, bei den meisten Versuchen gleich groß gehalten. Die absolute Temperaturhöhe ist von den angewandten übrigen Bedingungen abhängig, da die Versuche so gefahren wurden, daß der Anfall immer einen Aromatengehalt von 62 - 63 Vol % haben mußte.

In dieser Versuchsreihe wurden die Ergebnisse nach der HF-Fraktionsausbeute mit 60 - 62 Vol % Aromaten gewertet. Es muß noch erwähnt werden, daß nicht genügend Material zur Verfügung stand, um alle Versuche mehrmals zu wiederholen, um zu Durchschnittswerten zu gelangen. Zu lange Gaswege ergeben eine Streuung der Ergebnisse von 2 %.

Betrachtet man zunächst die Versuche mit der konst. Kreislaufgasmenge von 500 l/ l Öl und steigender Belastung, so findet man, daß bei 15 at die HF-Fraktionsausbeute von der Belastung ziemlich unabhängig ist, während man bei 30 at und recht deutlich bei 50 at eher von einer Verbesserung der HF-Fraktion mit steigender Belastung sprechen könnte.

Ganz allgemein werden mit steigendem Druck die Ausbeuten schlechter. So erhält man bei 15 atü rund 80 % HF-Fraktion -165°, bei 30 atü ca. 75 % und bei 50 at ca. 71 - 72 %.

Die Länge der Reaktionsperiode nimmt mit steigendem Druck zu und wird mit steigender Belastung kleiner; z.B. erhält man bei 15 at und 0,75 v/v/h eine Reaktionszeit von 30 - 35 Stdn., diese fällt bei 1,5 v/v/h auf 16 Stdn.; bei 50 at und 0,75 v/v/h beläuft sich die Raktionsperiode auf 61 - 63 Stdn., während sie bei 1,5 v/v/h noch 31 Stdn. beträgt. Somit kann man durch gleichzeitige Erhöhung des Druckes von 15 auf 50 at auch bei Belastung von 1,5 v/v/h Reaktionsperioden von 30 Stdn. erreichen, doch fällt die HF-Fraktionsausbeute, verglichen mit den Bedingungen bei 15 at und 0,75 v/v/h, um 8 - 10 %.

Die Erhöhung der Kreislaufgasmenge bewirkte keine wesentliche Veränderung des Reaktionsverlaufes bei dieser Versuchsapparatur. Auf die Koksbildung kann hier nicht eingegangen werden, da die gefundenen Werte zu ungenau liegen.

Abschließend kann gesagt werden, daß für gemischtbasische Bi[illegible] wie das zur Untersuchung angewandte Ru XIII. [illegible]er Druck von 15 at hinsichtlich der Produktverteilung zu den günstigsten Ergebnissen führt, ganz gleich welche anderen Reaktionbedingungen außerdem gewählt werden.

Tabelle 1

Produkt	Reaktionsbedingungen: Druck (atü)	Kreislf.gas /l Öl	Temp mV	Belastung v/v/h (kg/v/h)	Länge d. Reaktionsperiode/h	Ausbeute in Gew. %: stabil. Anfall	stabil. Bi.	Koks	H_2	C_1C_2	C_3C_4	Analytische Daten d. HF-Fraktion: d_{20}	A.P.	Bromzahl	Aromat. +Olefine	-100° siedend	Bemerkungen
Ru VI 80-165°	15	1000	25,2 27,4	0,8 (0,6)	21	87,7	84,1	0,19	2,27	6,86	2,96	0,793	-11,8	4,64	61,3	18,6	
U.3			25,2 28,0	0,808 (0,6)	18	85,8	83,3	0,37	2,24	6,83	4,76	0,792	-10	5,98	61,0	25,1	
70-165			25,7 28,5	0,652 (0,5)	18	81,8	78,2	0,55	2,06	8,33	7,28	0,799	-18,2	6,36	64,6	25,2	
Ru XIII 80-165°	15	1000	2,5 27,3	0,82 (0,6)	19	83,0	79,4	0,21	2,06	8,49	6,19	0,790	- 6,5	5,15	60,7	21	
			25,2 27,4	0,68 (0,5)	18	78,3	74,9	0,39	2,45	10,61	8,30	0,797	-19	4,77	67,0	22	
Ru XIV 70-165°			25,2 28	0,808 (0,6)	17,5	80,1	76,9	0,31	2,26	9,50	7,70	0,792	- 7,4	5,99	61,5	20,2	
			26 28,5	0,686 (0,5)	18	78,5	75,1	0,61	1,96	11,04	8,09	0,801	-20	5,3	68,9	20,5	
Ru VIII 80-165°	15	1000	26,2 28,5	0,804 (0,6)	18	78,4	75,0	0,35	2,05	9,47	9,77	0,788	- 9,4	6,3	62,1	25	
			26,3 28,5	0,69 (0,5)	15	77,6	74,6	0,65	2,07	10,63	9,01	0,800	-20,0	5,4	70,1	22,2	
Ru XII 80-165°			25,3 28	0,68 (0,5)	22	80,9	78,2	0,24	1,94	8,44	8,5	0,790	-10,0	5,7	62,0	26,4	
			26 28	0,69 (0,5)	15	78,8	76,0	0,57	2,04	9,97	8,65	0,796	-17,4	5,36	67,1	23,9	

300000035

Tabelle 2

Kont.	Produkt	Druck at	Dauer h	Belast. v/v/h	Temp.	fl.Anf.	stab.Anf.	C_3+C_4	Koks	HF-Fraktion -165° stab	d_{20}	Vol % Arom.	A.P.
593 P	U I 80-165°	15	57	0,75	24,3-26,0	88,6	88,2	1,2	0,18	83,6	0,790	61,2	-9,7°
"	U I 80-165°	30	64	0,76	24,6-26,1	82,7	81,7	3,0	0,11	79,5	0,790	62,4	-11,5°
"	U II 70-165°	15	15	0,75	24,5-26,1	84,2	85,5	0,84	-	81,3	0,789	60,4	-8,0°
"	U III 70-165°	15	35	0,74	24,5-26,0	85,2	85,6	0,7	0,23	80,6	0,792	60,0	-9,3°
"	"	30	65	0,74	24,5-26,5	81,7	81,9	3,3		78,0	0,788	59,8	-6,9°

Weitergabe außerhalb des
Versuchslaboratoriums darf
nur auf Veranlassung des
Laboratoriumsleiters erfolgen

300000036

Aufgabe : 626

Aufgabe : HF-Versuche

Bearbeiter: Barkow, Motz, Treuge, Welz

Mu

Stand am 1. Februar 1942

Versuche in 287

Als neue Tonerde wurde die Sulfattonerde aus Ludwigshafen geprüft. Ein HF-Kontakt aus dieser Tonerde und 10 % MoO_3 wies eine Reaktionstemperatur von 470° und eine Reaktionsperiode (bis 500° mit Ru III) von 39 Stunden auf, d.h. er entspricht ungefähr einem guten Kontakt aus Aluminattonerde.

Inzwischen wurde festgestellt, daß die Korngröße einen großen Einfluß auf die Aktivität eines HF-Kontaktes hat. Dies ergibt sich z.B. aus der Gegenüberstellung der Versuche mit Kontakt 5931 in 1,2 l Ofen, bei denen der Kontakt 5931 einmal als 9 mm Pille, ein anderesmal als 3-6 mm Stücke (durch Zerschlagung der 9 mm Pillen erhalten) zur Anwendung kam.

	Belastung	Temperatur b.Beginn d.Reaktion	Endtemp.	Versuchsdauer	A.P.
Kt.5931	0,61/kg Kontakt/h	470	500	40	-12,1
3-6 mm	0,75 l/kg/h	476	506	24	- 8,8
Kt.5931	0,57 l/kg/h	485	500	22	-10,4
9 mm	0,75 l/kg/h	494	524	20,5	-10,4

Es sind also für den 9 mm Pillenkontakt um ca 15° höhere Temperaturen erforderlich, um den gleichen Aromatengehalt zu erreichen. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß bisher im Röhrenofen (9 mm Kontakt) immer höhere Fahrtemperaturen erforderlich waren, als in den 4 l Öfen in Me 333a (3-6 mm Kontakt). Diese Ergebnisse konnten durch die letzten Versuche im Röhrenofen (siehe Versuche in Me 499) bestätigt werden.

Der Einfluß der Korngröße bei dem stückigen Kontakt 5931 wird augenblicklich geprüft. Da hier jedoch die ungleichmäßige Tränkung mit $(NH_4)_2MoO_4$ bei größeren Stücken ebenfalls eine Rolle spielt, hat sich in diesem Fall bisher noch kein eindeutiges Bild ergeben.

Versuche in Me 499

Am 17.12.41 wurde ein 9 mm-Pillen-Kontakt 5931 (Aluminattonerde u. 10 % MoO_3, bezogen von der Kontaktfabrik) im Röhrenofen Me 499 eingebaut. Aus den oben (Versuche in Me 287) angeführten Gründen wurde jedoch der Kontakt am 4.2.42 ausgebaut, auf 3-6 mm gebrochen und am 7.2. wieder eingebaut. Bis zum Ausbau am 4.2. wurden in der Hauptsache Versuche mit rumänischem Benzin Ru IX bei verschiedenen Rauchgasmengen ausgeführt, um deren Einfluß auf die Temperaturverteilung im Ofen zu ermitteln. Es wurde mit 480, 71[illegible] [illegible] Rauchgas/Stunde gearbeitet. Dabei wurde festgestellt, daß [illegible] der Reaktion die Temperaturverteilung über dem Kontakt bei den [illegible] verschiedenen Rauchgasmengen etwa gleich war. Gegen Ende der Reaktion wurde dagegen bei 480 m³ Rauchgas eine gleichmäßigere Temperaturverteilung erzielt als in den beiden anderen Fällen, bei denen die Ofenausgangstemperatur etwa 10° höher lag als im Eingang.

Bei Versuchen, die mit rumänischem Benzin IX und XIII mit verschiedenen Kreislaufgasmengen durchgeführt wurden (500 l Gas/l Öl und 1000 l Gas/l Öl, s. Tabelle 1.), war die Länge der Reaktionsperiode weitgehend unabhängig von der angewandten Gasmenge, die Ausbeute an stab. Anfall jedoch bei höherer Kreislaufgasmenge größer, die Koksbildung niedriger.

Weitere systematische Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Kreislaufgasmenge, Belastung, Druck werden über dem zerkleinerten Kontakt fortgesetzt.

Versuche in Me 333c

Die inzwischen eingetroffenen gemischtbasischen rumänischen Benzine Ru XIII und Ru XIV, die für eingehende Versuche im Röhrenofen vorgesehen waren, wurden zunächst in den 4 l Öfen über Kontakt 5931 (9 mm Pillenkontakt auf 3-5 mm zerkleinert) ausgeprüft. Beide Benzine zeigen ein ähnliches Verhalten wie Ru III und Ru IV (siehe Tabelle 2). So lassen sich z.B. mit einer Temperatursteigerung bis auf 26 mV und einem Aromatengehalt von 60 Vol % in der HF-Fraktion, beim Ru XIII HF-Fraktionsausbeuten von ca 81 %, beim Ru XIV solche von ca 76 % mit einer Reaktionszeit von ca 30 Stunden erzielen.

Außerdem wird der Einfluß mehrerer Arbeitsbedingungen wie z.B. Belastung, Druck und Kreislaufgasmenge bei diesen Benzinen eingehend geprüft werden. Die Belastungsversuche, die zunächst bei 15 atü in einem Bereich von 0,5 v/v/h bis 1,5 v/v/h mit einer gleichen Temperatursteigerung (2 mV) bei jedem Versuch durchgeführt wurden, ließen ein sehr schnelles Abklingen der Reaktionsperiode mit steigender Belastung erkennen (78 h bei 0,5 v/v/h gegen 16 h bei 1,5 v/v/h). Die Arbeitstemperaturen mußten mit steigender Belastung erhöht werden. So ist z.B. bei einer Erhöhung der Belastung von 0,5 auf 1,5 v/v/h eine Temperatursteigerung um 1,5 mV erforderlich. Bei der HF-Fraktionsausbeute war keine Abhängigkeit von der Belastung festzustellen. Die hier auftretenden Streuungen liegen praktisch innerhalb der Fehlergrenzen. Dagegen ist in der Qualität ein deutliches Ansteigen der Bromzahl bei höherer Belastung zu beobachten (bei 0,5 v/v/h Brz.=3,1, bei 1,5 v/v/h Brz.=5,4).

Die Versuche bei verschiedenen Drücken und mit verschiedenen Kreislaufgasmengen sind noch nicht abgeschlossen. Über sie soll im nächsten Monatsbericht berichtet werden.

Als Abschluß für die Produktstudien über dem stückigen Kontakt 5931 wurden Versuche mit einem sehr stark paraffinischen Ausgangsbenzin (Ru XII A.P. 52,5) auf einen verschieden hohen Aromatengehalt in der

HF-Fraktion durchgeführt (siehe Tabelle 3). Bei einer Steigerung des Aromatengehaltes um 8 Vol % beträgt die Ausbeuteverminderung in der HF-Fraktion ca 4 %. Der Versuch mit einem Aromatengehalt von 68 % kann nicht mit berücksichtigt werden, da er über eine kürzere Zeit durchgeführt wurde. (Eine Verkürzerung der Reaktionsperiode bewirkt eine Ausbeuteverbesserung).

Der zuletzt aufgeführte Kontakt soll jetzt in einem Dauerversuch ausgeprüft werden.

Tabelle 1

9 mm Pillen 5931 im Röhrenofen

Reaktionsbedingungen					Ausbeute in Gew.%					Analytische Daten der HF-Frakt.					
Druck atü	l Kreislf-gas/l Öl	Temp. mV	Belastg. v/v/h	Länge d.Reak-tions-periode in h	stab. Anfall	stab. Bi	Koks	H_2,C_1, C_2	C_3,C_4	d_{20}	A.P.	Brom-zahl	Aromat. +Olefine	-100° siedend	Produkt
15	500	26,2 -27,7	0,79	20	79,0	75,0	0,51	12,0	8,5	0,785	-7,0	5,92	60,4	25,9	Ru III. 80-155°
15	1000	26,2 -27,7	0,78	20	81,2	77,5	0,29	10,7	7,7	0,788	-8,3	6,46	61,6	20,0	
15	500	26,3 -28,5	0,76	21	75,6	73,3	0,90	13,9	9,6	0,790	-9,5	7,1	60,9	31,7	Ru II. 70-155°
15	1000	26,3 -28,6	0,78	17	78,5	76,5	0,75	11,9	8,8	0,792	-11,3	7,33	61,7	28,0	

Tabelle 2

Kon-takt	Pro-dukt	Druck atü	Dauer Stdn.	Belast. v/v/h	Temp. mV	Kreis-lauf-gas v/v	Ausbeute in Gew. %					A.P. d. Anfalls 2-stündlich	d_{20}	A.P.	Qualität d. Bi		
							stab. Anfall	Bi -165	C_3+ C_4	Gas-verl.	Koks				Arom. Vol %	Br.Z	O.Z.
5931 zer-kochla-gen 9mm	Ru IV	15	33	0,75	24,7-26,0	500	84,3	80,1	2,2	13,3	0,21	-7,6-11,2-11,6-10,8-13,8-10,4-10,2-13,2-14,2-11,2-12,5-9,7-10,8-11,0-12,6-7,6	0,794	-10,8	61	2,5	
Pil-len	Ru XIII	"	33,5	0,73	24,7-26,0	"	84,1	81,0	3,7	11,9	0,29	-18,5-11,5-9,5-6,5-10,5-10,5-9,5-10,0-10,8-10,8-12,0-15,6-12,8-12,8-12,0-9,4-7,7-6,8	0,791	-11,6	62	2,8	80,0 90,5
-6mm	Ru XIV	"	28	0,71	24,5-26,0	"	81,2	76,3	2,9	15,6	0,23	-20-9,5-7,5-11,8-13,2-9,5-11,2-9,9-12,7-8,5-10,8-10,0-10,8-8,4-6,4	0,792	-11,2	62,5	2,7	

Tabelle 3

Kontakt	Produkt	Dauer Stdn.	Belast. v/v/h	Temp. mV	Kreislaufgas v/v	Ausbeute in Gew.% stab. Anfall	Bi-165	C_3+C_4	Gasverl.	Koks	A.P. d. Anfalls 2-stündlich	Qualität d. Bi d_{20}	A.P.	Arom.	Br.Z.	O.Z.
5931 (stückig) 3-6mm	XII	5	10	0,76	26,0 -26,3	500	77,2	73,8	2,6	19,3	0,83	u.-20 u.-20 u-20-19,0 -11,6	0,802	u.-20	68,0	4,68
	"	"	20,5	0,75	25,5 -27,2	"	77,6	74,4	2,2	20,1	0,11	-12,7-9,5-11,7-9,0-9,7 -13,6-16,5-13,0-11,0 -12,4-8,3	0,790	-12,7	62,5	4,45	80,5 91,0
	"	"	20	0,77	25,0 -27,0	"	84,4	78,5	1,3	14,1	0,22	-15,3+2,4+3,4-2,5-3,0 +0,0+2,9±0,0±0,0-1,2 ±0,8	0,783	-0,8	54	4,36	78 89
	"	"	20	0,76	+24,5 -25,1	"	85,9	82,9	1,1	12,7	0,25	-9,0+5,8-9,0+12,9+15,5 +14,0+16,0+15,8+12,3 +12,3+10,0	0,771	+12,3	46,0	3,45	74 87

Aufgabe : 626

Aufgabe : HF-Versuche

Bearbeiter: Barkow, Treuge, Welz

Stand am 1. Dezember 1941

Versuche in Me 287

Die Versuche, bei Nitrat und Chloridtonerde im Verarbeitungsgang Alkali (KOH) zuzusetzen, welches dann beim Auswaschen möglichst vollkommen wieder entfernt wurde, führten im Gegensatz zu den im vorhergehenden Monatsbericht beschriebenen Versuchen zu keiner Verkürzung der Reaktionsperiode. So wies z.B. ein auf diese Art und Weise aus Chloridtonerde hergestellter Kontakt die erstaunliche Reaktionsperiode von 72 Stunden auf.

Folgende Ergebnisse wurden durch eingehende Nachprüfung nochmals bestätigt:

1. Die Bitterfelder Tonerde gibt nur Kontakte mit Reaktionstemperaturen von 490°.

2. Cr_2O_3 als zusätzliche Komponente zu MoO_3-Kontakten führt zu keiner merklichen Herabsetzung der Reaktionstemperatur. Auch die cyclisierende Wirkung dieser Kontakte, die an einer Kogasinfraktion (100-200°) studiert wurde, ist nicht besser als die der reinen MoO_3-Kontakte.

Versuche in Me 499

Die im Röhrenofen vorgesehenen Versuche mit einem 5931-Kontakt (Aluminattonerde aus der Kontaktfabrik + 10 % MoO_3) in 9 mm Pillen konnten bisher noch nicht in Angriff genommen werden, da der Kontakt erst am 15.12.41 fertiggestellt war.

Versuche in Me 333 a

1.) Dauerausprüfung des Kontaktes 5436

Die Dauerausprüfung in Kam. 2, Ofen II wurde am 1.11.41 vorläufig beendet, da der Ofen zur Ausprüfung neuer Kontakte dringend benötigt wurde. Bis zu dieser Zeit war der Kontakt rund 6780 Std. auf Temperaturen zwischen 23,5-26,5 mV, davon entfallen 4115 Std. auf HF-Reaktionsperioden.

Die zu Beginn der Kontaktausprüfung erzielbaren Reaktionsperioden betrugen (einen Aromatengehalt von ca. 60-62 Vol% in der HF-Fraktion vorausgesetzt) bei Ru III 80-165° (25,0-26,5 mV, 0,6 v/v/h Durchsatz, 15 at) etwa 22-24 h, sanken dann auf ca. 18-19 h und hielten sich mehrere Monate bis zum Ende der Ausprüfung ziemlich konstant auf diesem Wert. Mit Vorhydrierungsbenzin 80-165° (25,0-26,5 mV, 0,75 v/v/h Durchsatz, 15 at) konnten zum Schluß noch Versuchslängen von ca. 18-20 h erzielt werden.

2.) Kontaktausprüfungen

Der 3-l-Ofen aus Kammer II wurde in die Kammer IV und der 4-l-Ofen aus Kammer IV in die Kammer II umgebaut. Durch diesen Umbau ergibt sich die Möglichkeit in Kammer II die Öfen 1 und 2 mit gleichem Volumen in einem Kreislauf fahren zu können.

Um zu entscheiden, ob sich stückige und gepillte Kontakte bei gleicher Kontaktbasis verschieden verhalten, wurden weitere vergleichende Untersuchungen mit den Kontakten 3643 und 3643 angestellt.

In Kammer 4 wurde der Kontakt 5436 in gepillter und stückiger Form ausgeprüft. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, fiel das Ergebnis in Bezug auf Reaktionslänge eindeutig zu Gunsten des gepillten Kontaktes aus. Das Schüttgewicht des gepillten Kontaktes betrug 1,1 kg/l, des stückigen Kontaktes 0,84 kg/l; würde man diese Kontaktmengenverhältnisse berücksichtigen und die Belastung auf das Gewicht beziehen, so müßte man bei stückigen Kontakten eine entsprechend kleinere Belastung nehmen. Unter solchen Bedingungen gemachte Versuche fielen günstiger aus.

Um festzustellen, ob außer den sich ergebenden Unterschieden im Schüttgewicht gepillter und stückiger Kontakte, auch die Verteilung der MoO_3 bei stückigen Kontakten eine Rolle spielen könnte, wurden aus einer Durchschnittsprobe (Abrieb + Stücke) einer stückigen Großcharge des Kontaktes 5931 (aus Me 499) zwei gepillte Kontakte hergestellt. Ein Teil der Probe wurde nur gepillt; ein anderer Teil erst mit Ammoniak vermahlen, dann gepillt. Es ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem mit NH_3 zerriebenen und dem unbehandelten Kontakt. Die geringere Aktivität (Reaktionsdauer von nur 19-22 Stdn. für V.A.) gegenüber dem stückigen 5931 wurde darauf zurückgeführt, daß die Großcharge selbst uneinheitlich ausgefallen sein mußte.

Es wurde deshalb eine nur aus Stücken bestehende Probe des Kontaktes 5931 einmal als solche (3-6 mm) in Ofen I und weiterhin gepillt in Ofen II eingebaut. Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen eindeutig, daß die Reaktionsperioden für den gepillten Kontakt bei Ru IV und V.A. um 15-20 % länger sind. Der stückige Kontakt hatte ein Schüttgewicht von 870 g/l und der gepillte von 1060 g/l.

Aus einer weiteren Anlieferung von 9 mm Pillen des Kontaktes 5931 wurde eine Probe in Ofen I, Kammer 2 eingebaut. Der Kontakt erwies sich als ebenso aktiv wie der bereits oben erwähnte Pillenkontakt und soll jetzt in Me 499 eingebaut werden. Die Reaktionsperioden lagen für V.A.-Bi bei 22-26 für Ru IV bei 20-22 Stdn.

Im 25 l-Ofen der Kammer 5 Ost wurde erneut ein Chromkontakt (70 % Al_2O_3 aus A.T., und 30 % Cr_2O_3 aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$) eingebaut und ausgeprüft. Die Reaktionstemperaturen betrugen bei Vorhydrierungsbenzin bei 15 at, 500-530° bei einer Ausbeute von 81 % stabilisiertem flüssigem Anfall, einem Aromatengehalt in der H.F.-Fraktion von 45 Vol% und einer Br.Z. von 11-12. Bei 30 at betrug die Ausbeute nur 69-70 % bei einem Aromatengehalt von 50 % und einer Br.Z. von 17, während die Ausbeute bei 50 at nur noch 64-65 % betrug. Nach etwa 3 Wochen mußte der Kontakt ausgebaut werden, da er stark abgeklungen war.

3.) Produktstudien

Im 3 l-Ofen von Kammer 4 wurde der alte, schon im letzten Monatsbericht beschriebene stückige 5931 Kontakt eingebaut, um einige Produktstudien zu machen (Tab. 3). Von den hier gefahrenen Benzinen T.B. 6434 und V.A. Scholven wurde die Überladbarkeit der HF-Fraktion untersucht.

Mit dem gepillten Kontakt 5931 im Ofen II Kammer 2 werden noch einige Produktstudien gemacht. Die Reaktionsperioden sind auch bei stark paraffinbasischem Di, wie z.B. Ru IX, mit 21 Std. recht lang (Tab. 3). Im Vergleich hierzu betrug die Reaktionslänge bei dem stückigen 5931 Kontakt für das gleiche Ru IX nur 15 Std. bei gleicher Belastung. Wir fanden also wiederum eine Bestätigung unserer Ansicht, daß sich gepillte Kontakte günstiger verhalten.

300000043

Tabelle 1

Produkt	Kontakt	Druck at	Dauer Std.	Temp. mV	Belast. v/v/h	Ausbeute in Gew% st. Anf.	Bi -165°	C3+C4	Gasverl.	Koks	A.P. des Anfalls 2-stündlich	Qualität des Bi d_{20}	A.P.	Aro. Vol%	Br.Z.	J.Z.
V.A. 80/165	3643 Stücke	15	17	25 -26,5	0,73	89,3	81,8	0	10,1	0,53	-12,8-9,3-8,4-9,7-12-13,8-11,6-8,6-7	0,797	-6,1	57,0	4,15	
"	"	30	32	25 -27	0,74	84,3	79,8	1,2	14,3	0,17	-7-5,8-7,6-9,4-11,8-11,1-10-10,2-15-14-12,1-9,3-10,1-8-7,7-7,4-6,9	0,794	-8,5	57,1	3,02	
"	3643 Pillen	15	22	24,5-26,2	0,75	90,5	83,3	0	9,1	0,32	12,7-7,8-9,5-8,8-13-14-12,2-12,7-10,8-9,2-7,6	0,798	-6,7	57,8	3,52	
"	"	30	47	25 -27	0,76	83,5	80	1,7	14,5	0,23	-10,4-6,7-10,2-10-11-10,5-9,8-10,3-25-9,8-8,6-11,5-12,4-10,4-10,6-10,5-8,7-9,5-8,7-8-8,2-8,4	0,796	-8	59,8	2,36	

Tabelle 2

V.A. 80/165	5931 Stücke	15	23	24,5-26	0,74	89,9	83,3	0	9,4	0,67	-16,5-9,1-11-10,5-10,8-11,7-13-10,2-8,1-10,3-9-7,3-6,5	0,796	-6,6			
Ku IV 80/165	"	15	15	24,5-26	0,74	86,9+	-	-	-	-	+0,2-2,6-9-11,5-14,5-11,7-8,7-6,7	-	-	-	-	
"	5931 Pillen	15	24,5	24,5-26	0,75	87,9	83,0	1,1	10,5	0,54	-15,5-11,3-5,6-7,5-12,5-16-8,5-12,7-13,7-13,5-11,8-8,8-6,4	0,793	-8,7			
V.A. 80/165	"	15	24,5	24,5-26	0,76	89,8	86,0	0	9,9	0,21	-13-14,5-12-10,3-13,1-13-12,8-12-10,8-8,6-9,2-8-6,8	0,799	-8,3	59,1	3,91	

+ unstabilisierter Anfall

Tabelle 3

V.B.6434 70/165°	5931 Stücke	15	33	25,0-27,0	0,75	81,3	76,3	2,1	16,4	0,26	-20-15,8-13,3-15-15,3-15,4-15-16-15,9-14,8-17-15,2-14,6-17,5-16,5-15,5-12	0,797	-13,7	62,0	5,23	83,5 91
"	"	30	64	25,2-26,5	0,74	75,8	71,8	3,78	20,2	0,17	-16,5-15,8-12-13,2-11,9-17,4-17,4-14,9-14-13,8-13,4-12,5-12,2-13,1-13-14-16,8-14,5-15,2-14-12,5-12,5	0,794	-13	63,6	2,7	92
V.A. Schoven 80/165	"	30	104	24,4-25,8	0,72	81,9	78,8	0	8,1	0,03	-19,8-20-14,9-15,9-16-14,3-12,2-12,3-11-12,9-13,7-14,2-12,5-13,5-12,4-11,2-10,3-11-11-14,2-17,6-17	0,797	-12,8			
Ku IX 70/165	5931 Pillen	15	21	25,5-27	0,74	79,1	76,2	4,4	16,2	0,31	-14,8-4,2-9,9-8,9-14,5-11,6-8,9-12,2+0,7-6,9	0,790	-12,8	60,5	5,1	
V.A. 80/165	5931 Pillen	30	68,5	24,8-26,5	0,74	89,6	83,3	0,6	9,7	0,13	-13,2-15,9-13,6-11,8-9,7-10,8-11,7-12,3-11-10,8-13,5-11,1-11,8-9,2-9,6-9,6-13,2-12,4-11,1-9,7-8,7-8,3-8,6-6,2	0,793	-7,9			

Leitner 300000044

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumsleiters erfolgen

3045-3
3014.02

Aufgabe : 626

Le

Aufgabe : HF-Versuche

Bearbeiter: Barkow, Treuge, Welz

Stand am 1. Oktober 1941

Versuche in Me 287

Durch die Herstellung einer Großscharge vom Kontakt 5436 für Me 499, deren Verformung zu festen Stücken von der anorganischen Arbeitsgruppe des Versuchslabors vorgenommen wurde, mußten die Versuche zur Weiterentwicklung der HF-Kontakte eingeschränkt werden.

Wie bereits im vorhergehenden Monatsbericht erwähnt, läßt sich bei Kontakten aus Nitrat und Chloridtonerde durch Zusatz von Alkali, welches nachträglich durch Auswaschen größtenteils wieder entfernt wird, eine bessere Formfestigkeit erreichen. Leider hat diese Maßnahme jedoch eine Verkürzung der Reaktionsperiode zur Folge.

Außerdem wurde abermals versucht, die Molybdänsäure im HF-Kontakt wenigstens teilweise durch Cr_2O_3 zu ersetzen. Ein Versuch mit einem reinen Chromkontakt (Nitrattonerde + 35 % Cr_2O_3 aus $(NH_4)_2Cr_2O_7$), der eine Reaktionstemperatur von 510° ergab, bewies erneut die wesentlich geringere Aktivität von Cr_2O_3 gegenüber MoO_3. Als Vorversuche für den Ersatz von MoO_3 durch Cr_2O_3 wurde der Butandehydrierkontakt 5063 mit verschiedenen MoO_3 Prozentsätzen (1-8 %) versetzt. Durch das Cr_2O_3 wurde keine Aktivitätssteigerung hervorgerufen. Ein Kontakt aus hochaktiver Aluminattonerde mit 17,5 % Cr_2O_3 und 4,1 % MoO_3 (Reaktionstemperatur 500°) bestätigte dieses Ergebnis. Weitere Versuche mit ähnlichen Kontakten folgen.

Aus $AlCl_3$ und Tonalon wurden durch Vermahlen mit einer kolloidalen Aufschlämmung von Al_2O_3 mehrere stückige Kontakte hergestellt, die zwar die gleiche Aktivität, aber eine kürzere Reaktionsperiode als die Pillenkontakte zeigten. Da sich neuerdings auch bei der Nitrattonerde zwischen stückigen und gepillten Kontakten Unterschiede zeigen, wird eine genaue Nachprüfung dieser Frage in Me 333a vorgenommen.

Ein für die Butan-Dehydrierung besonders aktives Al_2O_3 aus Bitterfeld (Chromeisensteinaufschluß) zeigte als Basis für den HF-Kontakt nur die Aktivität einer aktivierten Hoeschtonerde.

Versuche in Me 499

Die weiteren Versuche im Röhrenofen wurden mit einem stückigen Kontakt 5931 (Aluminattonerde aus der Kontaktfabrik Me 998 + 10 % MoO_3, der als aktivster Kontakt für die Schachtofenanlage in Mbb vorgesehen ist) durchgeführt. Die Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich darauf, bei verschiedenen Schwerbenzinen die Abhängigkeit der Produktverteilung vom Aromatengehalt der HF-Fraktion und vom Druck (nur beim Vorhydrierungsbi durchgeführt) festzulegen. (siehe Tabelle 1). Besonderer Wert wurde dabei auf eine genaue Gasbilanz gelegt. In einigen Fällen, wo mehrere Versuche durchgeführt wurden, die eine gewisse Streuung aufwiesen, wurden die oberen und unteren Grenzen angegeben.

Im Vergleich zu dem vorher im Röhrenofen ausgeprüften Oppauer Kontakt 5877 weist der Leunaer Kontakt längere Reaktionsperioden und bessere HF-Benzinausbeuten auf.

Bei Vorhydrierungsbenzin und bei einem Aromatengehalt in der HF-Fraktion bis zu 60 Vol.% ist der Kontakt sogar dem Kontakt 5436 (Basis Nitrattonerde) gleichzusetzen. Bei höherem Aromatengehalt oder den leicht spaltbaren paraffinbasischen rumänischen Benzinen wird die Produktverteilung dann jedoch wesentlich schlechter als beim Kontakt 5436.

Über die Menge und Verteilung der einzelnen Komponenten (C_0-C_4) im Gas ergibt sich aus der Tabelle folgendes Bild. Bei der Erhöhung des Druckes fällt die Menge des gebildeten H_2 gleichmäßig ab. Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen scheint sich der Prozentsatz an gebildetem Methan kaum zu ändern, dagegen nehmen die anderen Kohlenwasserstoffe stark zu und zwar am stärksten das Propan. Bei Erhöhung des Aromatengehaltes im HF-Benzin nimmt das Methan allerdings mindestens ebenso stark zu wie die übrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe.

Bemerkenswert ist außerdem, daß der Kontakt 5931 bei der Herstellung von hocharomatischen HF-Fraktionen (über 60 %) im Röhrenofen schlechtere Ausbeuten als im 4 l Ofen liefert (siehe Versuche Me 333a). Es wurde vermutet, daß die Ursache dafür in dem größeren Rohrdurchmesser (90 mm gegen 45 mm) des Röhrenofens und der dadurch bedingten schlechteren Wärmeübertragung zu suchen ist. Um letztere zu verbessern, wurde deshalb bei Ru IX ein Versuch mit der doppelten Kreislaufgasmenge (1000 l/l Öl) gefahren, der auch eine wesentlich bessere Benzinausbeute (um ca. 4 % besser) und eine geringere Koksbildung ergab. Die Versuche, auf diese Art und Weise eine Verbesserung der Produktverteilung zu erzielen, werden fortgesetzt.

Der Kontakt war nach 60 Tagen Betriebszeit aus bisher nicht erklärlichen Gründen abgeklungen. Er mußte deshalb ausgebaut werden.

Versuche in Me 333a

1.) Dauerausprüfung des Kontaktes 5436

Die Dauerausprüfung des Kontaktes 5436 wurde in Me 333a Ka.2, Ofen II, fortgesetzt, ohne daß ein weiteres Abklingen beobachtet werden konnte. Bis zum 15. Oktober 1941 hatte der Kontakt rund 6380 Betriebsstunden hinter sich, wovon 2400 h auf reine Bilanzzeit, 3980 h auf die Regenerations-, Spül- und Einfahrperioden entfallen.

Die zuletzt erzielbaren Reaktionsperioden betragen (bei einem Aromatengehalt von etwa 60-62 % in der HF-Fraktion) bei Ru III 80-165° (25-26,5 mV, 0,6 v/v/h Durchsatz, 15 atü) etwa 18-19 h, bei Vorhydrierungsbenzin 80-165° (25-26,5 mV, 0,75 v/v/h, 15 atü) ca. 20 h. Die Versuche laufen weiter.

2.) Kontaktausprüfung und Produktstudien

Wie schon im vorigen Monatsbericht erwähnt, wurde im 4 l Ofen der Ka.4 eine 5436-Charge eingebaut, wie sie am 13.3.41 für Me 499 angeliefert wurde (7 mm Pillen, für Ka.4 auf etwa 4 mm gebrochen). Dieser Kontakt sollte als Grundlage dienen für mehrere Versuche zur Untersuchung der Restbenzine, d.h. der aromaten- und olefinfreien HF-Benzine. Es war geplant, die Restbenzine der aus den rumänischen Benzinen IV, VIII und XII mit verschiedenen Siedegrenzen (80 bzw. 70-165° und 60-165°) hergestellten HF-Benzine mit 60 bzw. 70 Vol.% Aromaten in der HF-Fraktion auf ihr Verhalten im Motor (Oktanzahl) zu untersuchen. Diese Versuche sind inzwischen weitgehend abgeschlossen und erscheinen in einer besonderen Zusammenstellung.

Die eben erwähnte, in Ka.4 eingebaute 5436-Charge zeigte jedoch nach etwa 3 Wochen Betriebszeit aus bisher noch ungeklärten Gründen ein Nachlassen ihrer Aktivität. Das äußerte sich beispielweise daran, daß mit Vorhydrierungsbenzin nur noch Reaktionsperioden von 17 h erzielt werden konnten, im Gegensatz zu einer Anfangsaktivität von 22 h unter gleichen Bedingungen. Es wurde

deshalb der gleichzeitig in Me 499 ausgeprüfte stückige Kontakt 5931 (Basis Aluminattonerde Leuna) auch in Ka.4 eingebaut und die zur Restbenzinuntersuchung vorgesehenen HF-Benzine über diesem Kontakt hergestellt (Tabelle 2). Ein Vergleich mit den auch in Me 499 gefahrenen Produkten (Vorhydrierungsbenzin, Ru XII, Ru IX) zeigt, daß bei einem Aromatengehalt von etwa 60 Vol.% in der HF-Fraktion die Ausbeuten etwa gleich sind, obwohl der Röhrenofen infolge schlechterer Wärmeübertragung eine stärkere Heizung erfordert. Bei höherem Aromatengehalt macht sich die bessere Wärmeübertragung im 4 l Ofen allerdings sehr zugunsten einer besseren Ausbeute in Me 333a bemerkbar. Eigenartigerweise war es gerade beim stark naphthenischen Produkt Ru VI auch bei scharfer Fahrweise nicht möglich, ohne wesentliche Ausbeuteverschlechterung über einen Aromatengehalt von etwa 66 % zu gelangen.

Der in Ka.2 Ofen I ausgeprüfte Tonalon-Kontakt 3424 (siehe vorigen Monatsbericht) wurde ausgebaut und ein verformter, stückiger Kontakt 5436 (Nr.3592) eingebaut. Dieser ergab gegenüber dem Pillenkontakt 5436 eine ungünstigere Produktverteilung und erheblich höheren Olefingehalt. Da auch der gleichzeitig in Me 333a und Me 499 ausgeprüfte stückige Aluminat-Kontakt nicht die Ausbeuten des gepillten 5436 erreichte, soll jetzt eine eingehende Überprüfung des Verhaltens gepillter und stückiger Kontakte in Me 333a vorgenommen werden.

Tabelle 1

Produktverteilung bei verschiedenen Drucken im Röhrenofen

(Produkt: Vorhydrierungsbi 80-165, Kontakt 5931, 500 l Kreislaufgas/l Bi)

Reaktionsbedingungen				Produktverteilung (Gew.% v. Einspritzung)								Analität der HF-Fraktion					HF-Bi		
Druck (atü)	Temp. °C	Belast. v/v/h	Länge d. Reaktionsper.	stab. Anf.	stab. Bi	Koks	H2 u. gasförm. Kohlenwasserstoffe						d20	A.P.	Bromzahl	Arom. Vol.%	bis 100° sied.	Ausbeute	Arom. Vol.	Siedegr. Einspritzfrakt.
							H2	C1	C2	C3	i-C4	n-C4								
15	25-27	0,75	25-30	88,3-89,1	84,5-85,5	0,37-0,45	2,5-2,6	2,4-3,4	2,5-2,7	1,6-1,65	0,47-0,48	0,76-0,78	0,797	-7,0	4,0	56-57,5	11-12	87,1-88,0	46-48	
30	26,2-27,0	"	30-40	87,60-87,9	84,5-85,0	0,16-0,19	1,65-1,95	2,0-2,7	2,7-3,6	2,9-3,1	0,75-0,90	0,90-1,0	0,796	-9,5	3,0-3,5	59-60	20-24	87,1-87,6	48,5-49,5	
50	26,5-27	"	61	84,09	81,54	0,10	1,21	2,75	4,13	4,72	1,11	1,99	0,792	-7,0	2,2	59,0	26	84,7	48	

Produktverteilung bei verschieden hohem Aromatengehalt im Röhrenofen

a) Vorhydrierungsbi mit 500 l Kreislaufgas/l Bi

30	26,2-27,0	0,75	30-40	87,6-87,9	84,5-85,0	0,16-0,19	1,65-1,95	2,0-2,7	2,7-3,6	2,9-3,1	0,75-0,90	0,90-1,0	0,796	-9,5	3,0-3,5	59-60	20-24	87,1-87,6	48,5-49,5	80-165
"	26,5-27,0	"	34-37	82,5-83,2	80,0-79,3	0,26-0,38	1,95-1,40	3,2	4,3	3,55-4,15	1,15-1,50	1,80-2,1	0,800	-15,0	3,9-4,3	59-62	24-25	82,9-83,4	50-51	"
"	26,8-28,0	"	30	79,8	76,6	0,86	1,54	4,13	7,18	3,64	2,89		0,814	-20	3,8	66,5	26	78,5	55	"
"	26,8-27,5	"	20	80,16	77,12	0,54	1,85	4,31	5,0	4,86	1,50	2,11	0,798	-17,8	3,8	63,5	32,5	79,6	55	70-165
"	26-27,5	0,6	28	78,4	75,14	0,55	1,17	3,60	5,25	5,85	5,18		0,796	-18,6	3,8	62	41,0	76,6	58,0	60-165
"	26,7-28,0	0,6	19	72,14	69,39	1,72	1,26	5,36	7,66	6,54	2,34	2,98	0,807	-20	3,7	67,0	39,0	71,3	62,0	60-165

b) Ru XII mit 500 l Kreislaufgas/l Bi

"	27,9	0,6	21	76,40	72,55	0,93	1,92	4,18	5,43	5,89	1,85	3,02	0,794	-12,9	6,3	61,0	24,0	72,0	49,0	70-165
"	[illegible]	0,76	15	77,08	73,67	1,08	1,78	4,06	5,61	5,61	1,91	2,87	0,793	-13,0	6,3		26,0	77,8		
"	27,[illegible]-28,5	0,61	17,0	74,41	71,30	1,32	1,74	5,13	6,37	4,66	5,37		0,796	-14,0	7,42	59,0	34	72,9	55,0	60-165
"	[illegible]	0,62	10,5	68,38	65,45	1,94	1,59	6,65	7,35	7,83	2,4	3,86	0,800	<-20	6,45	64,0	31,5	71,0	50,0	[illegible]

c) Ru IX bei 15 atü

500	[illegible]	0,73	15	77,21	74,22	0,63	1,3	6,92	5,22	4,52	1,69	2,51	0,795	-13,4	7,25	59,0	31,0	78,6	47,0	[illegible]
500	28,5-28,5	0,62	14	71,7	69,37	0,77		16,41			11,12		0,800	<-20	6,15	65,0	34,0	74,6	51,0	"
1000	26,5-28,5	0,60	15	75,07	74,46	0,44	1,66	5,48	6,70	5,63	2,09	2,93	0,802	-18,4	6,36	65,0	31,0	78,7	[illegible]	"

300000048

Tabelle 2

Verschiedene Produkte über Kontakt 5011 (Aluminium-BiO_3-Wolfram)

Produkt	Temperatur °C	Temp. °F	Druck at	Belast. v/v/h	Ausbeute in Gew. % Kat. auf.	bis 150°	Öl-Kondens.	Gas Verl.	Koks	A.P. vom Ausbeutebeginn bis Anfall 2-atmiglich	d20	A.P.	Aron. Vol.%	Brom-zahl	Oktan-zahl
[illegible]	27	24,2 -25,0	15'	0,75	77,7	83,2	0,9	11,2	0,19	13-17 5-10,-11,3-14,4-13,5-13,0-9,2 -7,3 9,6-7,3 8,6-7,3-6,9	0,759	- 6,0	57,9	4,0	
[illegible]	17	24,5 -26,0	15	0,74	83,2	81,0	2,8	12,4	0,41	-2,5 6,2-10,4-11,0-12,2 -10,0 -5,2	0,793	- 7,3	59,4	4,6	82,5
[illegible]	15	23,5 -27,0	15	0,74	78,3	75,3	3,0	13,5	0,38	-8,7-2,8-4,7-13,0-7,8-8,8 -8,0-13,5 -12,0	0,789	-13,6	60,4	4,9	83,5
"	15	25,8 -27,1	15	0,58	77,1	70,5	7,9	15,0		∅ 3-20	0,804	-19,3 kritisch	68,9	3,9	

300000049

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen.

3045-3
3014.02

Le

Aufgabe : 626

Aufgabe : Hydroforming (HF-Versuche)

Bearbeiter: Welz, Müller, Treuge

Stand am 1. August 1941

Versuche in Me 287

In den letzten beiden Monaten wurden vorwiegend Kontakte aus der Kontaktfabrik ausgeprüft. Als Ersatz für den Kontakt 5436 wird jetzt der Kontakt 5931 (auf Basis Aluminat Tonerde) hergestellt, dessen Aktivität in der letzten Zeit der des Kontaktes 5436 entsprach. Dagegen lassen sich mit dem Kontakt 5931 bisher nicht so lange Reaktionsperioden erzielen wie mit 5436. Da der Kontakt 5931 auch in den Röhrenofen in Me 499 eingebaut werden soll, wird sich bald feststellen lassen, ob dieser Kontakt sich hinsichtlich der Produktverteilung ebenso ungünstig verhält wie der Oppauer Kontakt.

Kontakte aus Nitrat und Chlorid-Tonerde wurden in ihrem Verarbeitungsgang mit Alkali (K OH) versetzt und das Alkali zum größten Teil wieder herausgewaschen. Die meisten Kontakte hatten nach dieser Behandlung nur Spuren Alkali. Irgendein Einfluß auf die Aktivität wurde durch diese Maßnahme nicht hervorgerufen. Die Ausprüfung auf Länge der Reaktionsperiode ist bei diesen Kontakten zur Zeit noch nicht beendet.

Versuche in Me 333a

1.) Dauerausprüfung vom Kontakt 5436

Die Dauerausprüfung des Kontaktes 5436 wurde über 2 weitere Monate in der Ka 2 Ofen II fortgesetzt. In dieser Zeit konnte kein weiteres Abklingen des Kontaktes beobachtet werden. Der Kontakt hat bisher ca. 2 400 Betriebsstunden und war 6 Monate auf einer Temperatur von über 24 mV. Die mit dem Kontakt jetzt noch erzielbaren Reaktionsperioden belaufen sich (einen Aromatengehalt von 62% in der HF-Fraktion vorausgesetzt) bei Ru III 80-165 (25-26,5 mV, 0,6 v/v/h Durchsatz, 15 atü) auf 19 h, bei Vorhydrierungsbenzin 80-165 (25-26,5, 0,75 v/v/h Durchsatz, 15 atü) auf ca. 18 h.

2.) Kontaktausprüfung

Der am 21.5.1941 im Röhrenofen in Me 499 ausgebaute Kontakt 5436 wurde in der Ka 2 Ofen I ausgeprüft. Der Kontakt ist gegenüber dem frischen 5436 etwas abgeklungen. Er verhält sich in Bezug auf Aktivität und Länge der Reaktionsperiode wie der oben beschriebene auf Dauerhaltbarkeit geprüfte 5436.

Im gleichen Ofen wurde nachher ein aus Tonalon ohne Peptisierung hergestellter Kontakt Nr.3424 mit verschiedenen Rohbenzinen ausgeprüft. (Zusammenstellung dieser Versuche in der Tabelle 1). Verglichen mit einem aus $AlCl_3$ hergestellten Kontakt 3063 (siehe Monatsbericht v. April 1941) zeigt der Kontakt 3424 etwas geringere Aktivität, etwas kürzere Reaktionsperioden und um 1-2% geringere Benzinausbeuten. Verglichen mit dem Kontakt 5436 sind zwar bedeutend längere Reaktionsperioden, aber derartige Ausbeuteverschlechterungen (bei Vorhydrierungsbi ca.3-4%, bei Ru-Bi 6-7%) zu beobachten, daß eine praktische Verwendung des Kontaktes trotz seiner einfachen Herstellungsweise in Frage gestellt ist. Eine Erklärung für die hohe Spaltwirkung dieses Kontaktes, die sich naturgemäß besonders auf paraffinbasische Benzine erstreckt, kann bisher nicht gegeben werden.

Die Ausprüfung des Kontaktes 3272 auf Oppauer Tonerde Basis in das Ka 4 (entspricht dem Kontakt 5877, siehe vorhergehender Monatsbericht) wurde beendet. Nachteilig ist auch hier die bei rumänischen Benzinen beobachtete um 2-5% geringere Benzinausbeute gegenüber dem Kontakt 5436.

3.) Fortsetzung der Produktstudien über Kontakt 5436

In der Ka 4 wurde ein neuer Kontakt 5436 (Vereinigung mehrerer Probelieferungen zur Kontaktausprüfung aus Me 998) eingebaut, der leider nicht die günstigen Eigenschaften (besonders hinsichtlich der Bi-Ausbeute) der früheren Chargen zeigte. Er wurde deshalb gegen die 5436 Charge ausgetauscht, die am 13.3.1941 für 499 angeliefert wurde. Über diesen Kontakt werden die laufenden Produktstudien fortgeführt.

Versuche in Me 499

Die Versuche mit dem Kontakt 5877 (Basis: Tonerde Oppau) wurden fortgesetzt. Da diesmal zur gleichen Zeit ein elektrisch beheizter 25 l Ofen (Ka 50st) mit dem gleichen Kontakt in Betrieb genommen wurde, war ein genauer Vergleich zwischen elektrisch beheiztem Einrohrofen und gasbeheiztem Röhrenofen möglich. In der Tabelle 2 sind die in beiden Aggregaten mit verschiedenen Produkten erzielbaren Ergebnisse einander gegenübergestellt. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß sich die Kontakte in beiden Öfen bis auf manchmal notwendige geringe Temperaturunterschiede (in diesen Fällen erfordert der Röhrenofen die höhere Temperatur) gleich verhalten.

Der Kontakt zeigte nach 2 Monaten in beiden Öfen ein schwaches Abklingen, was sich in einer Verkürzung der Reaktionsperiode um 10-20% auswirkte. In Bezug auf Benzinausbeute ist der Kontakt um 3-5% schlechter als der Kontakt 5436. Da auch die Aktivität des ersteren schlechter ist als die des letzteren, lassen sich mit ihm HF-Benzine mit sehr hohem Aromatengehalt (60-65%) nur mit sehr kurzen Reaktionsperioden, schlechten Ausbeuten und hoher Bromzahl erzielen. So konnte z.B. eine HF-Fraktion mit 65% Aromaten aus Ru IV 60-165° nur bei einer Temperatursteigerung bis 29,5 mV, bei einer Reaktionsperiode von 11 h und bei einer Fraktionsausbeute von 69,8% gewonnen werden.

Der Kontakt im Röhrenofen zeigte nach 55 Tagen Betriebszeit 4,6% Gewichtsverlust.

Die Verteilung von Reaktion und Regeneration war bei allen Versuchen

auf die 5 Rohre vollkommen gleichmäßig.

Weiterarbeit

Infolge der Molybdänknappheit sollen Chromkontakte einer nochmaligen Prüfung unterzogen werden. Hierbei soll insbesondere festgestellt werden, ob durch Zugabe von Molybdän zu Chromkontakten wenigstens ein Teil des Molybdäns eingespart werden kann.

Infolge schärferer Qualitätsforderungen[x)] an das HF-Benzin sind weitere Produktstudien über den Kontakt 5436 auf besonders aromatenreiche Benzine erforderlich.

Für den Röhrenofen sind vorläufig Versuche mit dem Kontakt 5931 (auf Basis Aluminattonerde) vorgesehen. Diese Versuche erweisen sich als notwendig, weil dieser Kontakt neuerdings von der Kontaktfabrik als Ersatz für den Kontakt 5436, d.h. als aktivster Kontakt für die Schachtofenanlage in Mbb vorgesehen ist.

---

gez.Dr.Müller

x) Inzwischen rückgängig gemacht; siehe nächsten Bericht.

300000052

Tabelle 1

Vers. Dauer in h	Temp. mV	Druck at	Belast. v/v/h	Ausbeute in Gew.% stab. Anf.	Bi bis 165°	Tief-kühlg.	Gas + Verl.	Koks	A.P. v. stab. Anfall 2-stündlich	Eigenschaften von Benzin d_{20}	A.P.	Arom. Vol.%	Brom-zahl	Vol.% -100°	Produkt
25	24,5 -26,0	15	0,78	87,1	81,8	15	11,2	0,22	-16,4 -15,9 -14,6 -9,3 -8,0 -8,5 -9,3 -12,7 -10,2 -9,2 -8,6 -15,8 -11,6 -7,8	0,800	-9,7	60	3,1	18	
52	25 -26,0	30	0,77	82,3	78,7	3,3	14,3	0,13	3-stdl. -18 -12,8 -18,5 -13,8 -12,0 -12,0 -12,0 -10,1 -12,7 -8,4 -10,6 -7,5 -14,2 -12,7 -10,8 -10,3 -9,8 -7,6	0,797	-10,2	61,5	2,0	20	80-165
23	24 -26,0	15	0,60	78,9	74,0	4,1	16,6	0,42	-9,2 -0,5 -2,8 -10,0 -11,5 -9,8 -13,0 -13,4 -11,0 -6,2 -10,3 -14,1 -9,4 -7,8 -6,1	0,790	-7,8	62,0	2,3	21,5	Ru IV
44	24 -26,5	15	0,60	78,0	75,4	3,6	18,3	0,07	3-stdl. -18 -14,5 -8,6 -11,9 -8,4 -12,7 -12,3 -11,8 -12,8 -14,0 -16,5 -11,5 -17,6 -6,6 -6,6 -5,5 -5,2	0,797	-11,2	63,5	3,0	23	80-165
21	24,5 -26,0	15	0,62	74,6	72,2	4,6	20,8	0,16	-3,8 -4,3 -10,3 -15,8 -14,0 -13,4 -12,7 -10,5 -11,8 -10,6 -8,2 -8,4 -9,1 -9,2 -5,3	0,793	-11,2	60	3,3	25	Ru XII 70-165

Tabelle 2.

Produkt	Druck at	Belastung v/v/h	Temperatur mV	Dauer h	Bi.-165°	A. F.	Aromat	Bromz.	
Vorhydrier.- Bi 80-165°	15 m.H_2 i.ger.D.	0,75	25,0-27,0	25	80,0	5,3	56,1	5,4	333a
			25,0-27,0	22	79,2	5,5	56,1	4,5	499
"	15	0,75	25,0-27,0	18½	80,9	4,4	54,5	6,0	333a
			25,5-27,0	17	82,1	7,9	56,0	4,9	499
"	30	0,75	25,5-27,5	37½	78,2	9,9	58,0	4,5	333a
			25,5-27,1	36¼	79,2	5,8	56,0	3,6	499
"	50	0,75	26,0-27,5	45	72,4	-12,1	59,5	6,3	333a
			25,7-27,5	52	75,4	-10,5	59,0	3,1	499
Rumän. Bi VIII 80-165°	15	0,60	26,0-27,5	17-19	73,2	-9,7	60,0	6,1	333a
			25,8-28,0	23	73,4	-10,6	59,5	6,1	499
Rumän. Bi XII 70-165°	[illegible]	[illegible]	25,8-27,5	15-16	75,2	-10,3	59,5	6,2	333a
			25,8-28,0	14-15	74,6	-12,9	60,5	6,0	499
Rumän. Bi XII 70-165°	30	0,60	26,0-27,5	26	65,8	-15,6	64,0	4,2	333a
			25,8-28,0	26	66,9	-13,2	61,1	4,5	499
Rumän. Bi XII 70-165°	15	0,75	26,0-28,0	12	76,7	7,3	57,0	9,4	333a
			26,0-28,5	12-13	75,4	-8,8	58,7	8,0	499

Leitz

3045-3
30/4.02

Aufgabe : 626 Wa

Aufgabe : Hydroforming (HF-Versuche)

Bearbeiter: Müller, Welz, Treuge

Stand am 1. Juni 1941

Versuche in Me 287

Die Herstellung von formfesten, stückigen HF-Kontakten dadurch, daß ein Teil des $Al(OH)_3$ in der Kolloid- bzw. Schwingmühle fein vermahlen wurde, konnte bisher bei allen in den vorhergehenden Monatsberichten beschriebenen Darstellungsverfahren für Al_2O_3 (aus $Al(NO_3)_3$, aus $AlCl_3$ und aus Aluminat) mit gutem Erfolg angewandt werden. Am festesten wurden dabei die aus Aluminat hergestellten, am schlechtesten die aus $Al(NO_3)_3$ gefällten Aluminiumoxyde. Die Aktivität dieser so hergestellten stückigen HF-Kontakte war trotz des niedrigen Schüttgewichtes ebenso gut wie die der auf gleiche Art dargestellten, aber gepillten Kontakte.

Die Herstellung eines hochaktiven Aluminiumoxydes aus $AlCl_3$ (mit einer Reaktionsdauer von über 40 h bei der Anwendung als HF-Kontakt) ohne nachträgliches Peptisieren mit HNO_3 konnte inzwischen mehrmals reproduziert werden. Auf die gleiche Art und Weise und mit gleichem Erfolg konnte auch ein in Ludwigshafen anfallendes Oxychlorid (Tonalon) verarbeitet werden. Jedoch bereitet bisher die Herstellung einer größeren Menge für Versuche in Me 333 a noch Schwierigkeiten.

Versuche in Me 333 a

Produktstudien

1. Kontakt 5436

Da die Zahl der auszuprüfenden Kontakte ebenso wie die der neu zu untersuchenden Produkte in letzter Zeit immer mehr wuchs, wurde in der Ka. 2 ein neues Ofenaggregat (3 1-Ofen) eingebaut.

Zunächst wurde über einen 5436-Kontakt (Betriebskontakt aus Me 499) das Verhalten zweier neu eingetroffener rumänischer Benzine X und XI im HF-Prozeß untersucht. In beiden Fällen handelt es sich um stark paraffinische Benzine mit einem hohen Leichtbenzingehalt, beim rumänischen Benzin XI beträgt der Gehalt an bis 100° siedenden Anteilen sogar 44 Vol% nach Engler. Dementsprechend liegen die Ausbeuten an HF-Benzin bei beiden Produkten sehr ungünstig (Tabelle 1). Die Koksbildung ist, besonders bei Benzin XI, verhältnismäßig hoch.

Im zweiten Ofen der Ka. 2 (4 l) wird ein seit etwa 5 Monaten in Betrieb befindlicher Kontakt 5436 aus der Ka. 4 im Dauerversuch geprüft. Der Kontakt zeigte im Laufe der Zeit ein teilweises Abklingen. So ließen sich früher innerhalb der Temperaturgrenzen von 475-500° mit rumänischem Benzin Reaktionsperioden von etwa 22-25 h erzielen, während zur Zeit bei gleicher Temperatur die erreichbare Reaktionslänge nur noch 13 h beträgt.

Eine weitere Aufgabe ergab sich durch die Nachprüfung der aus der beheizten Anlage in Me 499 ausgebauten Kontakte. Die Versuche wurden - wie in Me 499 - im Kreislauf und im geraden Durchgang ausgeführt. Dabei wurde beobachtet, daß beim Arbeiten im geraden Durchgang fast durchweg etwas längere Reaktionsperioden erzielt werden konnten, was bisher noch nicht in Einklang mit früheren Feststellungen und mit Ergebnissen in 499 zu bringen war. Ein zweiter 5436-Kontakt aus Me 499 wird zur Zeit nachgeprüft.

2. Kontakt 5877 bzw. 3272 (Oppau)

Bei der Ausprüfung eines aus Oppau erhaltenen aktiven Aluminiumoxyds in Me 287 zeigte sich, daß 3 verschiedene Proben deutliche Unterschiede in der Aktivität aufwiesen, was sich in verschieden langen Reaktionsperioden äußerte. Es mußte daher angenommen werden, daß das Aluminiumoxyd nicht einheitlich war. Aus diesem Grunde wurde ein Teil des daraus für die beheizte Anlage in Me 499 hergestellten Kontaktes im 25 l-Ofen der Ka. 5 Ost eingebaut, um auf diese Weise die Ergebnisse von 499 nachzuprüfen. Eine andere Probe des Aluminiumoxydes kam - nach Tränkung mit MoO_3 - in der Ka. 4 zum Einbau. Die Versuchsergebnisse der Ka. 5 Ost stimmen bezüglich der Reaktionsdauer weitgehend mit denen von Me 499 überein, über die Ausbeuten lassen sich an Hand der bisher vorliegenden Vergleichsversuche noch keine endgültigen Aussagen machen. Augenfällig ist nur, daß der in Ka. 4 eingesetzte Kontakt weitaus aktiver ist. Auch ausbeutemäßig sind die Ergebnisse mit diesem Kontakt günstiger, und die Rückstandsbildung beim Vorhydrierungsbenzin ist geringer als bei gleichen Versuchen in Ka. 5 Ost. Zusammenfassend kann man jedoch sagen, daß die Ausbeuten an stabilisiertem Anfall beim Oppauer Kontakt etwas schlechter sind als bei unserem 5436-Kontakt.

Versuche in Me 499

A. Unbeheizte Anlage

Wie im vorigen Monatsbericht angedeutet, wurden während der Betriebsperiode in der Berichtszeit die drei Kontakte in den Öfen A, B und C folgendermäßen eingebaut:

Die Anordnung der drei verschiedenen aktiven Kontakte im Ofen A blieb bestehen. Im Ofen B wurden die Kontakte 5634 und 5436 zu je 50 % eingebaut, während im Ofen C nur der aktivste Kontakt 5436 eingebaut wurde. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Ofeneingangstemperaturen in den drei Öfen gleich angenommen wurden und im Laufe des Versuches die Temperaturen gleichmäßig hochgefahren wurden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Vergleicht man die mit dieser Kontaktanordnung und Temperaturführung erhaltenen Ergebnisse mit denen der vorhergehenden Fahrweise, d.h. steigende Eingangstemperaturen von Ofen A nach Ofen C und drei Kontakte in den einzelnen Öfen, so ist festzustellen, daß bei gleichem Aromatengehalt von 55-60 Vol% der erhaltenen

HF-Fraktion die Periodenlänge um etwa 1/3 verlängert wird. Die Ausbeuten an stabilisiertem Flüssiganfall sind entsprechend der höheren Temperaturen im Ofen A und der dadurch bedingten höheren Aufspaltung gegenüber der Fahrweise mit drei Kontakten pro Ofen um 1-2 % geringer. Fährt man andererseits genau so lange wie nach der vorhergehenden Fahrweise auf denselben Aromatengehalt, so erhöht sich die Ausbeute an HF-Fraktion um 2-3 %, wobei die Endtemperaturen um 0,5 mV im allgemeinen tiefer liegen, als in der vorigen Betriebsperiode.

Da die grundlegenden Versuche im unbeheizten Ofen als abgeschlossen zu betrachten sind, wurde die Anlage einstweilen abgestellt, um für katalytische Krackversuche herangezogen zu werden, welche zur Zeit vordringlich durchgeführt werden müssen.

B. Röhrenofen

Im Röhrenofen wurde am 9.4.41 ein 5436 Kontakt (7 mm Pillen) eingebaut, dessen Aktivität befriedigend war. Nach 37 Tagen mußte der Kontakt wieder ausgebaut werden, weil er scheinbar ein deutliches Abklingen seiner Aktivität zeigte, was aus Tabelle 4 ersichtlich ist. Der Ausbau ergab einen Kontaktverlust von etwa 20 %, sodaß die Aktivitätsabnahme wahrscheinlich auf den Kontaktschwund zurückzuführen ist. Die Kontaktfestigkeit hat außerdem während der 37 Tage Betriebsdauer sehr stark nachgelassen. Es wurde beim Ausbau weiterhin festgestellt, daß der Kontaktverlust in den einzelnen Rohren sehr unterschiedlich ist. Er schwankte von 7-40 %. Dadurch ist wohl auch die unterschiedliche Temperaturführung und das zeitlich etwas verschobene Regenerationsende in den einzelnen Rohren zu erklären. Ein verschiedenartiges Arbeiten der Rohre während der HF-Fahrt konnte an Hand von Anilinpunkten nicht festgestellt werden. Der ausgebaute Kontakt wird in einem 3 l außenbeheizten Ofen nochmals auf seine Aktivität hin untersucht.

26.[illegible].41 wurde der Kontakt 5877 in stückiger Form (aktive Tonerde Oppau 967 in der Kontaktfabrik mit 10 % MoO_3 getränkt) eingebaut. Kontaktfestigkeit und Aktivität im frischen Zustand waren befriedigend. Da sich allerdings herausstellte, daß nicht die gesamte Kontaktcharge die absolut gleiche Aktivität aufwies, wurde eine mittlere Probe dieser Kontaktlieferung in einem außenbeheizten 4 l Ofen eingebaut, wie an anderer Stelle schon berichtet ist.

Es wurden über diesen Kontakt eine Reihe von Versuchen mit Vorhydrierungsschwerbenzin 80-165° bei 15 atü im geraden Durchgang und im Kreislauf, sowie bei 30 atü im Kreislauf gefahren. Es zeigte sich, wie in bisherigen Betriebsperioden schon, auch diesmal die Erscheinung, daß einige Versuche, trotz vollkommen gleicher Versuchsbedingungen, um etwa 60-70 % kürzere Periodenlängen ergaben. Eine Erklärung dieser Erscheinung kann noch nicht gegeben werden, und es werden die Versuche in dieser Richtung weiter fortgesetzt.

Weiterarbeit

In letzter Zeit hat das katalytische Kracken immer mehr an Bedeutung gewonnen. Es erwies sich deshalb als unbedingt notwendig, die HF-Versuche zugunsten der katalytischen Krackversuche zu reduzieren. So werden von den 3 1,2 l Öfen zur Kontaktausprüfung in Me 287 2 abgestellt und für katalytisches Krakken und Synolversuche benutzt. Auch in Me 499 wird die Anlage 1 für katalytisches Kracken (150 l Ofen) herangezogen. Bei den HF-Versuchen werden die Produktstudien mit einem Ofen in Me 333 a (Ka. 4), der Dauerversuch mit Kontakt 5436 (Ka. 2) und die Vergleichsversuche zum Röhrenofen in der Ka. 5 Ost weiter fortgesetzt. In Me 499 werden nur noch Versuche im Röhrenofen durchgeführt. Außerdem sind noch Raffinationsversuche an HF-Benzinen geplant, zur Klärung der Lagerbeständigkeit der gebleiten HF-Benzine.

300000057

Tabelle 1 Kontakt 436

Versuchs-Nr.	Temp. mV	Druck at	Belastg. l/v/h	Ausbeute in Gew% unstabil. Anfall	Bi bis 165°	Tief-kühlg.	Gas + Verl.	Koks	A.P. vom unstabilisierten Anfall 2-stündlich	Eigenschaften des Bi bis 165° d_{20}	A.P.	Arom. Vol%	Brom-zahl	Glas-zahl	Oktan-zahl	Produkt
126	25,3 -27,0	15	0,60	79,3	77,2	3,6	16,7	0,43	-10,2-9,4-5-8-6,6-11,7-9,6-9,5-5-10,8-7,4-7,4-4,8	0,789	-6,4	57,1	6,0	2,1	80,0 + Pb 89,5	Rum.Bi 80 - 165°
12[illegible]	25,7 -27,0	15	0,60	74,4	72,4	4,3	20,4	0,95	-8,6+0,8-11,8-14,4-10,4-9,4-2,5	0,785	-6,8	55,6	6,4	2,0	83,5 + Pb 90,0	Rum. Bi XI 80 - 165°

Tabelle 2 Kontakt 3272 (Oppau) Ka. 4

									A.P. vom unstabilisierten Anfall 2-stündlich							
36	24,5 -26,0	15	0,75	87,9	83,8	1,5	10,4	0,16	-10,7-6,5-9,3-11,2-10,4-7-12,9-9,4-7,1	0,796	-9,2	58,5	3,9	3,8	80,0 + Pb 89,0	Vorhydr.Bi 80 - 165
51	25,0 -26,5	30	1,0	86,7	83,4	1,5	11,7	0,07	-14,3-9,4-9,2-8,6-7,6-11,5-12,2-11,3-10,3-10,3-11,0-7,4-7,9	0,797	-8,7	58,3	3,1	1,4	80,5 + Pb 89,5	"
63	25,5 -26,9	50	1,0	81,5	79,1	3,6	14,9	0,06	-2,6-6,8-9,3-9,3-6,8-8,6-12,6-11,3-14,5-13,5-13,0-12,3-14,6-11,3-9,8-8,8-4,1	0,795	-11,3	59,9	2,4	1,6	82,5 + Pb 90,5	"
50	24,0 -26,0	15	0,6	81,5	78,3	5,0	13,4	0,15	-6,7-11,4-9,3-11,2-8,1-8,6-12,1-12,0-11,8-7,2-9,3-8,9-5,6	0,793	-11,3	60,8	3,5	2,0	83,0 + Pb 89,5	Rum.Bi III 80 - 165°
115	25,0 -26,2	15	0,6	75,1	73,2	8,1	16,6	0,17	-12,4-4,6-6,1-6,5-7,4-9,8-6,4-6,7-11,0-9,8-6,5	0,790	-13,1	62,2	3,5	4,4	84,5 + Pb 91,0	Rum.Bi X 80 - 165°
20	25,0 -26,5	15	0,6	70,6	60,2	6,6	22,3	0,52	-9,6-7,9-18,3-3,5-9,8-5,8	0,784	-8,4	50,4	4,1	-	82,0 + Pb 90,0	Rum.Bi VII 80 - 165°

Ka. 5 Ost

29,5	25,0 -27,0	15	0,70	85,9	80,4	0,9	13,0	0,18	-6,4-7-10,2-12,8-14,2-11,8-11,3-8,4-5,6	0,797	-9,0	57,0		5,3	-	Vorhydr.Bi 80 - 165°
37,5	25,5 -27,5	30	0,72	83,8	78,2	4,4	11,6	0,21	-10,4-11,5-10,8-8,2-16-12,6-15-12,4-14-4,4	0,794	-9,9	57,9		4,5	-	"

300000058

Tabelle 3

Me 499
Unbeheizte Anlage

Produktverteilung und -Qualität beim Fahren von Vorhydrierungsbenzin und zwei rumänischen Benzinen über Kontakt 5633, 5634 und 5436 bei verschiedenen Temperaturen

Versuch und Produkt	Versuchsdauer	Ofeneingangstemp. Beg. d. Reaktion	Ofeneingangstemp. Ende	Druck atü	l H_2 pro l Öl	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew% stab. Anfall	stab. Bi	Tiefkühlg.	Trokkengas	Rückstd.	Koks	d_{20}	A.P.	Arom. Vol%	Br.Z.	O.Z. (+ Pb)
69 Vorh.Bi.	37	27,0 27,5 28,0	29,1 29,3 29,2	30	500	0,590	82,0	78,4	4,1	15,0	4,0	0,5	0,794	-12,4		4,45	81,5 (91,0)
70 Vorh.Bi	41	27,2	29,5 29,3 29,5	30	500	0,588	79,6	76,0	6,8	13,1	3,6	0,6	0,794	- 9,8	56,9	3,3	81,5 (90,0)
79 Vorh.Bi.	38	27,6	28,8 28,8 29,0	30	500	0,589	83,2	79,2	7,6	7,0	4,0	0,2	0,796	- 7,8		3,6	
71 Vorh.Bi.	44	27,2	29,5 29,1 29,5	50	500	0,574	72,4	71,6	14,4	10,2	3,2	0,6	0,793	-12,2	59,8	3,5	82,0 (89,5)
72 Vorh.Bi.	94	27,6	29,0 29,0 29,0	50	500	0,577	74,8	70,4	11,1	14,[illegible]	3,7	0,2	0,797	-13,6	58,1	3,7	81,0 (89,5)
76 Vorh.Bi.	64	27,7	28,6 28,6 28,6	50	500	0,540	76,80	74,3	10,8	11,1	2,5	0,2	0,792	-12,8		2,8	
74 Ba 8	17	28,0	30,0 30,0 30,0	15	500	0,617	72,7	70,0	11,1	15,5	3,7	0,7	0,795	-12,5	57,5	6,8	82,0 (89,0)
77 Ba 8	12	28,0	29,6 29,6 29,6	15	500	0,558	78,0	74,7	9,15	10,5	3,3	1,1	0,792	-12,2		6,3	82,5
75 Ba 9	17	28,0	30,0 30,0 30,0	15	500	0,604	73,7	71,0	11,4	14,2	2,7	0,7	0,793	-10,4		7,3	81,5 (89,0)
80 Ba 9	11	28,0	29,6 29,6 29,6	15	500	0,600	77,6	74,7	10,7	9,6	2,95	0,6	0,792	-9,8			

Nr 499
Röhrenofen

Tabelle 4

Produktverteilung und -Qualität beim Fahren über Kontakt 5436 (7 mm Pillen) mit Vorhydrierungsschwerbenzin u. Ru VIII auf etwa gleichen Aromatengehalt und Abhängigkeit der Periodenlänge von der Aktivität.

Versuchs-Nr. und Produkt	Versuchs-Dauer	Ofeneingangstemp. °C Mitte Reaktion	LHV °C Mitte Reaktion	Druck atü	l H_2 pro l Öl	Belastg.	Ausbeute in Gew% stab. Anfall	stab. Bi	Tief-kühlg.	Trok-kengas	Rückstd.	Koks	d_{20}	A.P.	Arom. Vol%	Br.Z.	O.Z. (+ Pb)
85 Vorhydrierungsprodukt	23	25,0	27,0	15	500	0,701	88,8	84,9	1,9	8,9	3,9	0,4	0,792	-5,0	54,6	4,2	77,5 (87,5)
107 Vorhydrierungsprodukt	14	25,0	27,1	15	500	0,786	83,7	79,35	5,55	10,05	4,35	0,5	0,793	-8,0	56,0	4,5	79,0
87 Vorhydrierungsprodukt	28 Kreise	25,5	27,0	15	750	0,744	88,4	83,6	2,2	8,6	4,6	0,3	0,799	-7,8	54,6	4,3	77,5 (87,0)
109 Vorhydrierungsprodukt	18 Kreise	25,5	27,1	15	500	0,705	87,0	81,9	5,0	7,5	5,1	0,4	0,796	-8,8	56,1	5,2	79,0
82 Ru 4	15 Kreise	25,5	27,0	15	750	0,747	93,4	80,4	6,8	9,2	3,0	0,5	0,793	-8,6	56,0	4,75	79,5 (87,5)
108 Ru 4	10 Kreise	25,5	27,0	15	750	0,830	92,9	79,6	6,75	8,75	3,1	0,3	0,786	-4,4	54,4	5,5	81,0 (82,0)

Weitergabe außerhalb des
Versuchslaboratorium darf
nur auf Veranlassung des
Laboratoriumsleiters erfolgen.

3045-3
3014.02

Aufgabe : 626 Br.

Aufgabe : Hydroforming (HF-Versuche)

Bearbeiter : Müller, Treuge, Welz

Stand am 1. April 1941

Versuche in Me 284

Es wurden mehrere Aluminiumoxyde über $AlCl_3$ hergestellt, die sich alle als sehr aktiv erwiesen. Aus solchen Aluminiumoxyden konnten in 2 Fällen HF-Kontakte gewonnen werden, die mit rumänischem Benzin bis 165° bei einer Temperatursteigerung bis 500° Reaktionsperioden bis zu 50 h gestatteten. Durch diese Art der Kontaktherstellung scheint auch die Peptisierung überflüssig zu werden, da ein unpeptisiertes Al_2O_3 die gleiche Güte wie die mit HNO_3 peptisierten aufwies. Eine eingehende Ausprüfung eines solchen Kontaktes erfolgt in Ka. 2, Me 333a .

Bei Al_2O_3 aus Aluminat ist es inzwischen gelungen, formfeste stückige Kontakte herzustellen. Das gleiche wird mit Al_2O_3 aus $Al(NO_3)_3$ und $AlCl_3$ versucht werden. Diese stückigen Kontakte sollen hinsichtlich ihrer Aktivität mit gepillten aus der gleichen Charge verglichen werden.

Versuche in Me 333a

Produktstudien

1.) Kontakt 3063

Das aus $AlCl_3$ hergestellte, mit HNO_3 peptisierte Aluminiumoxyd hatte sich schon in den Kleinversuchen in Me 287 als sehr aktiv erwiesen. Zur weiteren Ausprüfung wurde deshalb ein auf dieser Basis hergestellter Kontakt (Nr. 3063) im 4 l-Ofen der Kammer 2 in Me 333a eingebaut. Die Versuchsergebnisse mit verschiedenen Produkten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß der Kontakt infolge seiner geringen Koksbildung alle anderen bisher ausgeprüften Kontakte hinsichtlich der erzielbaren Periodenlängen weit übertraf. Sie ließen sich mit Vorhydrierungsbenzin Reaktionszeiten von 3 Tagen erreichen. Infolge höherer Gas- und C_3C_4-Bildung sind die Benzinausbeuten jedoch geringer als beim 5436-Kontakt. Von den in Tabelle 1 zusammengestellten rumänischen Benzinen zeigt das rumänische Benzin III die längsten Reaktionszeiten und auch die besten Ausbeuten an HF-Benzin. Bezüglich der neu untersuchten rumänischen Benzine VIII und IX ist zu sagen, daß sich das rum. Bi IX infolge seines höheren Gehaltes an Leichtsiedenden etwas ungünstiger verhält, als das rumänische Bi VIII. Im weiteren Verlauf der Versuche soll ein aus $AlCl_3$ hergestelltes, unpeptisiertes Aluminiumoxyd ausgeprüft werden, das im Kleinversuch ebenfalls gute Ergebnisse hatte.

Weiterarbeit

Die Versuche zur Herstellung formfester stückiger Kontakte sollen besonders beschleunigt werden, um eventuell noch solche Kontakte für Moosbierbaum verwenden zu können. Außerdem soll die Beeinflussung der Kontakte durch nachträgliche HF-Behandlung untersucht werden. Auch die Versuche zur Einführung einer Isomerisierungskomponente im Kontakt sollen wieder aufgenommen werden.

In 333a werden die Produktstudien an den inzwischen neu eingetroffenen Benzinen fortgesetzt. Außerdem sollen der Ludwigshafener (Abrieb der Charge Pölitz) und ein aus $AlCl_3$ ohne Peptisierung erhaltener HF-Kontakt eingehend geprüft werden.

1. In 499 wird 1. im Röhrenofen ein neuer 5436 Kontakt eingebaut, 2. in der unbeheizten Anlage, eine neue Anordnung der bisher schon vorhandenen Kontakte in den Öfen B und C vorgenommen.

2. Kontakt 5436

In der Kammer 4 wurden die Versuche mit dem Kontakt 5436 fortgesetzt. Die Reaktionszeiten des Kontaktes sind zwar kürzer als bei 3063, jedoch sind die Benzinausbeuten höher infolge besserer Produktverteilung (Tabelle 2). Auch hier ergab sich, daß die neu untersuchten rumänischen Benzine VIII, IX und VII ein in der genannten Reihenfolge immer ungünstigeres Verhalten bezüglich Periodenlänge und Ausbeute zeigten, was durch den in obiger Reihe steigenden Gehalt an leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen begründet ist. Am vorteilhaftesten verhält sich ein sehr oktanisches rum. Benzin VI.

Weiterhin wurde noch ein über Kontakt 5058-Leuna totalbenziniertes Vorhydrierungs-Produkt im HF-Prozeß untersucht. Während das Vorhydrierungsbenzin 80-165° ca. 14% Aromaten enthält, ist die gleiche Fraktion des Totalbenzinierungsproduktes praktisch aromatenfrei mit einem entsprechend höheren Paraffingehalt. Um ein HF-Benzin mit einem Aromatengehalt von ca. 60% zu erhalten, ist deshalb beim Totalbenzinierungsprodukt notwendigerweise eine höhere Temperatur erforderlich als beim Vorhydrierungsbenzin, was andererseits eine schlechtere Ausbeute beim Totalbenzin zur Folge hat. (Tabelle 1 und 2).

Es wurde dann noch das Verhalten eines HF-Rückstandes über 165° aus Vorhydrierungsbenzin über Kontakt 5436 untersucht und zwar zunächst bei 50 und 70 at mit einer Belastung von 0,5 v/v/h. Die dabei stattfindende Aufspaltung ergab 33 bzw. 35 Gew.% bis 165° siedende Anteile mit einem Aromatengehalt von etwa 86-88%. Die Koksbildung betrug 1,5-2%. Da der Rückstand eines bei 30 at HF-behandelten Vorhydrierungsbenzins etwa 4,5% beträgt, läßt sich also durch die geschilderte nachträgliche Aufspaltung des Rückstandes eine Ausbeutesteigerung des HF-Benzins um 1,5-2% erreichen. Die Versuche werden fortgesetzt.

Versuche in der Ka. 5 Ost

Es sollte versucht werden, ob durch Übertragung der für die reine Dehydrierung von Hydroaromaten gültigen Bedingungen (50 at, 5 000 l Gas/l Öl) auf den HF-Prozeß eine wesentliche Steigerung der Reaktionszeit erzielt werden kann. Die zu diesem Zweck in der Ka. 5 Ost durchgeführten Versuche ergaben folgendes: Infolge der durch die hohe Kreislaufgasmenge bedingten niedrigen Verweilzeiten findet bei Temperaturen von etwa 490-510° zunächst nur eine Aromatenbildung durch Dehydrierung vorhandener Naphthene statt, während eine Cyclisierung erst bei höheren Temperaturen, etwa 510-530° eintritt. Um auf einen gewünschten Aromatengehalt von etwa 60% zu kommen, ist also eine schnelle Steigerung der Temperatur erforderlich, wodurch einerseits die Ausbeute herabgesetzt, andererseits die erhoffte Verlängerung der Reaktionszeit nicht erreicht wird.

Versuche in Me 499

A. Röhrenofen

Um gewisse Aussagen über die Abriebfestigkeit von gepilltem HF-Kontakt zu machen, wurde, wie im vorigen Monatsbericht schon angedeutet, ein 5436-Kontakt nach 220 Std. Betriebsdauer abermals eingebaut. In dieser zweiten Betriebsperiode von 743 Std. ergab sich kaum ein Kontaktverlust, doch hatte die Festigkeit der Pillen etwas nachgelassen. Weiterhin zeigte sich, daß der Kontakt nach 963 Betriebsstunden an Aktivität verloren hatte, was aus folgender Tabelle hervorgeht.

Vers.Nr. u.HF.-Periode	Einspritzprodukt	Fahrbedingungen Durchs. v/v/h	Temp.	Druck	H_2 1/1 Oel	Period. Länge Std.	flüss. Anf. stab.	stab. H.F. Frakt.	Aromat. HF.Fr.	Bemerkung
54 a 2.HF.-Periode	vorh.Bi 80-165°	0,75	25,5/ 28,0	15	500	20	84,5	76,8	57,9	gerad. Durchg
80 a 28.H.F.-Periode	"	0,78	"	"	"	15	80,2	78,24	52,8	"

Der ausgebaute Kontakt ergab in einem 1,7 l Ofen eingebaut noch immer eine Reaktionstemperatur von 475°. Die Ursache der Aktivitätsabnahme im Röhrenofen kann vorläufig nicht angegeben werden und kann mit einer ungleichmäßigen Beaufschlagung der 5 Rohre nicht erklärt werden, da die Temperaturkurven der einzelnen Rohre während der Regeneration vollkommen gleichzeitig verliefen.

Weiterhin wurden Versuche mit Vorhydrierungsschwerbenzin durchgeführt, um den Einfluß der H_2-Konzentration im Kreislaufgas auf gebildete Koksmenge und damit auf die Periodenlänge zu studieren. Es konnte bisher jedoch kein klares Bild darüber gewonnen werden.

Zur Vervollständigung der Versuchsreihe, in der unbeheizten Anlage den Einfluß des Druckes beim Fahren mit rumänischem straight run Benzin zu studieren, wurde im Anschluß an den im vorigen Monatsbericht mitgeteilten Versuch bei 15 atü dieses Benzin (Ru V) bei 30 atü gefahren. (Siehe Tabelle 4). Die Erhöhung des Druckes macht sich in einer Verlängerung der Fahrperiode bemerkbar, gleichzeitig nimmt aber die Benzinausbeute, wegen erhöhter Vergasung gegenüber der bei 15 atü, ab.

Weiterhin wurden 3 rumänische Benzine verschiedener Lieferung gefahren, von denen das eine (RU VII) so tief abgeschnitten war, daß, um bei 15 atü auf einen Aromatengehalt von 60 Vol% zu kommen, höhere Temperaturen angewandt werden müßten, was eine Periodenlänge von 10 Stunden bedingte bei einer Benzinausbeute von 71,1%. Das zweite Benzin (RU VIII) mit einem hohen Anteil an paraffinischen KW erforderte ebenfalls Temperaturen von 510-555°, um über 12 Std. auf 60 Vol% Aromaten zu kommen. Die Benzinausbeute beträgt 73,1% Am ungünstigsten verhält sich das dritte rumänische Benzin (Ru IX) mit einer Periodenlänge von nur 9 Stdn. und einer Benzinausbeute von 72%. Bei Drucken von 30 atü konnte die Periodenlänge fast verdoppelt werden. Die Rückstandöl-Bildung ist geringer als bei 15 atü, doch fällt die Benzinausbeute wegen großer Vergasung gegenüber 15 atü um 2-3% schlechter aus.

Auch im unbeheizten Ofen wurde der Einfluß der H_2-Konzentration im Kreislaufgas auf die Koksbildung und damit auf die Periodenlänge untersucht. Nach den in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuchen bei 15 bzw. 50 atü macht sich kein merklicher Unterschied zwischen den Periodenlängen bei Änderung der H_2-Konzentration bemerkbar, wobei allerdings berücksichtigt werden muß, daß auf einen nicht so hohen Aromatengehalt gefahren wurde und bei diesen milderen Bedingungen die Koksbildung an und für sich geringer ist. Es sei fernerhin darauf aufmerksam gemacht, daß beim Fahren von H_2 im geraden Durchgang durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit der Abgase Kohlenwasserstoffe mitgerissen werden, welche sich bilanzmäßig sehr schwer erfassen lassen, sodaß diese Versuche meistens schlechtere Bilanzen ergeben als die im Kreislauf gefahrenen Versuche.

Aufgabe 686

300000064

Tabelle 1 Versuche mit Kontakt 3063

Versuchsdauer in Stdn.	Temp. mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew.% stabil. Anfall	Bi bis 165°	Tiefkühlg.	Gas + Verl.	Koks	A.P. vom unstabilisierten flüssigen Anfall 4 stdl.	Eigenschaften des Bi bis 165° d_{20}	A.P.	Arom. Vol%	Bromzahl	Glasschale	Oktanzahl	Produkt
73	25,0 -26,5	30	0,75	86,0	81,8	4,2	9,7	0,12	-11,6 -12,5 -12,7 -11,4 -11,1 -12,2 -9,9 -11,9 - 9,6 -13 -12,4 -11,1 -11,4 -11,4 -12,6 - 8,0	0,795	-11,4	60,5	2,4	1,7	80,0 +Pb 89,0	Vorhydr. Bi 80 - 165°
56	24,6 -26,0	15	0,62	81,5	77,7	3,1	15,3	0,08	- 20 - 7,3 -11,8 - 9,6 -15,8 -16,1 -15,1 -16,2 -15,9 -15,2 -12,6 -14,8 -15,2 - 8,0 - 6,8	0,793	- 9,4	60,4	4,1	2,3	82,0 +Pb 90,0	Rum. Bi III 80 - 165°
48	25,0 -26,5	15	0,59	75,3	72,4	5,9	18,1	0,20	-15,6 -20 -1919,1 -15,7 -10,8 -15,5 -11,6 - 7,4 -16 -12,5 - 8,0 - 6,8 - 6,8	0,789	-12,2	62,0	3,3	3,0	82,0 +PB 90,0	Rum.Bi VIII 80 - 165°
27	25,0 -26,5	15	0,76	79,2	74,8	6,5	14,1	0,16	-15,7 -11,4 - 6,3 -18,4 -14,8 -11,4 -11,5 -11,5	0,791	-13,4	62,0	3,3	3,0		"
33	25,0 -26,5	15	0,60	73,9	71,7	7,9	17,7	0,51	-20 -12,1 -14,8 -20 -14,7 -13,7 -11,1 -15,4 -12,2	0,793	-16,4	62,2	3,0	2,9		Rum.Bi IX 70 - 165°
72	25,0 -26,5	30	0,77	74,2	70,2	7,8	17,9	0,08	-11 -9,1 - 5,4 -19,8 - 4,3 -14,0 -14,8 -15,9 -16,5 -13,7 -12,8 -12,2 -15,6 -12,5 -10,8 - 7 - 9,9 -11,3 -11,8 - 7,2	0,786	-11,8	62,9	2,2	2,0	83,0	Totalbenzinierungs-Bi

Tabelle 2 Produktstudien mit Kontakt 5436

28	24,5 -26,0	15	0,59	89,7	86,3	0,84	9,4	0,14	-17,5 -14,2 - 8,6 -12,2 -15,8 -12,7 -12,6 -12,9 - 6,6 -11,4 -12,2 -11 -10,4 - 9,5 - 3,8	0,797	-6,8	60,3	2,4	1,1	84,5 +Pb 91,0	Rum.Bi VI 80 - 165°
15	25,5 -26,5	15	0,58	80,9	78,4	3,6	15,0	0,55	-17,9 -14,3 - 8,6 -10,2 -11,2 - 7,0 - 4,7 - 7,2	0,791	-10,8	60,7	2,5	2,0	80,0 +PB 89,0	Rum.Bi VIII 80 - 165°
14	25,0 -26,5	15	0,60	80,0	78,1	4,5	15,0	0,52	-18,2 - 1,4 - 5,4 - 7,0 -12,5-11,0 -10,0 - 4,3	0,794	-10,7	61,7	2,2	4,7	81,0 +Pb 88,0	Rum.Bi IX 70-165°
11	25,5 -27,0	15	0,60	78,6	75,9	5,2	15,8	0,41	- 2,0 - 1,4 - 2,3 - 6,4 -13 - 6,8	0,788	- 9,3	60,6	2,0	1,3	82,5 +Pb 90,0	Rum.Bi VII 70 - 165°
17	25,0 -26,5	15	0,60	80,4	75,6	3,2	15,9	0,53	-15,8 -11,8 -10,1 -11,8 - 7,4 - 5,8 - 7,8 - 9,8 - 3,2	0,789	-6,0	57,2	2,8	3,1		Totalbenzinie-rungsbi
19	25,0 -27,0	30	0,97	75,5	72,1	4,4	19,9	0,22	+ 5,0 - 5,4 - 6,1 -12,7 -14,3 - 9,2 -10,8 -11,2 -13,8 - 5,6	0,788	- 7,7	58,5	2,7	2,1		"

Aufgabe 626

Me 499 Unbeheizte Anlage

Tabelle 3

Einfluß von Druck auf Periodenlänge beim Fahren im Kreislauf u. im geraden Durchgang mit Vorhydrierungsschwerbenzin

Versuchs-Nr.	Vers. Dauer	Ofen-Eingangstemp. in mV Beg. d. Reaktion	Ende	Druck (atü)	l H_2 pro l Oel	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew.% stab. Anfall	stab. Benzin	Tief-Kühlg.	Trocken-gas	Rückst. 165°	Koks	d_{20}	Ä.P.	Arom. Vol%	O.Z. (+Pb)	Bromzahl	Glasschale
52	34	A 27,0 B 27,5 C 28,0	29,5 29,0 29,8	15	500 ger. D.	0,60	88,4	84,4	4,0	7,0	4,1	0,55	0,786	+3,9	45,1	76,0 (87,0)	6,8	0,8
53	36	A 27,0 B 27,5 C 28,0	29,0 29,0 29,4	15	500 Krslf.	0,62	88,3	85,2	4,7	7,6	4,1	0,51	0,790	+3,7	43,4	74,5 (85,5)	8,8	1,8
54	57	A 27,0 B 27,5 C 28,0	28,2 28,0 29,0	50	750 ger. Dchg.	0,60	75,0	73,7	5,1	19,6	1,55	0,05	0,783	-0,7	48,5	78,0 (87,5)	2,8	3,8
46	56,5	A 27,0 B 27,5 C 28,0	28,1 28,0 29,0	50	750 Krslf.	0,59	79,7	77,4	10,3	9,9	2,3	0,11	0,790	-3,0	51,1	80,0 88,5	3,2	1,6

Me 499, Unbeheizte Anlage

Tabelle 4)

Produktverteilung u. Produktqualität bei verschiedenen Drucken beim Fahren von Ru VII, Ru VIII, Ru IX

43 Ru V-Bi	34	27,0 27,5 28,0	29,0 29,2 29,1	30	500	0,585	74,3	70,3	11,8	13,15	4,1	0,7	0,795	-11,2	62,4	81,5 (89,0)	4,8	0,5
38 Ru-VII Bi	15	27,8 28,0 28,1	30,0 30,0 30,0	15	500	0,615	74,8	71,1	10,3	11,5	3,7	0,8	0,793	-10,6		81,0 (88,5)	8,1	5,4
59 Ru VIII	12	27,5 28,0 28,3	29,9 30,0 30,1	15	500	0,604	76,3	73,1	9,5	13,3	3,2	0,85	0,793	-10,0	56,3	80,5 (88,5)	8,1	4,3
61 Ru VIII	21	27,5 28,0 28,3	29,8 30,0 30,4	30	750	0,643	70,8	69,6	12,4	14,5	2,25	1,2	0,789	-11,4	57,1		7,4	3,6
64 Ru IX	14	27,8 28,3 28,6	30,1 30,7 31,0	15	500	0,633	78,5	75,5	7,32	13,6	2,96	1,32	0,786	-6,8			7,9	5,9
65 Ru IX	16	27,5 28,5 28,5	29,2 29,3 30,0	30	500	0,616	70,2	70,24	13,7	14,6	0,85	0,63	0,789	-11,8	62,1		5,7	5,6

Aufgabe : 626

Aufgabe : Hydroforming (HF-Versuch)

Bearbeiter : Müller, Treuge, Weiz

Stand am 1. Februar 1941

Versuche in Me 287

3 verschiedene Methoden zur Herstellung von hochaktivem Al_2O_3 für HF-Kontakte werden geprüft.

1. MO_3 wird in H_2SO_4 gelöst und mit $Al(NO_3)_3$ gemischt. Dann werden mit NH_3 Al_2O_3 und MoO_3 gemeinsam aus saurer Lösung gefällt.
2. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ wird ca. 12 h auf 150°, dann die gleiche Zeit auf 200° erhitzt und anschließend mit verdünntem NH_3 in der Kugelmühle vermahlen. Das Al_2O_3 wird Cl-frei gewaschen, getrocknet und wie üblich mit HNO_3 peptisiert.
3. (Herstellung nach O.Z. 11 910) Al_2O_3 wird aus Aluminat mit HNO_3 bei PH 6 gefällt, gewaschen, getrocknet und wie üblich peptisiert.

Nach den beiden letzten Methoden konnten die besten Aluminiumoxyde gewonnen werden. Die HF-Kontakte aus solchen Aluminiumoxyden gaben mit rum.Bi 80-165° bei 470-500° Reaktionsperioden von ca. 30 Stdn. Die Reproduzierbarkeit dieser Kontakte muß noch erhärtet werden.

Das Austauschen von Al_2O_3 gegen andere Metalloxyde, z.B. ZnO oder MgO ergab völl inaktive Kontakte, die auch bei 530° nur A.P. von ungefähr 25 lieferten.

Da die Herstellung von abriebfesten Pillen aus dem Kontakt 5436 in letzter Zeit in der Kontaktfabrik Schwierigkeiten macht, soll versucht werden, stückiges Al_2O_3 insbesondere durch Verformen mittels der Strangpresse herzustellen.

Versuche in Me 333a

1. Kontaktausprüfung

Von dem schon vorher (s. Monatsbericht 1. Dez.1940) in Me 287 untersuchten Ludwigshafener Kontakt Lu 73/60 wurden 3 l im 4 l-Ofen der Ka.2 eingebaut und im Kreislauf ausgeprüft. Hinsichtlich der Arbeitstemperaturen verhält er sich wie der Kontakt 5436, jedoch war die Produktverteilung beim rumänischen Benzin (bei 15 at) ungünstiger (Tabelle 1). Mit Vorhydrierungsbenzin ließen sich bei 50 at dieselben Ergebnisse erzielen wie mit 5436.

2. Produktstudien

Nach Ausprüfung des Lu-Kontaktes wurden die Produktstudien mit dem im vorigen Monatsbericht als besonders aktiv bezeichneten 5436-Kontakt fortgesetzt. Eine Übersicht über die mit verschiedenen Produkten erzielten Ergebnisse gibt die Tabelle 2. Mit Ausnahme des rumänisch-polnischen Benzins wurden von jedem Produkt jeweils 2 Versuche gefahren und in der Tabelle gegenübergestellt, einer mit einem mittleren Aromatengehalt (ca. 60%, A.P. -10 bis -12), der zweite mit hohem Aromatengehalt (ca. 70%, A.P. -20). Das paraffinbasische rumänische Benzin 80-175° verhält sich ähnlich wie das schon früher untersuchte rumänische Benzin. Mit West-Texas- und Aruba-Benzin konnten aus Produktmangel nur wenige Versuche ausgeführt werden, deren Ausbeuten hinter denen des rumänischen Benzins zurückstehen.