

Das russisch-polnische Benzin ergab eine geringere Ausbeute an stabilisiertem Anfall infolge höherer Gesamtvergasung. Letzteres ist auf den hohen Gehalt des Benzins an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen zurückzuführen.

3. Versuche zur Verlängerung der Reaktionszeit

Die Reaktionsdauer ist abhängig von den im HF-Prozeß gebildeten koksähnlichen Ablagerungen auf dem Kontakt. Die Entstehung dieses Kokes wird wahrscheinlich durch gewisse schädliche Stoffe im Einspritzprodukt (z.B. Schwefelverbindungen) besonders begünstigt. Es lag nun der Gedanke nahe, diese "Koksbildner" durch eine geeignete Vorbehandlung hinter dem Vorheizer zu entfernen und dadurch die Koksablagerung auf dem Kontakt selbst zu vermindern. Dazu sollte ein vorgeschalteter Bimssteinofen dienen, der auf etwa 500° gehalten wurde. Die Versuche wurden in der Ka. 2 (4 l 5436) mit Vorhydrierungsbenzin ausgeführt. Da durch das Vorschalten des Bimssteinofens (I) eine Reaktionsverlängerung zunächst noch nicht festgestellt werden konnte, andererseits das Produkt aus dem Ofen I mit einer um 1-2 Einheiten höheren Bromzahl herauskam, wurde die Verweilzeit über dem Bimsstein durch einen eingebauten Verdränger verkürzt. Die Versuche laufen zur Zeit.

4. Motorische Ausprüfung (Überladbarkeit)

Die Ka. 4 (4 l-Ofen) und 5 Ost (21 l-Ofen) dienten in den letzten zwei Monaten im wesentlichen zur Herstellung von Benzinen zur motorischen Ausprüfung. Als Ausgangsprodukte dienten dabei Vorhydrierungsbenzin und rumänisches Benzin mit verschiedenen Siedegrenzen (60-165°, 70-165°, 80-165°). Die HF-Benzine wurden mit einem Aromatengehalt von 60 und 70% hergestellt. Die Zusammenstellung der Versuche erfolgt in einer besonderen Tabelle.

5. Bombenteste

Die Lagerbeständigkeit der verbleiten HF-Benzine wurde durch Bestimmung von Bombentesten bei raffinierten und unraffinierten Benzinproben untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß unraffinierte HF-Benzine, wenn sie bei 30 oder 50 atü in beheizten Versuchsofen hergestellt werden (Me 333a), im allgemeinen eine genügende Lagerbeständigkeit aufweisen. Bei 15 atü hergestellte HF-Benzine müssen dagegen unbedingt raffiniert werden. Diese Raffination wurde am rumänischen Benzin mit H_2SO_4 und am Vorhydrierungsbenzin durch Nachbehandlung bei 15, 30 und 50 atü über dem HF-Kontakt geprüft. Es wurde dabei mit 0,22 Vol% H_2SO_4 (98%ig) eine ausreichende Lagerbeständigkeit erreicht, während bei größeren H_2SO_4 -Mengen scheinbar Schwefelverbindungen im Benzin zurückbleiben, die die Bombenteste beträchtlich erhöhen. Die Nachbehandlung über dem HF-Kontakt setzte zwar die Bromzahl sehr stark (auf unter 1) herab, hatte aber bei 15 und 30 atü auf die Bombenteste keine merkliche Wirkung.

Versuche in Me 499

A. Röhrenofen

Im Anschluß an die im vorigen Monatsbericht mitgeteilten Versuche im Röhrenofen bei 15 und 30 atü wurden Versuche bei 45 atü mit Vorhydrierungsschwerbenzin gefahren (s. Tabelle S. 3). Die Ausbeute an Benzin ist wegen zu hoher Reaktionstemperaturen bei erhöhter C_3C_4 -Bildung nur 69,9 Gew%. Dementsprechend ist der Aromatengehalt gegenüber den bei 15 und 30 atü erhaltenen Benzinen zu hoch. Die Koks menge ist nicht über 0,2 Gew%. Die Versuche bei verschiedenen Versuchsbedingungen können nicht ohne weiteres einander gegenübergestellt werden, weil der Kontakt mit Betriebsdauer seine Aktivität noch nicht voll behält.

Inzwischen wurde durch Einbau einer Pendelpumpe die Möglichkeit zum Fahren mit Kreislaufgas gegeben. Ein vorläufiger Vergleich zweier Versuche bei 30 atü mit H_2 im geraden Durchgang bzw. mit Kreislaufgas ergibt bei gleicher Benzinausbeute höheren Aromatengehalt und höhere Koks menge beim Fahren mit Kreislaufgas. Versuche in dieser Richtung werden noch fortgesetzt.

Weiterhin wurde ein neuer Kontakt 5436 (Reaktionstemperatur 480°) eingebaut, welcher nach 220 Stdn. Betriebsdauer einen Schwund von 15% (Volumen) ergab, so daß die Versuche während dieser Versuchsperiode nicht gewertet werden können. Ein erneuter Einbau desselben Kontaktes soll über die Abriebfestigkeit dieses gepulverten Kontaktes Aufschluß geben.

Ergebnisse im beheizten Röhrenofen bei 45 atü mit Vorhydrierungssachwerbenzin

Vers. Nr.	Druck atü	Durchs. v/v/h	1 H_2 / 1 Öl	Dauer Stdn.	flüssig Anfall stabil.	Bi stab. 165°	R.Prod. > 165°	Koks	A.P. stab. Bi
41c	45	1,57	510	19	77,1	72,5	4,6	0,1	14,8

B. Unbeheizter Ofen

Aus der Besprechung in Ludwigshafen hatte sich ergeben, daß die Ergebnisse im außenbeheizten Ofen stark von denen, wie sie im unbeheizten Großraumofen in Ludwigshafen erzielt wurden, abweichen. So sollen z.B. die Ausbeuteunterschiede bei der Anwendung verschieden hoher Drücke im Großraumofen wesentlich geringer, bzw. überhaupt nicht vorhanden sein. Die Durchführung entsprechender Versuche bei einem Druck bis zu 50 atü in der Versuchsanlage in Me 499 bedingte die Entfernung der alten innen isolierten Öfen aus S2-Material, die durch W 8-Öfen vom gleichen Inhalt mit Außenisolierung ersetzt wurden. Die Anlage zeigte nach dem Umbau bei 200 cbm H_2 /h Durchsatz folgenden Temperaturabfall durch Abstrahlungsverlust: Ofen A 0,7 - 0,8 mV, Ofen B 1,2 - 1,3 mV und Ofen C 1,2 - 1,3 mV.

Es wurden zunächst Versuche mit Vorhydrierungssachwerbenzin (Fraktion $80-165^\circ$) bei verschiedenen Drücken (15, 30 und 50 atü) durchgeführt. Für jeden Ofen wurden 3 Kontakte mit verschiedener Aktivität vorgesehen und zwar Kontakt 5633 (aktivierte Hoesch-Tonerde, Reaktionstemperatur 510°) 30% vom Ofenraum, Kontakt 5634 (Kontakt 5374 + 5% MoO_3 , Reaktionstemperatur 490°) 40% vom Ofenraum und Kontakt 5436 (Reaktionstemperatur $470-480^\circ$) 40% vom Ofenraum. Die Kontakte wurden nach ihrer Aktivität in den Ofen eingebaut und zwar so, daß sich der inaktivste am Eingang, der aktivste am Ofenausgang befindet. Dadurch wurde eine weitgehende Anpassung der sich während der Durchführung eines Versuches in jeder Kontaktzone ergebenden Temperaturen an die günstigste Arbeitstemperatur des Kontaktes erreicht. Der Vorteil einer solchen Arbeitsweise konnte am deutlichsten durch den Versuch mit Vorhydrierungssachwerbenzin bei 15 atü veranschaulicht werden. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen mit nur einem Kontakt, bei denen der Temperaturabfall vorwiegend im ersten Viertel eines jeden Ofens lag, fällt die Temperatur jetzt in allen 3 Öfen gleichmäßig um 2-3 mV ab. Ebenso ist auch, wie sich aus dem Anilinpunktverlauf ergibt, jede Kontaktzone zu ungefähr gleichen Teilen an der Reaktion beteiligt. Um außerdem die Reaktion gleichmäßig auf alle Öfen zu verteilen, muß der A-Ofen mit der niedrigsten und der C-Ofen mit der höchsten Temperatur betrieben werden. Der Temperaturunterschied zwischen den Ofeneintrittstemperaturen der einzelnen Öfen beträgt ca. 0,5 mV. Ein anderes Bild vom Temperaturverlauf in den Öfen ergibt sich mit Vorhydrierungssachwerbenzin bei 30 und 50 atü. Während der A-Ofen ungefähr den gleichen Temperaturabfall wie bei 15 atü zeigt, hat der B-Ofen weniger und der C-Ofen sogar nur einen Temperaturabfall, der ungefähr der Abstrahlung entspricht. Da der C-Ofen aber

trotzdem fast ebenso stark an der Aromateneubildung wie der A-Ofen beteiligt ist, muß die hierzu erforderliche Wärmemenge durch eine parallel dazu verlaufende exotherme Reaktion, z.B. hydrierende Spaltung gedeckt werden. Außerdem wird durch diese Erscheinung das Arbeiten mit mehreren Kontakten im letzten Ofen wahrscheinlich überflüssig gemacht. Das rumänische Benzin verhält sich im unbeheizten Ofen bei 15 atü im Temperaturverlauf wie Vorhydrierungsbenzin bei 30 atü.

Eine Zusammenstellung der bisher im unbeheizten Großraumofen erzielten Versuchsergebnisse bringt die Tabelle 3. Bei dieser Tabelle ist zu berücksichtigen, daß der Versuch mit Vorhydrierungsbenzin bei 50 atü infolge von Undichtigkeiten frühzeitig abgebrochen werden mußte. Aus den bisherigen Versuchsergebnissen bei verschiedenen Drucken ergibt sich eindeutig, daß im Gegensatz zu den Ludwigshafener Behauptungen die Ausbeuten an stabilisiertem Anfall nicht gleich sind, sondern entsprechend den im beheizten Ofen erzielten Ergebnissen einen Unterschied von ca. 2 % bei einer Änderung des Druckes um 15 at aufweisen. Dagegen sind die Benzinausbeuten in allen Fällen ungefähr gleich, ohne daß wie z.B. im beheizten Ofen bei höherem Druck der Durchsatz entsprechend gesteigert werden muß. Auch die Reaktionszeiten sind ungefähr ebenso lang wie die im beheizten Ofen. Dafür sind die Ausbeuten gegenüber diesen um ca. 4-5% niedriger. Die verschiedene Wärmetönung des Prozesses bei verschiedenen Drucken läßt sich nicht nur an Hand der Temperaturkurven, sondern auch aus der Wasserstoffneubildung gut verfolgen. Die Wasserstoffabspaltung und damit auch der Wärmebedarf des Prozesses ist bei 15 atü ungefähr doppelt so groß wie bei 50 atü. Bei rumänischem Benzin ist die Wasserstoffabspaltung geringer als mit Vorhydrierungsbenzin bei 15 atü, woraus sich der geringere Wärmebedarf bei der Aufarbeitung von rumänischem Benzin und damit auch der im Vergleich zum Vorhydrierungsbenzin so völlig verschiedene Temperaturverlauf im Ofen C erklärt. Eine Qualitätsverschlechterung gegenüber dem beheizten Ofen bedeutet außerdem auch die beträchtliche Erhöhung des Olefingehaltes im Fertigbenzin.

Handwritten notes:
Apr. - 1944
T. Müller
K. Müller

Tabelle 1
Kontakt Lu 73/60

Vers. dauer in h	Temp. in °C	Druck in at	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew. %			A.P. vom instabil flüssig			Eigenschaften des Bi bis 165°					Produkt	
				Stabil. Bi bis Anfall 165°	C ₃ C ₄	Gas + Koks Verl.	2-stündlich	d ₂₀	A.P.	Arom. Vol%	Okτανzahl	Bromzahl	Glas-schale			
20	25,0 -26,5	15	0,61	76,8	71,8	4,6	18,4	0,18	-17,8 -9,4 -9,8 -12,8 -16,5 -11,8 -11,5 -12,2 -5,7 -17,6	0,792	-13,8	63	84,0 +Pb 90,0	2,5	3	Rumänisches Benzin 80 - 165°
20	25,3 -27,8	15	0,59	73,1	68,8	9,5	17,1	0,32	-17,3 -9,8 -17,0 (-20 (-20 -17,5 -17,7 -16,7 -18,2 -17,8 -18,1	0,798	-18,0	66	83,5 +Pb 90,5	3,8	3,8	
20	25,5 -26,3	50 5/3	0,66	85,1	82,1	4,9	10,0		-8,0 -3,8 -10,7 -14,5 -14,5 -12,4 -11,5 -11,0 -11,2 -10,0	0,794	-11,4	60	84,5 +Pb 90,0	1,5	0,7	Verhydrierungs-Benzin 80 - 165°

Tabelle 2
Verschiedene Produkte

Vers. dauer in h	Temp. in °C	Druck in at	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew. %	C ₃ C ₄	Gas + Koks Verl.	A.P. vom instabil flüssig	Okτανzahl		d ₂₀	A.P.	Arom. Vol%	Okτανzahl	Bromzahl	Glas-schale	Produkt
								Bi	+L.-Bi							
7	25,0 -26,0	15	0,53	76,3	72,2	6,3	17,0	0,40	-1,4 -3,8 -4,6 -8,4	0,782	-9,8	63		1,4	3,8	russisch-polnisches Benzin 60 - 165°
12	25,0 -26,5	15	0,62	75,7	72,7	6,1	17,4	0,78	-12,8 -3,4 -1,4 -9,8 -5,8 -4,4 -11,4 -6,0 -6,8	0,780	-11,0	63	83,5 80,0 +Pb 91,0 +Pb 90,5	2,5	3,8	
Ka. 5 Ost 13	26,0 -27,5	15	0,69	81,5	77,5 (79,5)	5,4	12,9	0,16	-16,5 -10 -8,4 -13,2	0,793	-12,8	60,5	81,5 +Pb 90,0	4,3	1,1	par.-bas. rum. Bi 80 - 175° Wifo
20	25,5 -27,0	15	0,59	75,0	70,9 (72,0)	6,1	18,5	0,37	(-20 -19,4 -16,0 -16,4 (-20 (-20 (-20 -18,2 -17,0 -14,0	0,798	<-20	70	85,0 +Pb 91,0	1,5	1,6	
20	25,0 -26,2	15	0,58	80,9	76,6	3,5	15,2	0,39	(-20 (-20 -15,6 -10,4 -9,4 -11,2 -13,4 -13,0 -16,4 -5,0	0,807	-12	64	80,5 +Pb 88,0	2,2	1,0	West-Texas Benzin 80 - 185°
19 1/2	25,0 -27,2	15	0,60	77,2	73,4	3,4	18,9	0,52	(-20 (-20 -16,6 (-20 (-20 (-20 -19,6 -18,0 -17,0 -17,9	0,810	-17,3	6,7	83,5 +Pb 89,5	2,4	1,2	
20	24,5 -26,0	15	0,57	79,1	76,0 ⁺	4,8	15,9	0,24	(-20 -7,4 -8,5 -9,6 -14,5 -17 -14 -10,8 -15,2 -9,5	0,803	-13,2	-	81,5 +Pb 88,5	2,1	2,1	Aruba 80 - 200°
15	24,5 -26,0	15	0,56	75,8	71,7 ⁺	2,5	21,4	0,25	(-20 -14,6 -14,4 -13,2 -12,8 -17,0 -15,6	0,807	-19,0	-	83,0 +Pb 90,0	1,1	0,9	

() Auf Siedepunkt des Ausgangsbenzins berechnet
+) Bi bis 200°

Aufgabe 626

300000070

Versuche in der unbeheizten Anlage in Me 499

Einspritz- produkt	Vors. dauer in h	Of. Eingangs- temp. in mV			Druck (atü)	l Kreis- laufgas pro l Öl	Belie- stung v/v/h	Ausheuten stabil, Anfall	in Gew. %			H ₂	Koks	d ₂₀	A.P. Vol%	Arom. zahl	Oktan zahl	Okt.Z. +0,09 Pb	Brom- zahl	Glasschale (mg/100 com)
		Bes.	Ende	a. Reaktion					C ₃ C ₄	C ₁ C ₂	C ₁ C ₂									
Vorhydrie- rungsbi 80 .. 165	24	A 27,5 B 28,0 C 28,0	A 29,0 B 29,5 C 29,5	A 29,0	15	500	0,62	83,67	6,82	6,32	2,22	0,97	0,798	-5,9	59,5				6,1	
"	30	A 26,8 B 28,2 C 28,4	A 28,0 B 28,9 C 28,9	A 28,0	30	"	0,60	81,07	11,87	5,29	1,65	0,12	0,804	-15,2	63,0	80,5	89,0	4,5	1,5	
"	21,4	A 28,3 B 29,0 C 29,5	A 28,5 B 29,2 C 29,7	A 28,5	50	"	0,60	79,21	11,52	8,03	0,94	0,3	0,799	-11,9	63,0	79,5	89,0	3,1	0,5	
par. bas. rumän. Bl Nr. 5	17	A 27,2 B 28,4 C 28,5	A 28,8 B 29,8 C 29,8	A 28,8	15	"	0,61	78,27	12,33	7,69	1,34	0,37	0,795	-10,0	59,0	81,0	88,5	6,8	0,4	

+) Die Koksmege ist wahrscheinlich zu niedrig, nach anderen Versuchen beträgt sie ca. 0,3%

++) Der Versuch wurde wegen Undichtigkeiten der Anlage früher abgebrochen

Aufgabe : 626
Aufgabe : Hydroforming (EP-Versuche)
Bearbeiter : Müller, Treuge, Welz

300000072

Stand am 1. Dezember 1940

Versuche in Me 287

Die Versuche zur Herstellung von Katalysatoren durch Hinzufügen einer dritten Komponente zu dem bisher aktivsten Al_2O_3 - MoO_3 -Kontakt (5436), durch die nach Möglichkeit eine Herabsetzung der Koksbildung bewirkt werden sollte, wurden fortgesetzt. Es wurden Kontakte mit jeweils 2% der Oxyde von folgenden Elementen geprüft, Mg, Fe, Ba, Ni, B, Si und P. Eine Verminderung der Koksbildung gegenüber dem Kontakt 5436 konnte nicht beobachtet werden. Die Oxyde von B, Si und P erhöhen die Koksbildung. Die beiden letzteren ergeben jedoch andererseits auch eine Erhöhung der Ausbeute an flüssigem Anfall.

Außerdem wurden Kontakte aus aktiven Al_2O_3 (5374) und einer schwächeren Dehydrierungskomponente (z.B. Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und W_2O_3), die durch Zusatz von 2% MoO_3 aktiviert wurden, ausgeprüft. Diese Katalysatoren waren jedoch viel zu inaktiv, da sie hauptsächlich durch die Eigenschaften der schwächeren Dehydrierungskomponente beeinflusst wurden.

Der Versuch, durch Hinzufügen einer Bleicherde (Moosbierbaum OLL) eine Isomerisierungskomponente in den Kontakt einzuführen, scheiterte bisher an einem frühzeitigen Abklingen des Kontaktes.

Ein durch gemeinsames Fällern von Al_2O_3 und MoO_3 aus saurer Lösung (MoO_3 - H_2SO_4 - $Al(NO_3)_3$) mit NH_3 hergestelltem Kontakt wies eine hohe Aktivität (Reaktionstemperatur 460°) und eine niedrige Koksbildung auf. Die mit diesem Kontakt erzielten Benzinausbeuten waren jedoch schlechter als beim Kontakt 5436.

Die Ansprüfung des inzwischen erhaltenen Ludwigshafener Kontaktes (Lu 73/60) zeigte, daß dieser Kontakt etwas höhere Arbeitstemperaturen erforderte (Tab.) und eine schlechtere Produktverteilung lieferte als der Kontakt 5436. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen. Sie werden bei verschiedenen Drucken in Me 333a fortgesetzt.

Versuche in Me 333a

Weitere Versuche mit Kontakt 5436

1. Haltbarkeit des Kontaktes

Im letzten Monatsbericht war gesagt worden, daß die Regenerationen in der Kapsel nicht mehr in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wurden, da längere Einwirkung von Wasserdampf die Wirksamkeit des Kontaktes stark herabsetzt. Es zeigte sich nun, daß auch die kurzen, viertelstündigen Wasserdampfspülungen zu Beginn und am Ende jeder Regenerationsperiode auf die Dauer einen schädigenden Einfluß ausüben. Es erwies sich daher als notwendig, den Kontakt auszubauen und durch eine neue Charge 5436 zu ersetzen. Da der alte Kontakt, wie sich beim Ausbau zeigte, teilweise zu Staub zerfallen war, ist es noch zweifelhaft, ob die Aktivitätsverminderung allein auf die Wirkung des Wasserdampfes zurückzuführen ist oder ob die zu geringe Formfestigkeit an dem schnellen Abklingen des Kontaktes schuld war. Seit Einbau des neuen Kontaktes werden nun die Dampfspülungen durch N_2 -Spülungen ersetzt. In letzter Zeit wurde trotzdem wieder ein wenn auch schwaches Abklingen des Kontaktes bemerkt. Da das Abbrennen der Koks-

Weitergabe außerhalb des
Versuchslaboratoriums und
darf nur auf Veranlassung
des Laboratoriumsleiters
erfolgen.

3045-3
30/4.02

Aufgabe 626

artigen Ablagerungen auf dem Kontakt stets mit einer Neubildung von Wasser verknüpft ist, ferner auch während des HF-Prozesses Wasser entsteht, so sind diese unvermeidbaren Wassermengen vielleicht die Ursache für das zwar schwache, aber deutliche Nachlassen der Aktivität.

2. Weitere Versuche mit Leuna-Benzinen

Im Anschluss an die bei 15 at durchgeführten Versuche mit Vorhydrierungsbenzin (s. Monatsbericht vom 1. Oktober 1940) wurde untersucht, wie sich das gleiche Benzin bei höheren Drucken (30 und 50 at) verhält. Es wurde dabei so verfahren, daß einmal das Vorhydrierungsbenzin bei 30 und 50 at und verschiedenen Belastungen bei konstanter Temperatur (ca. 490-500°) ausgeprüft wurde, das zweite Mal mit Temperaturerhöhung bis ca. 530° unter Einhaltung eines Anfallpunktes von -10 bis -14 des untabilisierten Anfalls. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 a) und c) zusammengestellt. Ein Vergleich mit den bei 15 at angestellten Versuchen zeigt, daß den Nachteil des geringeren stabilisierten Anfalls bei höheren Drucken die Vorteile der längeren Reaktionsdauer und der erheblich geringeren Rückstandsbildung gegenüberstehen. Letztere beträgt bei 15 at ca. 76%, bei 30 at ca. 4-5%, bei 50 at etwa 3-4%. Die Rückstandsbildung geht also soweit zurück, daß die Benzinausbeuten bei höheren Drucken denen bei 15 at gleich werden. Für stark naphthenbasierte Benzine wie Vorhydrierungsbenzin dürfte also die Fahrweise bei höherem Druck, z. B. 30 at, vorzuziehen sein. Zur Tabelle 2 b) wäre noch zu sagen, daß man bei entsprechender Temperaturerhöhung - auch bei Belastungen von 1,5-2 v/v/h noch genügend lange Fahrperioden bei guten Benzinausbeuten erzielen kann.

Die Versuche mit Benzin aus 6434-Abstreifer wurden im 41-Ofen der Ka. 4 ausgeführt. Es sollte zunächst das Verhalten des Benzins bei Belastungen von 0,6-0,75 und 1,0 v/v/h bei 15, 30 und 50 at untersucht werden. Die Versuche bei 0,75 v/v/h Durchsatz sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Auch hier zeigte sich wieder, daß die Ausbeuten an flüchtigen Anfall bei Erhöhung des Druckes zurückgehen, gleichzeitig aber auch die Rückstandsbildung geringer und die Fahrperiode länger wird. Da aus bisher ungeklärten Gründen bei Einsatz einer Fraktion 80-165° aus neuem 6434-Abstreifer die Rückstandsbildung plötzlich stark anstieg (10-15%), sind die in der Tabelle angeführten Benzinausbeuten als zu niedrig anzusehen. Wie aus älteren Versuchen mit 6434-Benzin hervorgeht, beträgt der Rückstand über 165° bei 15 at nur ca. 7%, und dementsprechend würde er bei 30 und 50 at noch weiter zurückgehen.

Die Tabelle 4 zeigt noch Versuche bei 30 und 50 at mit höheren Belastungen und einer Kreislaufgasmenge von 5000 l/h. Die Verzögerung der Verweilzeit sollte den Zweck haben, die Ausbeuten an HF-Benzin zu erhöhen. Bisher konnten auf diese Weise noch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden.

Produktstudien

Die letzte Charge des Kontaktes 5435 aus der Kontaktfabrik wies nicht nur eine hohe Aktivität auf, sondern zeigte auch eine erstaunlich niedrige Koks-Bildung. Es schien deshalb angebracht zu sein, mit diesem Kontakt eingehende Produktstudien (Ka. 2) durchzuführen, wobei die neuangekommenen rumänischen und russischen Benzine besonders im Vordergrund des Interesses standen. Eine Übersicht über die bisher durchgeführten Versuche ergibt folgendes Bild. (Tabelle 5).

Den niedrigsten Aromatengehalt bzw. die schlechteste Ausbeute liefern die paraffinbasierten russischen Benzine, da sie sich durch einen besonders hohen Gehalt an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen auszeichnen. Die beiden paraffinbasierten rumänischen Benzine verhalten sich bis auf die Koks-Bildung ungefähr gleich. Sie ergeben bei einem Aromatengehalt von 62 Vol% eine Ausbeute

Aufgabe 626

3

von ca. 76%. Besonders günstig verhielt sich jedoch ein oktanisches rumänisches Benzin bei dem infolge geringer Koksbildung bei 15 at eine Reaktionsdauer bis zu 50 Stunden möglich war. Auch die Benzinausbeute liegt bei gleichem Aromatengehalt um 2-3% höher. Ebenfalls höher ist der Destillationsrückstand, der bis zu 8% beträgt. Damit kommt dieses Benzin in seinem Verhalten dem Vorhydrierungsbenzin nahe, daß aber eine noch geringere Neigung zur Aufspaltung als das naphthenbasierte Erdölbenzin besitzt.

Als Ergänzung zu den Versuchen in 499 wurden folgende Versuche durchgeführt.

Versuche in einem Ofen von 150 mm Durchmesser

Zur Ermittlung des größtmöglichen Durchmessers für einen technischen Röhrenofen wurde ein elektrisch beheizter Ofen (Kontaktinhalt 15 l) mit 150 mm Durchmesser in Betrieb genommen. Die Wärme konnte bei diesem Ofen nur durch sehr starke Überhitzung der Ofenwände eingeführt werden. Der Temperaturunterschied zwischen der äußeren Kontaktschicht und der Ofenwand und der mittleren Kontaktschicht betrug bis zu 2 mV. Außerdem betrug auch der Temperaturabfall vom Ofeneingang bis zur Ofenmitte ca. 2 mV. Die Folge dieser schlechten Temperaturverteilung war eine schlechte Ausbeute (76-78% stabil-Anfall). Daraus ergibt sich, daß ein derartiger Röhrendurchmesser für die Durchführung des HF-Verfahrens im Röhrenofen bereits zu groß wäre.

Versuche in einem 3-Ofensystem mit verschieden aktiven Kontakten

Als Vorversuche für die bald wieder in Betrieb kommende unbeheizte Großraumanlage in Me 499, wurde das Verhalten dreier verschieden aktiver Kontakte (Kt. 2859 Reaktionstemperatur 520°, Kt. 2663 Reaktionstemp. 490-500° und Kt. 5436 Reaktionstemp. 470-480°) in einem Ofen studiert. Die Kontakte wurden so eingebaut, daß sich der inaktivste am Ofeneingang und der aktivste am Ofenausgang befand. Es kamen von jedem Kontakt folgende Mengen zur Anwendung: 2859 30%, 2663 50%, 5436 40%. In Anlehnung an die Anlage 499 wurden 3 Ofen (Kontaktinhalt 3 l) mit Zwischenvorheizer benutzt. Die elektrische Zusatzheizung wurde so eingestellt, daß möglichst nur die Abstrahlung gedeckt wurde. Es zeigte sich bei der Reaktion ein Temperaturabfall, der im ersten Ofen 2-3 mV, im letzten Ofen höchstens 1 mV betrug. Da durch die großen Eisenmassen ein starker Temperatureausgleich stattfindet, sind die Versuche nur teilweise mit den später in Me 499 durchzuführenden Versuchen zu vergleichen. Wie sich aus der Tabelle 6 ergibt, sind die Ausbeuten bei dieser Art der Durchführung niedriger und die Reaktionszeiten kürzer als im beheizten Ofen.

Versuche in Me 499

Um eine Absetzung von aus der Vorheizerschiange stammendem Eisenoxyd in den fünf Kontaktrohren zu verhindern, wurde ein Filter zwischen Vorheizer und Kontaktofen eingebaut. Gleichzeitig wurden seitens der Materialprüfung verschiedene Materialproben in den Röhrenofen gehängt, um die Zunderbeständigkeit bei abwechselnd oxydierender und reduzierender Atmosphäre festzustellen. Hierüber folgt ein besonderer Bericht seitens der Materialprüfung. Nach einwöchigem, einwandfreiem Betrieb der Anlage wurde das Filter ausgebaut und mit einem neuen Filtereinsatz (Bimsstein) versehen. Es stellte sich heraus, daß gleich keine Luft durch den Vorheizer gehen wurde, dennoch eine größere Menge Eisenoxyd im Filter sich abgesetzt hatte, was vielleicht durch den geringen Gehalt des Stickstoffes an Sauerstoff abgezündert wurde. Die Kontaktrohre zeigten einen leichten Belag von Eisenoxyd an der Kontaktoberfläche. Eine Untersuchung dieses Zundermaterials soll entscheiden, ob es aus dem Vorheizer stammt oder abgeblätterter Zunder der Kontaktrohre selbst ist.

Anzahl 626

Es wurden in der Berichtszeit (d.h. vom 1.10.-1.12.) vergleichende Versuche mit Vorhydrierungsschwerbenzin und rumänischem Schwerbenzin bei 15 und 30 atü Gesamtdruck gefahren. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Es ergibt sich beim Vergleich entsprechender Versuche bei 15 bzw. 30 atü für Vorhydrierungs-Schwerbenzin folgendes Bild: Durch Erhöhung des Druckes von 15 auf 30 Atmosphären kann die Reaktionszeit, bedingt durch geringere Koksbildung, bedeutend erhöht werden. Die Ausbeuten an Flüssiganfall sind bei höherem Druck etwas geringer, doch bleibt bei 30 atü durch die größere Spaltung der Anfall an Benzin gleich, während der Rückstand (über 165° siedend) zurückgeht.

Bei rumänischem Benzin, als einem weitgehend paraffinischem Produkt, macht sich die Erhöhung des Druckes von 15 auf 30 atü in einer weitgehenden Aufspaltung bemerkbar. Diese hohe Aufspaltung bedingt, wie bei Vorhydrierungsbenzin auch, eine Verminderung des über 165° siedenden Rückstandes, führt aber durch hohe Vergasung zu einer erheblich schlechteren Benzinausbeute.

Es sind zur Zeit Versuche bei 45-50 atü im Gange. Gleichzeitig wird in der Anlage 499 daran gearbeitet, die beheizte und unbeheizte Anlage, jede getrennt, für sich fahren zu können. Weiterhin wird, in Anlehnung an Versuche in Lu ein Raffinationsofen nachgeschaltet, welcher mit $1/5$ der HF-Kontaktmenge bei 300°C das Produkt nachraffiniert. Weiterhin wird am Einbau zweier Kreislaufgasumpen gearbeitet, während jetzt noch mit H_2 im geraden Durchgang gefahren wird. Dadurch werden die Betriebsverhältnisse denen einer Großanlage angepaßt und die Produktionsmengen verbessert.

300000076

Aufgabe 626

Tabelle 1

Kontakt Nr.	Kontaktzusammensetzung laut Analyse	Reaktions-temperatur	Ausbeute in % Anfall stabil, Bi bis 16%	Koks, Gas + Verlust	A. P. unstab Anfall	Bi bis 16%
In 73/6	94,6% Al ₂ O ₃ +5,4% MoO ₃	480 490	71,4 65,6	16,8 18,8	-9,2 -16,0	-11,4 -17,2
5436	90,7% Al ₂ O ₃ +9,3% MoO ₃	470 480	79,3 73,6	8,0 10,9	-3,5 -13,2	+2,7 -11,5

Tabelle 2

Vorhydrierungsbenzin Leuna 80-165°

300000077

Vers. dauer in h	Temp. mV	Druck at	Bela- stung v/v/h	Ausbeute in Gew%				Gas- Koks Verl.	A.P. vom unstab. flüss. Anfall 2-stündlich			d20	A.P.	Oktan- zahl		Brom- zahl	Glas- schal. Test	Bombentest		
				flüss. Anfall	stabil. fl. Anf. fall	Bi bis 165°	C ₂ C ₄		flüss.	Anfall	2-stündlich			ungest.	gest.			Induk- tions- zeit	Druck ab fall	T est
12	25,0	15	0,78	90,6	90,1	82,6	1,3	8,6	10,0	10,2	11,2	0,801	-10,6			2,4	1,1	2		
17,5	25,0 n. 4h 25,5	15	0,56	89,0	88,6	81,2	2,0	9,8	-17,6	-10,3	-17,6	0,801	-7,8	79,5 +0,09 Fo 88,0	76,5 85,0	2,7	3,2	162,0	0,2	21,2
14	25,5	15	0,77	90,7	90,2	82,4	1,1	8,4	-16,9	-16,8	-11,3	0,796	-5,3	79,0 +0,09 Fo 87,5	76,5 0,09 Fo 81,0	2,9	1,3	40,0	0,9	14,4
9,25	25,5 n. 4h 26,0	15	0,93	89,7	89,5	80,6	1,5	9,1	-19,0	-6,8	-14,0	0,798	-5,8	79,0 +0,09 Fo 86,5		3,5	5,8	154,0	0,1	14,3

Vorhydrierungsbenzin Leuna bei 30 und 50 atü. a) bei konstanter Temperatur

Vers. dauer in h	Gas Cl	Temp. mV	Druck at	Bela- stung v/v/h	Ausbeute in Gew%				Gas- Koks Verl.	A.P. vom unstab. flüss. Anfall 2-stündlich			d20	A.P.	Eigenschaften des Bi bis 165°		Bromzahl	Glasschale	
					flüss. Anf.	stabil. fl. Anf.	Bi bis 165°	C ₂ C ₄		flüss.	Anfall	2-stündlich			H ₂ SO ₄ +P ₂ O ₅	Oktan- zahl			
35,5	500	25,5	30	0,57	88,9	88,9	83,2	2,6	9,0	4-stäl.	-17,8	-13,0	0,795	-9,8	61,4%	81,0 +Pb	2,2	1,3	
20	500	26,0	30	0,92	92,4	91,6	87,3	1,5	6,7	0,2	-19,8	-15,7	-12,7	0,795	-12,2	62,6%	81,0 +Pb	2,5	0,8
38	500	26,0	50	0,59	86,2	82,7	79,5	3,8	13,4	0,1	4-stäl.	-15,6	-15,3	0,795	-13,2	61,0%	80,5 +Pb	1,9	1,4
38	500	26,0	50	0,76	86,4	84,4	81,1	3,0	12,5	0,1	4-stäl.	-16,0	-12,0	0,794	-10,5	60,0%	80,0 +Pb	2,1	4,8
21	500	26,0	50	0,91	86,7	85,5	83,4	3,1	11,3	0,1	-14,3	-12,3	-11,6	0,796	-12,6	62,0%	81,0 +Pb	1,8	0,9
15	500	26,5	50	1,32	87,7	86,5	83,4	3,3	9,8	0,1	-18,3	-13,6	-10,8	0,796	-11,8	60,0%	81,0 +Pb	2,2	1,7

b) mit Temperaturerhöhung

71	500	28,0	50	0,95	86,6	85,2	82,0	4,0	10,6	0,13	∅	-14,8	0,800	-14,6	63%	82,0 +Pb	3,9	1,0	
27,5	400	25,5 28,0	30	1,44	88,5	88,5	84,2	4,3	7,1	0,12	4-stäl.	-4,5	-15,2	0,798	-11,2	62%	78,5 +Pb	4,8	6,6
35	500	26,0 28,0	50	1,67	85,0	83,7	81,3	4,7	11,6		4-stäl.	-13,7	-14,8	0,798	-15	65%	79,5 +Pb	3,3	2,2

300000078

Tabella 1
 Versuche mit verpackten Drucken mit Benzin aus Abstreifer 6434 Isuns

Vorbereitung	Gas Temp. in Öl	Druck	Dele-stärke	Flüssigkeits-Anfall	stabil. fl. Anf.	Bl. bis C ₃ O ₄	Gas + Kohlen Vorr.	A.P. vom unstab. flüssigkeits-Anfall 2-stündlich	€20	A.P.	H ₂ SO ₄ + Fe ₂ O ₅	Okтанzahl	Ergebniszahl	Ölmenge
11	1500	30	0,72	84,2	83,2	69,5	1,3	-20,5 -9,2	0,795	6,6	60,6%	80,0 +Pb 87,0	4,0	1,9
11	500	30	0,72	80,3	80,3	71,2	3,9	-18,2 -13,2	0,790	7,3		81,5 +Pb 87,5	2,6	2,8
11	500	50	0,74	75,6	75,2	69,2	3,7	-20,7 -12,8	0,791	10,7	61,6%	82,0 +Pb 88,0	1,8	2,0

Tabella 4

54,5	1000	30	1,01	79,0	79,2	70,5	4,1	-10,2 -13,2 -18,3 -9,3	0,794	-11,4	61%	82,0 +Pb 89,5	4,5	3,6
29	1000	30	1,52	81,7	80,4	70,9	4,5	-2,2 -9,0 -6,0	0,792	-4,2	58%	78,0 +Pb 87,5	3,8	1,2
72	1000	50	1,00	76,9	76,5	70,3	6,2	-17,6 -11,0 -11,4 -17,2 -14,5 -10,0	0,792	-10,7	64%		3,1	1,1

300000079

Aufgabe 626

Tabelle 5

Reaktionsdauer in h	Temperatur in °C	Druck in at	Dichte von Kristallin in % _{N₂}	Belastung mit $\nu/v/h$	stab. Auf	Bi bis 165°	C ₃ C ₄ Gas	Ausbeute in Gew. %	Bi-Kohl A.P.	Bi-Kohl A.P. in Gew. %	Arum. Vol. %	Okta. zahl (MM)	Okta. zahl (MM)	Bi bis 100° in Gew. %	Leichtbi in Gew. %	Bi-Ausbeute in Gew. %	Bi-Leichtbi in Gew. %	Pro dakt
8	24/25	15	23,1	0,62	77,8	75,9	1,6	19,8	0,77	4,0	55	80,5	88	39,0	78,5	78	88	paraffin russ. Bi 80-155°
20	25/26	15	22,7	0,57	70,5	68,5	3,3	26,0	0,24	13,8	61	62,0	90,5	37,0	71,9	80,5	89,5	" "
13	25/26	15	22,6	0,57	80,0	78,0	4,4	15,3	0,29	9,3	58,0	78,5	87,5	53	83,3	79	88	paraffin russ. Bi 80-155°
15	25/26	15	30,3	0,59	80,0	73,8	5,0	14,2	0,76	12,2	63	81,5	90,0	27,0	80,1			paraffin russ. Bi 80-155°
22	25/26	15	26,0	0,61	81,1	76,3	4,2	14,4	0,32	12,8	62	81,5	89,0	24	48,0			paraffin russ. Bi 80-155°
153	24/25,5	15	21,9	0,60	86,1	79,7	1,3	12,5	0,10	11,2	62,0	81,5	87,5	8,5	86,8			paraffin russ. Bi 80-155°
19	25,0	15	21,8	0,61	84,0	76,0	2,2	13,4	0,40	15,4	64,0	82,5	88,0	8,5	84,4			paraffin russ. Bi 80-155°
36 h	24,5 26,0	15	23,9	0,61	84,9	75,5	1,9	11,5	0,17	19,0	67,0	85,0	90,0	1,0	84,0			paraffin russ. Bi 80-155°
39 h	24/26	15	22,6	0,59	88,2	79,7	4,2	10,4	0,17	9,2	58,0	78,5	87,5	14,0	83,2			paraffin russ. Bi 80-155°

+) bezogen auf die Ringengfraktion

++) bezogen auf Gesamtrohbenzolin

() Aromatengehalt (Vol%) des Benzins einschließlich Leichtbi

300000080

Alfa 626

Tabelle 6

Reakt. dauer in h	Temperatur in mV			Druck in at	Belastg. in v/v/h	Ausbeute in Gew%		Dichte bei 20°	A.P.	Bromzahl	Oktanzahl v. Bi	Bis 100° sied. Vol%	Produkt	
	Ofen 1	Ofen 2	Ofen 3			fl. Anf. stabil.	Gas							Koks
7	28/25	26/26,5	28/27,5	15	0,52	75,5	72,5	20,6	1,9	0,80	20	4,1	14,0	
13 h	"	"	"	"	0,51	77,5	74,5	19,1	0,7	0,802	10,4	5,5	15,0	romänisches straight run Benzin
26 h	"	"	"	"	0,51	77,5	74,5	19,7	0,5	0,793	4,6	7,7	15,0	
16 h	28/25	28,5/27,0	28,5/28,0	"	0,63	79,4	76,4	18,4	0,793		6,8	3,1	16,0	Fraktion 80 - 165°
6 h	20,2/25,5	29/27,5	29/28,5	"	0,77	77,6	73,7	1,0	20,7	0,6	0,80	5,8	19,0	

Tabelle 1

Ergebnisse im bei 100°C bei verschiedenen Verweilbedingungen

Vorhydrierung-Schwertenzin

Druck at	Durchsatz v/v/h	2 H ₂ / 1 Oel	Wasser Stund.	flüssig stabilisiert	Benzol stabil. 165°	R. Prod. 165°	G.F. 4	A.F. von stab. Bi
15	0,75	588	10	86,6	83,7	4,9	4,8	-10,2
15	1,01	710	14	86,97	83,23	3,74	2,5	-6,5
30	0,95	550	22	67,2	84,7 ¹⁾	2,5 ¹⁾	2,8	-8,9
30	1,36	405	17	64,07	81,39	3,68	4,03	-6,2

1) bei diesem Versuch etwas zu hoch abgelesen.

Raränisches Schwerbenzin

15	0,74	575	19	78,4	75,2	3,2	4,7	-11,6
30	0,76	540	19	64,7	62,74	1,96	11,6	-12,2

300000082

Aufgabe : 526

Aufgabe : Hydroforming (HF-Versuche)

Bearbeiter : Müller, Treuge, Wels

3045
30/4.10.2

Stand am 1. Oktober 1940

A. Versuche in Mo 287

Zur Ermittlung der für einen hochaktiven HF-Kontakt erforderlichen MoO_3 -Menge wurden Kontakte mit MoO_3 -Prozentsätzen von 3-20% auf gefälltem und peptisierten Al_2O_3 (aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit NH_3 gefällt und mit HNO_3 peptisiert (5425) hergestellt und einer eingehenden Prüfung unterzogen (s. Tabelle 1). Die Aktivität der Kontakte steigt mit der Erhöhung der MoO_3 -Menge von 3 auf 10% erheblich an. Über 10% sind jedoch keine Aktivitätsunterschiede mehr festzustellen. Hinsichtlich der Produktverteilung insbesondere der Koksbildung, wurden keine wesentlichen Änderungen beobachtet. Dagegen zeigte ein Kontakt mit 20% MoO_3 schon nach 5maliger Reaktion ein merkliches Abklingen seiner Aktivität.

In der Herstellung von aktivem Al_2O_3 durch Denitrieren aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ konnten über die bereits im vorhergehenden Monatsbericht gemachten Angaben hinaus keine Fortschritte erzielt werden. Die Reproduzierbarkeit des bisher aktivsten Aluminiumoxyds durch teilweises Denitrieren und Peptisieren mit NH_3 läßt noch zu wünschen übrig. (Tab. 2)

Auf die gleiche Art wie aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ können auch aus $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hochaktive Aluminiumoxyde gewonnen werden. Hierbei wird zweckmäßigerweise das Chlor aus dem AlCl_3 durch Erhitzen auf 200° nur teilweise entfernt, abschließend das Cl-haltige Al_2O_3 mit NH_3 peptisiert und auf 600° erhitzt. Das so hergestellte Al_2O_3 weist mit 10% MoO_3 eine Reaktions-temperatur von 480° auf (Tab. 2).

Weitere Fortschritte konnten bei Bauxit-Kontakten erzielt werden. Durch mehrmaliges abwechselndes Behandeln des Bauxits mit HCl , Dampf und NH_3 bei 420° konnte der Bauxit weitgehend stabilisiert werden.

Weitere Kontaktuntersuchungen sollten vor allen Dingen dazu dienen, festzustellen, ob der bisher beste Al_2O_3 - MoO_3 Kontakt durch Hinzufügen einer weiteren Komponente, die auch dehydrierende Eigenschaften haben kann, verbessert werden kann, insbesondere hinsichtlich der Koksbildung. Zu diesem Zweck wurden zunächst die Oxide folgender Metalle als dritte Komponente hinzugefügt: Na, Er, V, F, Zn, Ca. Letztere sind, wie bereits mehrfach erwähnt, wenn sie dehydrierende Eigenschaften besitzen, für sich allein angewendet bedeutend schlechter als das MoO_3 . Mit Ausnahme von Fe_2O_3 und CaO wurden jeweils von der dritten Komponente 2% hinzugefügt. Durch Alkali (Na_2O) wird die Reaktionstemperatur um $30-40^\circ$ heraufgesetzt, während die anderen Komponenten kaum einen merklichen Einfluß auf die Aktivität ausüben. Auch sonst weisen die Kontakte keine größeren Unterschiede in der Produktverteilung mit Ausnahme von 2815/1 (Al_2O_3 - MoO_3 - ZnO), der eine etwas niedrigere Koksbildung zeigt.

Aufgabe 626

3

Aromatengehalt des Anfalls: in der ersten Stunde 60, in der zweiten Stunde 46,2. Durch Ausschütteln mit H_2SO_4 wurde der paraffinische durch Extraktion mit SO_2 der aromatische Anteil aus dem Anfall abgetrennt und beide für sich untersucht.

1.) paraffinische Fraktion

$d_{20} = 0,692$ A.P. = 59,8 Br.Z. = 0,0 Glasschale = 0,5
Dampfdruck = 0,426 Oktanzahl ca. 24,5

Engler-Analyse	50°	60°	80°	100°	120°	140°	160°	164°	R
		1,5	8,0	27,0	67,0	91,0	94,5	97,5	1,4%

2.) aromatische Fraktion

Kolonnendestillation

	37°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	200°	220°	240°	260°
		0,6	5,4	20,0	43,0	70,5	90,4	94,0	95,4	96,6	

Destillat bis 130°: $d_{20} = 0,853$ A.P. = -20 Br.Z. = 5,1
Dampfdruck = 0,086 Aromatengehalt = 92% Oktanzahl 93,5

Engler-Analyse	110°	120°	140°	160°	180°	R
		2,6	45,0	87,0	98,6	1,0%

Aus den Ergebnissen ersieht man, daß neben der Aromatenbildung eine ziemlich starke Spaltung stattfindet, die den Siedebereich der noch verbleibenden paraffinischen Kohlenwasserstoffe erheblich herabsetzt. Der Siedepunkt des paraffinischen Anteils beträgt nur noch 160°. Alle höher siedenden Kohlenwasserstoffe sind aromatischer Natur, so auch die über 200° siedenden Anteile, die vielleicht durch Polymerisations- bzw. Kondensationsreaktionen entstanden sind. Isomerisation kann dagegen in diesem Versuch nicht beobachtet werden, da die Oktanzahl des paraffinischen Anteiles für verzweigte Kohlenwasserstoffe zu niedrig ist.

Qualität des Gesamtbenzins über 4 A:

$d_{20} = 0,751$ A.P. = 34,8 Br.Z. = 6,9 Glasschale = 28,0

Engler-Analyse	54°	80°	100°	120°	140°	160°	178°	R
		4,0	13,0	37,0	72,0	92,0	98,5	1,0%

Aromatengehalt 28%

Oktanzahl 53,5
+0,09 Pb. 73,5

3.) Druckabhängigkeit

Druckabhängigkeitsversuche, die mit Benzol aus 6434-Abstreifer und mit Vorkhydrierungsbenzol ausgeführt wurden, bestätigten die früher bei anderen Produkten gewonnenen Erkenntnisse. Bei niedrigen Drucken (5 at) ist infolge der geringeren Spaltung die Benzolausbeute am größten. Bei gleichzeitig geringster Gas- und C_3H_4 -Bildung, dagegen ist die Qualität des HF-Benzins am schlechtesten und die Rückstandsbildung (155° Siedendes) am höchsten. (Tabelle 5a). Mit rumänischem Benzol wurden ferner Versuche bei 30 und 50 at ausgeführt unter gleichzeitiger Erhöhung der Kreislaufgasmenge, um auf diese Weise die Verweilzeit des Öldampfes auf dem Kontakt zu verringern. Bei den Versuchen der Tabelle 5 wurde die Gasmenge soweit erhöht, daß die Verweilzeiten bei 30 und 50

Aufgabe 626

at gleich der bei 15 at und 500 l Gas/ 1 Öl werden. Ein Vergleich mit Versuchen, die mit der üblichen Gasmenge (500 l/1 Öl) gefahren wurden, zeigt, daß sich durch die Erniedrigung der Verweilzeiten die Fahrperiode erhöhen und die Benzinausbeute vergrößern läßt.

4.) Kurzperiodische Versuche

Kurzperiodische Versuche in der Ka. 5 Ost mit 1/2 bis 2-stündiger Dauer zeigen, daß die Aromatenbildung im Anfang der Reaktion besonders hoch ist (ca. 70-75% bei einer Belastung von 0,5 v/v/h, vgl. Tabelle 6). Geht man gleichzeitig mit der Belastung bis auf 0,1-0,2 v/v/h herunter, so zeigt das H.F.-Benzin einen Aromatengehalt von etwa 90%. Allerdings geht die Ausbeute an Benzin stark zurück, während die Koksbildung teilweise abnorm hohe Werte erreicht. Auch in kurzperiodischen Versuchen von 1 Stunde lassen sich jedoch bei einer Belastung von 0,5 v/v/h bei niedrigeren Temperaturen (z.B. 470°) gute Ausbeuten mit normalerweise erreichbarem Aromatengehalt (ca. 60%) erzielen.

5.) Deckung des Wärmebedarfs

In Fortsetzung der im letzten Monatsbericht beschriebenen Versuche, den Wärmebedarf der HF-Reaktion durch die stark exotherme Methanbildung aus $\text{CO} + \text{H}_2$ zu decken, wurde festgestellt, daß das zugesetzte CO nicht restlos umgesetzt wurde, sondern eine beträchtliche Menge (ca. 10 - 15 Vol%) im Kreislaufgas verblieb.

Es wurde dann versucht, durch Zusatz von Luft und Verbrennung eines Teiles des Wasserstoffs den Wärmebedarf der Reaktion zu decken. Die erhöhte Koksbildung bei Zusatz von Wassergas wurde bei Luftzusatz nicht beobachtet, allerdings war die Benzinausbeute geringer. Grundsätzlich ist zu sagen, daß eine Durchführung des H.F.-Prozesses mit Luftzusatz durchaus möglich ist. (Tab. 7).

Versuche in der Ka. 2 über den Reaktionsverlauf im beheizten Ofen

Die Versuche in Me 499 hatten ergeben, daß der HF-Prozeß in den unbeheizten Ofen nicht den erwarteten Reaktionsverlauf zeigte. Es schien deshalb angebracht zu sein, den Reaktionsverlauf auch im beheizten Ofen näher zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden Versuche in drei hintereinandergeschalteten Ofen von je 3 l Kontaktvolumen durchgeführt, wobei in der Mitte und am Ausgang jedes Ofens in jeder halben Stunde eine Anfallprobe genommen wurde. Aus dem Anilinpunktsverlauf in den einzelnen Ofen (Tab. 8) ergibt sich auch hier deutlich, daß - besonders bei niedriger Belastung - der größte Teil der Umsetzung im ersten Ofen erfolgt. Für die ersten 5-6 Stunden würden 2/3 des Kontaktes vollständig ausreichen, um die erforderliche Benzinqualität zu erzielen. In dieser Zeit wird das letzte Drittel des Kontaktes (Ofen 3) zwar mit Koks beladen, trägt aber kaum mehr zu einer Verbesserung des Benzins bei. Eine spätere Inbetriebnahme des 3. Ofens wirkt sich deshalb in einer Reaktionsverlängerung um 4-5 h aus.

Die Koksbildung verteilt sich auf alle 3 Ofen ziemlich gleichmäßig, wodurch abermals bestätigt wird, daß auch das vorher über den ersten Kontakt teilweise umgesetzte Produkt ebenso zur Koksabscheidung neigt.

Um die Reaktion gleichmäßiger über den ganzen Kontakt zu verteilen, wurden die Ofenausgangstemperaturen um ca. 1 mV tiefer gewählt, während die Ofenausgangstemperatur um einen entsprechenden Betrag gesteigert wurde. Die günstige Wirkung einer solchen Maßnahme kann noch dadurch erheblich gesteigert werden, daß zu Beginn der Reaktionsperiode, wenn der Kontakt die größte Aktivität aufweist, die Durchschnittstemperatur ebenfalls

Aufgabe 625

niedriger gewählt und dann stündlich je nach dem Abklingen des Kontaktes um einen entsprechenden Betrag gesteigert wird. Das heißt also, die Reaktionstemperatur wird gerade so hoch gehalten, daß ein Produkt von der gewünschten Qualität entsteht und auch der Kontakt am Ofenausgang an der Reaktion beteiligt ist. Auf diese Weise kann die Reaktionsperiode um ca. 70% verlängert und auch die Koksabscheidung um einen merklichen Betrag herabgesetzt werden.

C. Versuche in Me 490 (Dr. Müller)Versuche im unbeheizten Ofen

Die Versuche im unbeheizten Ofen über Kontakt 5436 wurden fortgesetzt und zwar konnte durch Erhöhung des Rückführungsverhältnisses auf 0,35 v/v, bei Frischproduktumsatz von 0,4 v/v und 27,0 mV und bei 10 Stunden Fahrperiode ein Anilinpunkt des flüssigen Anfalles von -10 erreicht werden. Das Versuchsergebnis ist in Tabelle 9 zuerst angeführt.

Es hatte sich, wie im vorigen Monatsbericht schon mitgeteilt wurde, im unbeheizten Ofen gezeigt, daß durch die wärmeverbrauchende Umsetzung des HF-Prozesses die Temperatur des Kontaktes soweit absinkt, daß damit die Reaktionsgeschwindigkeit sehr weit zurückgeht und daher bloß ungefähr 20-25% des Kontaktes an der Reaktion teilnimmt, während der restliche Teil des Kontaktes nur wenig arbeitet. Es wurde daher versucht, durch Einbau verschieden aktiver Kontakte die Optimaltemperaturen dieser Kontakte möglichst an die durch Reaktion und Abstrahlung absinkende Temperatur im Kontaktraum anzugleichen. Vorerst wurde am Ofeneingang zwischen Element 1 und 2 (d.h. 70 cm Kontakthöhe) der Kontakt 5569, hergestellt aus Giulini-Tonerde mit 10% MoO₃ und nachträglich auf 650° erhitzt, eingebaut. Diese Kontaktart sollte, nach Versuchen im Kleinofen, eine Optimaltemperatur besitzen von 500-520°. Nach Ausprüfung dieser eingebauten Kontaktlieferung ergab sich allerdings eine viel schlechtere Aktivität. Bei 500-510° ergab er im Kleinofen Anilinpunkte von nur +5 bis +10. Wahrscheinlich ist er bei der thermischen Nachbehandlung überhitzt worden. Trotzdem sind die Versuche recht günstig verlaufen. Das restliche Ofenvolumen wurde mit dem aktiven Kontakt 5436 beschickt, dessen Optimaltemperatur bei etwa 480-500° liegt. Es wurden drei Versuche durchgeführt, welche bei Versuchsbedingungen gefahren wurden, wie sie in der Grobanlage Moosbierbaum vorgesehen sind (0,5 v/v Frischprodukt und 0,25 v/v Rückführung bzw. ohne Rückführung). Die Ergebnisse sind in Tab. zusammengestellt. Durch diese Fahrweise ist es möglich, bei Temperaturen von 29-30 mV und Fahrzeiten von 10-12 Stunden Anilinpunkte des Anfalles von -15 bis -18 zu erzielen. Entsprechend der hohen Fahrtemperatur sind die Ausbeuten an flüssigem Anfall geringer als beim Fahren über Kontakt 5436 allein bei 27,0 mV und Rückführung. Die Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen und wurden wegen der vordringlichen Inbetriebnahme eines außenbeheizten Röhrenofens solange zurückgestellt, bis es durch Umbau der Anlage Me 499 möglich sein wird, sowohl die unbeheizten, wie den außenbeheizten Ofen gleichzeitig zu fahren.

Versuche im außenbeheizten Ofen

Der mittels heißer Rauchgase außen beheizte Röhrenofen besteht aus 5 parallel geschalteten Röhren von 90 mm Durchmesser und je 4 m Länge, die mit je etwa 25 l Kontakt gefüllt sind. Eingebaut wurde der aktive Kontakt 5436. Es wurde eine Reihe von Versuchen bei 0,5 Durchsatz gefahren. Entgegen der im Kleinofen ermittelten Temperatur von 25-25,5 mV, um über 10 h

Aufgabe 626

einen Anilinpunkt des Anfalles von etwa -15 bis -10 zu erhalten, mußte dieser Ofen bei einer mittleren Temperatur von $26,5-27$ mV gefahren werden, eine Tatsache, die noch nicht einwandfrei geklärt ist. Die bisher erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Koksmenge erscheint auffallend niedrig, doch liegt das an der Schwierigkeit der einwandfreien Koksbestimmungsmethode. Die Ausbeute an flüssigen Anfall von 60% (auf Einspritzung) entspricht nicht ganz den Ergebnissen im Kl. Ofen. Besonders günstig gestaltet sich die Regeneration, welche sich durch Wärmeabfuhr mit Hilfe der Rauchgase auf ein Drittel der bisher beobachteten Zeit verringerte.

Nach einer zweiwöchigen Betriebsdauer dieses Ofens mußte er, obgleich getrennte Vorheizser für H_2 und Luft gewählt worden waren, abgestellt werden, weil sich aus der Vorheizerschlange stammendes abgezündertes Material an der Kontaktfläche absetzte und zu ungleichmäßiger Beaufschlagung der Rohre beim Fahren Veranlassung gab. Neben anderen Änderungen ist vornehmlich der Einbau eines Filters vor dem Ofen in Angriff genommen, um das Eindringen von Eisenoxyd in den Ofen zu verhindern.

Anschließend ist in Tabelle 11 eine Zusammenstellung von Versuchen gegeben, welche die Ergebnisse beim unbeheizten Ofen bei verschiedenen Fahrweisen denen beim außenbeheizten Röhrenofen gegenübergestellt. Abgesehen von Korrosionsschwierigkeiten schneidet bisher der Röhrenofen recht günstig ab. Es muß allerdings bemerkt werden, daß Versuch 26 bei zu hohen Temperaturen gefahren wurde und dadurch die Ausbeute an flüssigem Anfall zurückgeht.

W. Müller
H. Holz

Tabelle 1

Kontakt Nr.	Kontaktzusammen- setzung	Reakt- Temp.	Ausbeuten in Gew. %		K.K.s.	A.F.				
			Anfall stabil	C ₂ /C ₄		Gas-Kosten +Verlust	unstab. Anfall	stabil, Anfall	Bi bis 165°	
2890	5374 + 3% MoO ₃	500°	67,8	20,6	11,6	0,97	50,7	+ 1,6	- 20,4	- 12,6
2713	5374 + 5% MoO ₃	510°	61,1	25,1	13,8	0,6		- 11,6	- 3,0	
2714	5374 + 6% MoO ₃	490°	74,8	11,5	13,7	1,45		- 15,4	- 16,2	
2715	5374 + 10% MoO ₃	500°	67,6	19,7	12,7	1,07		- 2,8	0,4	
2728	5374 + 12% MoO ₃	480°	78,8	11,0	10,2	1,17		- 14,6	- 12,4	
2725	5374 + 15% MoO ₃	490°	73,7	10,4	15,9	0,44		0,0	0,0	+ 9,5
2726	5374 + 20% MoO ₃	470°	81,9	9,3	8,8	1,32		- 10,0	- 12,4	- 4,0
		480°	73,0	13,8	12,2	1,61		- 6,0	7,2	+ 4,7
		470°	81,7	8,1	10,2	1,28		- 11,6	- 13,6	- 7,6
		480°	75,7	11,0	12,1	1,61		- 3,0	5,0	+ 0,6
		470°	80,6	8,0	11,4	1,34		- 12,2	- 11,8	- 4,6
		480°	77,6	10,0	12,2	1,34		+ 2,6	+ 3,8	+ 10,4
		470°	82,8	7,0	10,2	1,34		- 11,1	- 16,4	- 7,6
		480°	73,8	10,1	16,1					

Tabelle 2

2610	Al(NO ₃) ₃ , 6 h auf 200° erhitzt, mit 10% NH ₃ 48 h ver- mahlen, 4 h auf 450° erh. + 10% MoO ₃	160°	75,5	11,6	12,9		66,7	- 1,8	2,2	- 1,4
20/3B10		170°	72,6	14,5	12,7		58,8	- 6,2	- 11,8	- 6,7
2610	Herst. wie oben	180°	76,9	11,3	11,8	1,32	64,7	- 3,2	- 5,2	+ 2,0
16/2B11		190°	73,4	10,9	15,7	0,82	61,6	- 12,6	- 13,4	- 8,4
2610	" " "	190°	62,8	8,7	19,8				- 6,8	
52/1B11		180°	55,7	11,2	33,1				- 5,8	
2783	Al Cl ₃ 3 h auf 200° erh., mit 5% 2g NH ₃ verm. u. auf 600° erh. + 10% MoO ₃	180°								

Versuch im Kleinofen
160 ccm Kontakt
Versuch im Kleinofen
160 ccm Kontakt

Tabelle 3 -

Kontakt Nr.	Kontaktzusammensetzung	Reakt. Temp. °C	Ausbeute in Gew. %		Koks	Bi bis 165°	unstab. Anfall	A.P. stabil. Anfall	Bi bis 165°
			Anfall stabil.	C ₃ /C ₄					
2794	89,5% Al ₂ O ₃ +10% MoO ₃ +0,5% Na ₂ O	510	69,8	18,1	0,8	57,8	- 6,0	-10,8	- 2,8
2616	89,9% Al ₂ O ₃ +10% MoO ₃ +0,01% CaO	470	78,3	9,8	1,03	60,6	0,8	1,8	- 5,2
		480	73,7	12,1	1,15		- 9,7	-11,0	
2825	88% Al ₂ O ₃ +10% MoO ₃ +2% V ₂ O ₅	470	77,5	6,4	0,7	64,2	+ 3,4	- 1,8	+ 9,7
		480	75,8	13,2	1,43	60,1	- 7,4	-11,4	- 2,0
2824	88% Al ₂ O ₃ +10% MoO ₃ +2% V ₂ O ₅	480	79,3	6,5	0,99	65,5	+ 0,4	- 2,2	- 8,4
		490	73,8	12,4	1,03		- 9,8	-11,4	
2826	88% Al ₂ O ₃ +10% MoO ₃ +2% WO ₃	470	76,7	11,0	0,73		+ 2,2	- 1,6	+10,0
		480	66,7	17,8			-12,7	-17,0	- 3,2
2827	88% Al ₂ O ₃ +10% MoO ₃ +2% ZnO	470	79,6	12,3	0,43	65,3	+ 1,4	0,0	
		480	73,2	14,5	0,74	60,1	- 9,0	-12,4	

300000089

Anzahl 526

Tabelle 4

1. Benzin 80-165 aus 64M-Abstreifer Leuna

Vers dauer in h	Temp in °C	Druck in at	Bole Stang w/c/h	Anzahl		Anzahl		Gew%	A.P. vom unstab. flüss. Anfall 2-stündlich	A.P. Dkbenzahl gest.	Prom- zahl	Glas- schal- Test	Bombentest Indus tions zell fall						
				Flüss. Anfall	stab. fall	Flüss. Anfall	stab. fall												
9	25,0	15	0,54	83,0	82,9	76,2	3,0	14,9	0,2	20 -16,4 -0,2 -7,4	0,799	-10,9	82,0 +0,09 16,90	81,0 +0,09 16,95	4,0	4,5	240,0	0,0	20
9	25,5	15	0,44	79,3	79,3	70,6	2,3	17,8	0,6	-18,2 -17,2 -14,4 -11,0	0,792	-13,0	83,5 0,095 92,5	81,0 0,095 92,5	2,9	0,8	240,0	0,0	20,0

2. Vorhydrierungsbenzin Leuna 80-165e

x12	25,0	15	0,56	90,6	90,1	82,0	1,3	8,6		-19,0 -18,2 -9,8 -7,6	0,801	-10,6	79,5 +0,09 16,80	76,5 85,0	2,4	1,7	162,0	0,2	2,9
17,5	25,0 n. 4h 25,5	15	0,56	89,2	88,6	80,0	2,0	9,8		-17,6 -10,3 -12,2 -9,3 -6,3 -7,0 -16,9 -16,8	0,801	-7,8	79,5 +0,09 16,80	76,5 85,0	2,7	3,2	162,0	0,2	2,9
17	25,5	15	0,70	90,7	90,2	81,9	1,1	8,4		-9,3 -8,6 -5,2	0,796	-5,3	79,0 +0,09 16,80	76,5 84,0	2,9	1,3	162,0	0,2	2,9
17	25,5 n. 1h 26,0	15	0,93	89,7	89,5	79,6	1,5	9,1		-19,0 -6,8 -8,0 -5,6	0,798	-5,8	79,0 +0,09 16,80	76,5 84,0	3,9	5,8	154,0	0,1	43,9

B. Versuche in Me 333aWeitere Versuche mit Kontakt 54361.) Regeneration

Schon im vorigen Monatsbericht (1. August 1940) war hervorgehoben worden, daß die Aktivität des für Mbb. vorgesehenen Betriebskontaktes 5436 durch längere Einwirkung von Wasserdampf - wie sie durch die Regenerationsbedingungen gegeben war - schädlich beeinflusst wird. Die mit Vorhydrierungsbenzin zuerst erreichte Reaktionszeit von 10-15 h schrumpfte schließlich auf 4-6 h zusammen. Es wurde deshalb in der Ka. 5 Ost eine neue Charge des Kontaktes 5436 eingebaut und in Zukunft die Regeneration ohne Zusatz von Wasserdampf ausgeführt. Lediglich die viertelstündige Spülung mit Wasserdampf zu Beginn und am Schluß jeder Regenerationsperiode wurde beibehalten. Ob auch dadurch eine Schädigung des Kontaktes hervorgerufen wird, läßt sich vorläufig noch nicht sagen, da der Kontakt erst kurze Zeit in Betrieb ist. Die Regeneration selbst wird jetzt in der Ka. 5 Ost im Kreislauf mit einer bestimmten Wälgasmenge (1800 l/l Kontakt) ausgeführt, um auf diese Weise die für Mbb. vorgesehenen Regenerationsbedingungen zu verwirklichen.

2.) Produktstudien

Für eine eventuell in Frage kommende Planung einer HF-Anlage in Leuna wurden die Versuche mit Hydrierungsprodukten erneut wieder aufgenommen. Bisher wurden insbesondere Vorhydrierungsbenzin und Benzin aus 6434-Abstreifer näher untersucht. Da für Flugbenzine ein Siedepunkt von 165° gefordert wird, werden die von uns in den Prozeß eingesetzten Benzine ebenfalls bis 165° abgeschnitten. Außerdem werden aus dem Einsatzprodukt ca. 20% Leichtbenzin herausdestilliert, die dem fertigen H.F.-Benzin nachträglich zugemischt werden.

Die vorläufigen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Mit dem Benzin aus 6434-Abstreifer lassen sich nicht ganz so lange Fahrperioden erzielen wie mit Vorhydrierungsbenzin. Das 6434-Benzin verhält sich ähnlich wie das von uns untersuchte rumänische Öl. Wie aus den Versuchen mit Vorhydrierungsbenzin hervorgeht, lassen sich auch bei höheren Belastungen (0,75-1 v/v/h) gute Eigenschaften der H.F.-Benzine erreichen.

In Ergänzung zu den bereits im vorhergehenden Monatsbericht (Versuche in Me 267) beschriebenen Produktstudien mit paraffinischen Kohlenwasserstoffen über H.F.-Kontakte wurde ein Versuch im größeren Maßstab mit K Gasin 100-200° in der Ka. 5 Ost über Kontakt 5436 durchgeführt (Bedingungen: 25,5 mV, 15 at, 0,5 v/v/h, Reaktionsdauer 4 h und der Anfall in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung näher untersucht. Hinsichtlich der Ausbeute verhält sich das nur aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehende Benzin ebenso gut, wie ein paraffinbasiertes straight-run-Benzin.

Ausbeute in Gew%:	Anfall stab.	81,9 %
	Bi bis 200°	77 %
	C30	2,4 %
	Gas-Verlust	14,3 %
	Koks	2,4 %

300000091

Vergleich bei...
 1) ...
 2) ...

Zeit	Temp. Dm. 1/2	Temp. an der	Druck	Belastung W/m ²	Wärme fluss	Wärme verlust	Wärme gewinn	Auslässe in %		Kalt- wasser	Anfall Schmelz- wasser	Anzahl Kondensat- tropfen	detaillierte Beschreibung des Vorgangs	Wärme- inhalt	Wärme- wert	Wärme- einheit	Wärme- wert	Anzahl		Anzahl Kondensat- tropfen	Wärme- wert	Wärme- wert	
								aus	ein									aus	ein				
27	26,0	26,0	0,48	74,4	73,5	71,0	6,2	19,6	0,2	14,9	0,2	20	-17,8	16,6	0,0	0,801	4,8	78,04	6,6	21,6	2,0	21,6	0,0
	25,0	25,0	0,50	75,0	76,2	76,2	2,0	14,9	0,2	14,9	0,2	20	-20	16,6	10,6	0,799	-10,9	82,04	4,0	4,8	0,0	4,8	0,0
	26,0	26,0	0,48	74,4	74,4	64,6	10,2	10,0	0,3	10,2	0,3	20	-17,8	16,6	10,6	0,793	-11,8	82,04	4,0	4,8	0,0	4,8	0,0
	26,0	26,0	0,48	74,4	73,1	68,6	8,0	17,4	0,6	17,4	0,6	20	-17,8	16,6	10,6	0,793	-11,8	82,04	4,0	4,8	0,0	4,8	0,0
	26,0	26,0	0,48	74,4	67,5	67,5	7,5	23,4	0,15	23,4	0,15	20	-17,8	16,6	10,6	0,794	-15,3	82,04	4,0	4,8	0,0	4,8	0,0
	26,0	26,0	0,48	61,2	63,2	59,4	13,9	21,8	0,6	21,8	0,6	20	-17,8	16,6	10,6	0,791	-14,9	82,04	4,0	4,8	0,0	4,8	0,0
	26,0	26,0	0,48	61,2	63,2	59,4	13,9	21,8	0,6	21,8	0,6	20	-17,8	16,6	10,6	0,791	-14,9	82,04	4,0	4,8	0,0	4,8	0,0

b) amplitudischer Betrieb 40-170°

19	26,0	26,0	0,48	74,4	73,5	71,0	6,2	19,6	0,2	14,9	0,2	20	-17,8	16,6	10,6	0,789	-11,4	84,0	2,8	3,3	0,0	3,3	0,0
	26,0	26,0	0,42	73,6	71,3	68,6	8,0	17,4	0,6	17,4	0,6	20	-17,8	16,6	10,6	0,789	-12,2	82,5	2,2	1,5	0,0	1,5	0,0
27	26,0	26,0	0,49	68,3	67,5	56,7	7,5	23,4	0,15	23,4	0,15	20	-17,8	16,6	10,6	0,794	-15,3	84,0	3,0	3,0	0,0	3,0	0,0
	26,0	26,0	0,48	61,2	63,2	59,4	13,9	21,8	0,6	21,8	0,6	20	-17,8	16,6	10,6	0,791	-14,9	84,0	2,0	1,1	0,0	1,1	0,0

c) Vorhydrationsbetrieb 80-165°

12	25,0	25,0	0,56	90,6	90,1	82,0	1,3	8,6	0,6	8,6	0,6	20	-19	18,2	11,2	0,801	-10,6	81,0	2,4	1,3	0,0	1,3	0,0
27	25,0	25,0	0,57	88,9	88,9	81,4	2,6	9,0	0,0	9,0	0,0	20	-19	17,8	13,9	0,793	-9,8	81,0	2,2	1,3	0,0	1,3	0,0

300000092

Aufgabe 626

Tabelle 5

Kurzperiodische Versuche
Rumänisches Benzin 80-170°

Vers. Dauer in h	Temp. mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew%			Gas+ Koks Verl.	A.P. von unstab. flüss. Anfall 2-stündlich	d ₂₀	Eigenschaften des B1 bis 170°				
				Fl.-An- fall	stabfl. Anfall	B1 bis 170°				A.P. zahl	Okten- zahl	Brom- zahl	Glasschal. Test	H ₂ SO ₄ + P ₂ O ₅
1/2	25,5	15	0,54	64,7	64,4	60,2	31,4	-19,6	0,818	-20	91,5	2,2	2,0	77%
1	25,5	15	0,45	70,4	73,0	67,7	25,8	-19,3	0,815	-20	89,0	2,6	2,3	75%
2	25,5	15	0,50	71,5	71,3	72,0	21,0	-17,5	0,804	-20	86,0	2,5	0,9	70%
4	25,5	15	0,52	79,0	79,4	72,7	18,0	-20,0	0,793	-13,3		3,2	0,8	64%
8	25,5	15	0,48	82,3	82,3	77,1	14,0	-16,9	0,790	-6,8	82,0	3,0	1,0	63%
8	24,5	15	0,51	77,3	77,3	71,0	21,3	-7,8	0,795	-2,2	78	2,7	0,6	58%
1	25,5	15	0,37	59,4	59,7	55,3	34,5	20	0,844	-20	96,5	1,5	1,9	90%

Aufgabe 526

Tabelle 7

a) Wassergas-Zusatz

Verweilzeit in Stunden	Temperatur in °C	Druck in at	Druckbelastung $r/v/h$	Ausbeute in Gew%		Koksverlust	A.P. von unstab. fl. Anfall		Eigenschaften des Bl bis 170°								
				stabil. fl. Anfall	instabil. fl. Anfall		20	A.P. Oktanzahl	Bromzahl	Glasschaltest							
5 1/4	25,5	15	0,5	89,8	90,2	82,0	2,4	6,3	1,2	20,8	10,2	1,6	0,791	1,8	79,5	4,0	1,0
6	26,0	15	0,5	85,8	85,5	79,2	2,6	9,7	1,7	18,1	17,8	12,4	0,790	2,8	79,0	4,7	1,0

b) Luftzusatz

7	26,0	15	0,5	75,7	80,0	76,6	1,1	17,2	0,6	18,6	17,4	6,0	0,787	0,2	80,0	3,6	1,6
---	------	----	-----	------	------	------	-----	------	-----	------	------	-----	-------	-----	------	-----	-----

Aufgabe 626

Tabelle 6

Reaktions- dauer in h	Druck in at	Temperatur in mV	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew%		Gas	Moles	Bl. bis 165° d20	Bl. bis 165° Aoi	Anfängerlauf in den verschiedenen Kontaktzonen				
				Anfall stabil.	165°									
4	15	25,5	0,76	74,1	67,5	2,8	20,9	Ofen 1 " 2 " 3	0,43 0,31 0,47	0,795	-8,0	Tabelle 8 a Versuch 1		
10	15	25,5	0,55	73,9	69,5	4,9	21,2			0,803	-16,0	Tabelle 8 b Versuch 2		
17	15	Ofen 1 von 23,5 Ofen 2 von 24,5 Ofen 3 von 25,5	0,52	76,9	71,9	3,4	19,0	Ofen 1 " 2 " 3	0,19 0,24 0,23	0,797	-15,0	Tabelle 8 c Versuch 3		

Aufgabe 626

Tabelle 8

Versuch 1

Anilinpunkt an den verschiedenen Kapillaren

Zeit nach t_0 in s	1	2	3	4	5	6
1,0	+ 30,4	+ 0,8	- 9,4	+ 18,6	- 20	- 20
2,5	+ 33,2	+ 7,2	+ 6,2	+ 12,0	- 20	- 20
2,0	+ 34,2	+ 16,0	+ 8,4	- 5,4	- 16,0	- 15,0
3,5	+ 36,0	+ 22,2	+ 10,4	+ 4,8	+ 2,6	+ 6,0
3,0	+ 36,4	+ 23,8	+ 18,6	+ 7,8	+ 1,0	- 2,0
3,5	+ 35,7	+ 23,0	+ 17,8	+ 9,7	+ 5,0	- 1,6
4,0	+ 36,2	+ 23,0	+ 19,6	+ 9,6	+ 7,8	+ 1,8

Tabelle 8 b
Versuch 2

Zeit nach A	K e r n						Zeit für Kap. 6
	1	2	3	4	5	6	
1,75	+ 26,4	+ 4,7	+ 3,2	+ 19,8	20	20	3,45
2,25	+ 27,9	+ 2,5	+ 1,5	+ 18,0	19,8	20	4,45
2,75	+ 28,1	+ 3,7	+ 1,0	+ 17,5	19,0	20	5,15
3,25	+ 29,3	+ 7,6	+ 3,6	+ 12,6	20	20	4,5
3,75	+ 30,2	+ 8,2	+ 2,0	+ 17,2	20	16,8	6,15
4,25	+ 28,5	+ 10,1	+ 0,4	+ 16,8	18,0	17,5	4,5
4,75	+ 27,7	+ 8,0	+ 0,2	+ 9,0	18,0	18,2	7,15
5,25	+ 27,2	+ 6,7	+ 1,0	+ 11,0	12,0	19,0	4,5
5,75	+ 29,2	+ 7,8	+ 1,6	+ 14,0	16,5	16,8	8,15
6,25	+ 29,0	+ 8,8	+ 6,5	+ 11,7	20,0	17,6	4,5
6,75	+ 30,5	+ 13,0	+ 5,4	+ 5,6	11,2	15,4	9,15
7,25	+ 32,2	+ 14,8	+ 10,2	+ 1,8	5,8	13,4	4,5
7,75	+ 33,6	+ 18,1	+ 10,8	+ 1,8	1,8	7,6	10,15
8,25	+ 34,0	+ 29,5	+ 13,5	+ 5,0	9,2	3,1	4,0
8,75	+ 34,1	+ 23,7	+ 12,5	+ 4,8	1,2	2,6	11,10
9,25	+ 34,7	+ 23,0	+ 17,0	+ 15,2	9,5	2,4	4,0
9,75	+ 34,6	+ 23,4	+ 15,8	+ 13,2	11,0	1,0	12,10
10,0	+ 33,0	+ 24,2	+ 18,2	+ 12,5	9,6	0,2	4,5

Tabella 526

Tabella 2

Produktverf. sowie Qualität von Ru-Oel 80-165° über Kontakt 5436 u. über Kont. 5569+5436 gemeinsam b. versch. Beding. in Me

Vers. Nr.	Durchs. r/v/h	l. H ₂ /l. Öl	Dauer Std.	Temp.		Anfall stab.				Benzin									
				7b	7c	7e	Gew%	D.D.	d20	A.P.	Koks	Gew%	d20	A.P.	Er.Z. Test	O.Z.			
23	0,405 R-0,35	558	10,0	27,0	27,5	28,0	77,7	0,470	0,806	-9,2	Kont. 5436	0,95	70,7	0,798	6,8	3,3	2,8	80,0 (88,5)	
25	0,494 R 0,25	565	12,0	28,0	28,5	29,0	78,7	0,581	0,807	-12,2	"	5569 5436	0,53	72,5	0,788	6,2	4,4	1,3	81,0 (89,0)
26	0,655	557	11,5	29,0	29,5	30,0	74,3	0,760	0,810	-18,3	"	5569 5436	0,61	66,5	0,804	-17,0	4,9	1,5	83,5 (88,5)
27	0,745	582	7,0	29,5	30,0	30,5	74,6	0,716	0,806	-15,8	"	5569 5436	0,55	66,5	0,802	-13,0	5,6	1,4	82,0 (89,0)

Tabella 10

Versuchsergebnisse v. Ru-Oel 80-165° über Kont. 5436 im gasbeheizter Röhrenofen in Me 499

Vers. Nr.	Durchs. r/v/h	l. H ₂ /l. Öl	Dauer Std.	Temp.	7b	7c	7e	Gew%	D.D.	d20	A.P.	Koks	Gew%	d20	A.P.	Er.Z. Test	O.Z.	Benzin	
																		Er.Z. Test	O.Z.
28	0,595	645	10,0	27,0	27,0	27,0	80,5	0,458	0,796	9,8	0,15	79,5	0,799	9,8	2,9	2,2	81,0/87,5		
29	0,635	604	10,0	27,0	27,0	27,0	79,3	0,399	0,800	12,4		74,0	0,797	10,5	3,6	3,4			

Aufgabe 626

Tabelle 11
 Zusammenstellung der in unbeheizten und beheizten Öfen erhaltenen
 Ergebnisse mit Ru-Gei. 80 - 165 bei verschiedenen Bedingungen

Vers. Nr.	Ladung	Durchsatz v/v/h	H ₂ /l	Dauer Std.	Temperatur		Anfall		Koka	Gew%	d20	E n z i n			
					7h	7h	Gew%	A.P.				Ex. Z.	Fest	C.Z.	
17	5436	0,512 R=0,25	1 600	6,0	26,5	27,0	27,5	27,5	0,4	1,25	0,794	+0,3	3,6	3,6	77,5 (85,0)
23	5436	0,405 R=0,35	550	10,0	27,0	27,5	28,0	27,7	0,2	0,25	0,798	-6,8	3,3	2,8	80,0 (88,5)
25	5569 5436	0,494 R=0,25	565	12,0	28,0	28,5	29,0	28,7	12,2	0,53	0,788	-8,2	4,4	1,3	81,0 (88,5)
26	5569 5436	0,655	557	11,5	29,0	29,5	30,0	29,3	18,3	0,61	0,804	-17,0	4,9	1,5	83,5 (88,5)
74	5475 5436	0,635	604	10,0	27	27	27	27,3	12,4	-	0,797	-10,5	3,6	3,1	

Aufgabe 626

Tabelle 13
 Kontakt 2435. Produktverteilung u. -Qualität von Vorhydrierungsbenzin bei verschiedenen
 Versuchsbedingungen in Me 499

Vers. Nr.	Durchs. v/v/h	H ₂ /Cel	Dauer in Std.	Temperatur			Anfall stabilisiert		Koks	Gew. %	d ₂₀	Benzin			Test O.Z.
				7a	7b	7c	D.D.	D20				A.P.	Br.Z.	A.P.	
4	0,840	566	4,0	28,2	28,6	28,4	0,802	stüdl. Probe +10,8, +14,0 +16,0 +16,8	1,75	79,7 Bi - 170°	0,779	+20,3	4,4	4,8	70,5
5	0,455	1070	7,05	28,0	28,7	29,2	0,809	-1,1 +0,4 +1,6 +3,0 +4,2 +5,6 +1,7	1,50	77,1 Bi - 170°	0,784	+10,2	4,3	2,9	75,0
6	0,411 0,400 = Rückfhrg.	1170	11,75	28,3	29,0	29,2	0,820	-18,2 -16,8 -17,5 -17,5 -16,1 -15,4 -14,4 -11,1 -10,6 -7,2 -6,6 -4,0 -11,4	-	66,5	0,806	-6,3	4,4	0,5	79,0 88,0+ Pb
8	0,483 0,302 = Rückfhrg.	1280	7,75	27,8	29,1	29,0	0,817	-16,6 -6,2 -6,4 -5,9 -5,9 -4,5 -3,4 -4,0 -7,4	2,7	77,2	0,803	-1,6	4,1	3,5	79,5 88,0+Pb
10	0,555 0,530 = Rückfhrg.	1013	9,0	27,6	28,3	29,1	0,821	-11,6 -14,8 -19,2 -19,5 -12,8 -10,8 -8,0 -3,8 -0,6 -8,0	2,85	71,5	0,803	-4,6	4,7	1,9	78,5 87,5+Pb

Aufgabe 626

Tabelle 14
 Kontakt 5436 . Produktverteilung u. -Qualität von Vorhydrierungsbenzin bei verschiedenen
 Versuchsbedingungen in Me 499

Vers. Nr.	Durchs. 1 H ₂ / v/v/h 1 Oel	Dauer in Std.	Temperatur			Anfall stab.		A.P.	Koks	Benzin bis 200°					
			7a	7b	7c	Gew%	D.D.			d20	Gew%	d20	A.P.	Br.Z.	Test
11	0,400	1516	26,5	27,0	27,1	0,315	0,813	-14,8 stündl. Probe + 3,0	1,2	77,9	0,800	+3,2	2,8	6,3	76,0
13	0,427 0,274 = Rückfhrg	1200	26,2	27,0	27,3	0,332	0,819	-15,6 -8,6 -13,0	1,4	76,5	0,787	-3,3	3,8	1,1	77,5 87,0+Pb.
14	0,450 0,268 = Rückfhrg	1050	26,2	27,0	27,7	0,299	0,816	-11,2 -6,6 -3,5 -5,4	1,0	81,5	0,803	+0,6	4,1	2,3	76,0 86,0+Pb.

300000102

Aufgabe 626

Tabelle 15

Kontakt 5436 . Versuchsergebnisse mit rumänischem Benzin 0 -170° u. 80° - 170°
in Me 499

Vers. Nr.	Durchs. v/v/h	H ₂	Dauer in Std.	Ofeneingangstemperaturen			Einspritzprodukt	Anfall		Koks gew%	d20	A.P.	Br.Z. Glas-schal Test	O.Z.				
				7a	7b	7c		D.D.	stab. d20						A.P.			
17	0,512 0,25 = Rückfrg.	1000	6,0	26,5	27,0	27,5	Ru - B1 80-170°	77,8	0,358	0,802	stünd. Probe -0,8 -1,4 -0,4 -0,0 +1,0 +0,2 -1,7	1,25	73,5	0,794	0,3	3,6	77,5 88+Pb.	
19	0,66 0,122 = Rückfrg.	970	4,0	27,1	27,6	28,0	Ru - B1 0 -170°	77,3	0,372	0,794	+0,4 +9,2 +11,6 +12,5 + 6,9	0,90	78,4	0,778	+102	3,2	1,5	76,5 +Pb 88,0
20	0,395 0,300 = Rückfrg.	1040	6,0	27,0	27,5	28,0	"	77,0	0,367	0,800	-5,0 -3,4 -7,7 -3,8 -3,2 -2,2 -2,5	1,57	74,5	0,795	-6,8	3,8	2,8	81,5 90,0

Aufgabe 626

- 4 -

Weiterhin wurden Vergleichsversuche mit verschiedenen Benzinen unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes ausgeführt (Tab.9). Es wurde dabei so verfahren, daß der Versuch abgebrochen wurde, nachdem der unstabilisierte flüssige Anfall den Anilinpunkt -6° erreicht hatte. Auf diese Weise gelang es, H.F.-Benzine mit möglichst gleichen Eigenschaften zu erhalten und die erreichte Qualität mit der Länge der Fahrperiode zu vergleichen. In Tabelle 9 ist lediglich der letzte Versuch mit Irak Naphtha bei etwas höherer Temperatur ausgeführt worden, da zu diesem Zeitpunkt der Kontakt schon etwas abgeklungen war. Man sieht aus der Zusammenstellung, daß das Vorhydrierungsbenzin Leuna am längsten dem H.F.-Prozeß unterworfen werden kann, ohne daß die Wirksamkeit des Kontaktes merklich nachläßt. Dann folgen rumänisches Benzin 100-200°, Polnisches Benzin 80-185°, Aruba 80-200°, West-Texas Öl 80-200°, Heavy Naphtha 100-200°, Pennsylvanisches Benzin 100-200° und Irak Naphtha 80-200°. Typisch naphthenische Benzine wie Vorhydrierungsbenzin und als Erdölprodukt Aruba geben die besten Ausbeuten, ausgesprochen paraffinbasierte, wie das Pennsylvanische Öl und Irak Naphtha zeigen hingegen die schlechtesten Ausbeuten.

Zu den Produktstudien über Kontakt 2425 gehören weiter Versuche mit olefinreichen Benzinen. Bei Produkten mit hohem Olefingehalt tritt ja beim H.F.-Prozeß eine hohe Koksbildung auf, wie früher (vgl. Monatsbericht vom 1. Juni 1940) beim Leuna-Sumpphasebenzin gezeigt werden konnte. Es wurde deshalb bei diesem Benzin so verfahren, daß die Olefine zunächst bei niedriger Temperatur über denselben Kontakt auf die bereits im vorigen Monatsbericht geschilderte Weise weitgehend aufhydriert und dann erst dem eigentlichen H.F.-Prozeß unterworfen wurden. Das gleiche Verfahren kam nun auch bei einem russischen Krackbenzin und einem "Debutanized Gasoline" ("B-Benzin") zur Anwendung, die beide sehr olefinreich sind (Bromzahlen 38,8 bzw. 47, d.h. 25-30% Olefine) (Tabelle 10). Die bei niedriger Temperatur (21,5 und 22,5 mV) ausgeführten Versuche dienten lediglich zur Aufhydrierung der vorhandenen Olefine, während der eigentliche H.F.-Prozeß bei 26,0-26,5 mV stattfand. Es wurde mit einer Gesamtbelastung (auf beide Prozesse bezogen) von 0,4 v/v/h gearbeitet.

Man sieht aus der Zusammenstellung, daß auf diese Weise H.F.-Benzine mit guter Ausbeute (70-75%) und guten Eigenschaften erhalten werden können, allerdings muß man eine höhere Gesamtkoks- und Gasbildung in Kauf nehmen, die sich aus der Aufteilung des Prozesses ergibt. (In der Tabelle sind die Ausbeuten auf das in den ersten Prozeß eingesetzte Benzin =100 bezogen)

2.) Kontakt 2368

Die gleichen olefinreichen Produkte und außerdem noch ein rumänisches Benzin mit der Bromzahl 56,5 (ca. 40% Olefine) wurden auch in der Ka. 2 (4 l-Ofen) über dem Kontakt 2368 (Oxyacetat) untersucht und führten ebenfalls zu befriedigenden Ergebnissen (Tabelle 10). Allerdings ist bei der starken spaltenden Wirkung des Kontaktes die Produktverteilung infolge höherer C_3C_4 -Bildung weniger günstig.

Weitere Produktstudien in der Ka. 2 wurden mit polnischem Benzin 80-185° und mit einem rein paraffinischen Fischer-Schwerbenzin 100-200° ausgeführt. Das polnische Produkt verhielt sich wie das von uns ausgeprüfte rumänische straight run-Benzin. Beim Kogasin, das bei 5 at und 24-25 mV dem H.F.-Prozeß unterworfen wurde, zeigte sich die spaltende Wirkung von 2368 besonders deutlich. Die anfallende C_3C_4 -Menge betrug zwischen 8-12,5 Gew.%, die Trockengasbildung 20-35% des Einsatzes. Unter den genannten

Aufgabe 626

Bedingungen ließen sich die Versuche auch nur kurzperiodisch durchführen (ca. 2-4 h), da die gebildete Koks menge hoch (ca. 3%) war und die Wirksamkeit des Kontaktes infolgedessen schnell nachließ. Die Untersuchung des Anfalls zeigte, daß bei diesem Kontakt auf die geschilderte Weise das Kogasin noch kein Benzin mit guten Eigenschaften gewonnen werden konnte. Die Anilinpunkte des Anfalls lagen zwischen +20° und 50°, die Bromzahlen zwischen 4,5 bis 8,6.

Versuche mit hoher Belastung

Die Versuche wurden mit rumänischem Benzin 100-200° bei 15 at über dem Kontakt 2368 ausgeführt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 11 ersichtlich. Infolge der bei zunehmender Belastung geringer werdenden Verweilzeit geht die Aufspaltung des Benzins zurück, was in einer besseren Benzinausbeute zum Ausdruck kommt. Die Oktanzahl nimmt allerdings bei einer Erhöhung der Belastung ab, und zwar bei einer Steigerung von 0,5 v/v/h um ca. 3 Einheiten. Ein weiterer Nachteil besteht in dem schnellen Alteren (Gelbwerden) der bei hoher Belastung (mehr als 1 v/v/h) hergestellten H.F.-Benzine. Bezüglich der Koks bildung ist zu sagen, daß sie von niedriger zu höherer Belastung zunächst abnimmt, bei einem Durchsatz von etwa 1 v/v/h ein Minimum durchläuft und dann wieder ansteigt.

Siedegrenzen

Durch die Zumischung des unter 80° siedenden Leichtbenzins zum H.F.-Benzin wird die Oktanzahl um mehrere Einheiten herabgesetzt. Bei Einbeziehung der Leichtbenzinfractionen in den H.F.-Prozeß läßt sich zwar ein Benzin mit höherer Oktanzahl gewinnen, jedoch wird dadurch die Ausbeute an Gesamtbenzin, einschließlich Leichtbenzin, natürlich geringer. Im übrigen werden Ausbeute und Produktverteilung des Prozesses durch das mit eingesetzte Leichtbenzin nicht wesentlich beeinflußt (Tab.12).

Haltbarkeit einiger Kontakte

Der Kontakt 2368 wurde 90 Tage ausgeprüft und zeigte im Gegensatz zum Kontakt auf der Basis "Stoewener-Erde" kein Abklingen seiner Aktivität.

Ferner wurde die Haltbarkeit des Kontaktes 2435 (Al₂O₃-Basis 464) bei verschärften Regenerationsbedingungen (650°) geprüft. Die Versuche wurden drucklos in Abwesenheit von Wasserstoff ausgeführt, um einen möglichst schnellen Wechsel zwischen Fahr- und Regenerationsperioden zu erzielen. Auch unter diesen Bedingungen wies der Kontakt nach einem Monat Versuchsdauer noch immer seine ursprüngliche Aktivität auf.

Die Wirksamkeit des Kontaktes 5436 wird, wie schon oben geschildert, durch Wasserdampf schädlich beeinflußt. Eine weitere Erscheinung, die zur Zeit noch genauer untersucht wird und vielleicht ebenfalls der Wirkung des Wasserdampfes zuzuschreiben ist, ist das oft beobachtete starke Ansteigen der Ofentemperatur (besonders in der 1. Hälfte des Ofens) zu Beginn der Öleinspritzung im 22 l-Ofen der Ka. 5 Ost. Besonders bei niedrigen Belastungen von 0,1-0,3 v/v/h stieg die Temperatur im ersten Drittel des Ofens innerhalb von 5 Minuten bis auf 35-36 mV. Wurde die Einspritzung dann ab- und nach Abfallen der Temperatur wieder angestellt, so war ein zweites, weniger starkes Ansteigen (auf ca. 29-30 mV) zu beobachten. Erst dann stellte sich das normale Temperaturverhältnis wieder ein. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann allerdings noch nicht gegeben werden.

Aufgabe 626Rückführung von hydroformiertem Produkt in den H.F.-Prozeß

Wie nachher im Teil C (Versuche in Me 499) dieses Berichtes geschildert wird, läßt sich der Wärmebedarf bei der Durchführung des HF-Verfahrens in unbeheizten Öfen nur dadurch einigermaßen decken, daß bereits hydroformiertes Produkt zurückgeführt wird. Der Einfluß einer solchen Maßnahme auf die Produktverteilung konnte jedoch nicht durch Versuche in Me 499 ermittelt werden, da es dort unmöglich war, entsprechende Vergleichsversuche durchzuführen, d.h., das Frischprodukt unter gleichen Bedingungen auf eine ähnlich gute Qualität zu verarbeiten wie mit Rückführung. Diese Vergleichsversuche wurden deshalb in dem außenbeheizten Versuchsofen der Ka. 5 Ost durchgeführt. Hierbei wurde in den meisten Fällen ein Ansteigen der Koksbildung beobachtet. Abgesehen von der Koksbildung wird jedoch durch die Rückführung keine Veränderung in der Produktverteilung hervorgerufen.

Außerdem wurde versucht, den Wärmebedarf der Reaktion durch Hinzufügen von CO zu decken. Das CO setzt sich mit dem anwesenden H₂ in Gegenwart der H.F.-Katalysatoren leicht zu Methan um (stark exotherme Reaktion). Die Versuche wurden im 4 l Ofen durchgeführt, wobei Wassergas an vier verschiedenen Stellen über den Kontakt verteilt mit Hilfe von Kapillaren eingeführt wurde. Wie bisher festgestellt werden konnte, läßt sich der H.F.-Prozeß auch in Gegenwart von CO gut durchführen, wobei der Wärmebedarf bedeutend geringer ist als in Abwesenheit von CO. Gleichzeitig konnte aber auch eine beträchtliche Verkürzung der Reaktionsperiode beobachtet werden, was auf erhöhte Koksabscheidungen zurückzuführen war. Die Versuche mit CO werden fortgesetzt.

C. Versuche in Me 499

Während der Berichtszeit (d.i. vom 1. Juni bis 1. August 1940) wurde die Anlage 499 abgestellt, um gewisse Änderungen, die sich, wie im vorigen Bericht angedeutet, während der ersten Betriebsperiode als notwendig erwiesen, durchzuführen. So wurde ein Druckkühler und ein Druckabscheider eingebaut, um die Produktabscheidung unter dem Betriebsdruck von 15 atü durchführen zu können. Weiterhin wurde die Außenisolierung der drei Öfen verstärkt und durch Vermehrung der elektrischen Zusatzheizung am Ausgang der Öfen, sowie durch elektrische Beheizung der Übergangsleitungen zwischen den Vorheizern und den entsprechenden Öfen die Temperaturverluste durch Wärmeabstrahlung zu vermindern versucht. Der Temperaturabfall zwischen den Kontaktbettenden beim Einfahren der Versuchstemperatur mit H₂ war aber immerhin noch 1,5-2,0 mV bei Ofeneingangstemperaturen von 28-29 mV und verminderte sich naturgemäß auf etwa 1-1,5 mV bei Eingangstemperaturen von 26-27 mV.

Es sind zuerst Versuche mit Vorhydrierungsbenzin über Kontakt 2435 (ein auf der Al₂O₃ Basis 464 mit 10% MoO₃ hergestellter Kontakt) bei 28-29 mV Eingangstemperaturen und verschiedenen Durchsätzen (0,3-0,85 v/v) bei 15 atü durchgeführt worden. Der für die Dehydrierungsreaktion benötigte Wärmeverbrauch äußert sich in einem starken Temperaturabfall (bis zu 3 mV) zwischen Element 1 (Kontaktoberfläche) und Element 2 (70 cm von Kontaktfläche entfernt), während die folgenden Elemente zum größten Teil einen der Wärmeabstrahlung zuzuschreibenden Abfall zeigen, d.h., es wird bloß etwa das erste Drittel des Kontaktes für den Prozeß ausgenutzt. Es wurde nun versucht, durch Rückführung eines Teiles des Anfallproduktes als Wärmetransportmittel die für die Reaktion nötige Wärmemenge zuzuführen. Tatsächlich konnte eine wesentliche Qualitätsverbesserung erzielt werden,

Aufgabe 626

doch stieg dadurch die gebildete Koksmenge, bezogen auf Frischprodukt, an, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß das zurückgeführte Produkt ebenso zur Koksabscheidung neigt, wie das Frischprodukt.

Vorhydrierungsbenzin ergab über Kontakt 2435 gefahren, bei Durchsätzen von 0,4 v/v/ und einem Rückführungsverhältnis von 100% noch nach 11-12 Stunden einen Anilinpunkt des Benzins -200° von $-6,3$. Eine Verminderung des Rückführungsverhältnisses (R.V.) bzw. Erhöhung des Durchsatzes bei demselben R.V. steigert die gebildete Koksmenge und ergibt naturgemäß eine schlechtere Qualität bei kürzerer Fahrperiode. (Tab.13)

Da der Kontakt 2435 Temperaturen von $28-29$ mV am Ofeneingang erforderte, um günstig zu arbeiten, was eine Überhitzung des Einsatzproduktes auf bis 30 mV im Vorheizer notwendig macht, wodurch wiederum eine teilweise thermische Zersetzung der Öldämpfe bewirkt wird, wurde ein aktiverer Kontakt (Nr.5436) eingebaut. Die Ofeneingangstemperatur konnte gegenüber der bei Kontakt 2435 notwendigen um $1-2$ mV gesenkt werden, wobei bei ungefähr gleichem Anilinpunkt sich die Ausbeute an Benzin erhöhte. Die gebildete Koksmenge ist geringer, als über Kontakt 2435 ($1,0-1,5\%$ gegenüber etwa $2,5\%$). Bei Durchsätzen von $0,4-0,45$ v/v und einem R.V. von etwa 60% ergeben sich höhere Benzinausbeuten ($76-81\%$), als über Kontakt 2435, bei Anilinpunkten von $-3,0$ bis 0° und Periodenlängen von $6-10$ Std. (Tab. 14) Bei Betriebsverhältnissen, welche denen in der Großanlage Moosbierbaum vorgesehenen ($0,5$ v/v Frischprodukt und $0,25$ v/v Rückführung) möglichst angepaßt sind, ergab Vorhydrierungsbenzin bei Temperaturen von $26,5-27,5$ mV einen Anfall an H.F.Benzin von $76-81$ Gew% bei Anilinpunkten von $-3,0$ bis $+1,0$ und Periodenlängen von $6-10$ Std.

Nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen mit rumänischen straight run-Benzin im Siedebereich von $0-170^{\circ}$ und $80-170^{\circ}$ lassen sich unter den gleichen Bedingungen nicht die gleichen Qualitäten erreichen, wie bei Vorhydrierungsbenzin. Im krassen Gegensatz zu den bisher in beheizten Öfen erzielten Ergebnissen stehen jedoch hierbei die Koksabscheidungen. Die Koksmengen in 499 bei rumänischem Öl sind geringer ($0,9-1,2\%$) als bei Vorhydrierungsbenzin, was vielleicht auf geringere Umsetzung des rumänischen Öles zurückgeführt werden kann. Bei rumänischem Öl genügen die unter den für Moosbierbaum vorgesehenen Fahrbedingungen erhaltenen H.F.-Benzine nicht den Anforderungen für Qualität eines Flibis. Unter diesen Bedingungen ergibt sich bei einer Periodenlänge von $5-6$ Std. ein Anilinpunkt von etwa 0° . Es soll deshalb versucht werden, durch Erhöhung des R.V. die Qualität des Benzins zu verbessern.

Das Bild, was sich bei allen Versuchen in den unbeheizten Öfen bietet, ist das gleiche, nämlich die Ausnutzung einer kleinen Kontaktschicht zwischen den ersten beiden Elementen eines Ofens (ungefähr $20-25\%$ des Kontaktes) für die Reaktion, während der übrige Teil des Kontaktes kaum noch an der Umsetzung beteiligt ist. Parallel damit geht natürlich der Temperaturabfall, der ebenfalls größtenteils zwischen den ersten beiden Elementen liegt. Eine Erklärung für diesen Verlauf der Reaktion findet man in den Temperaturabhängigkeits- und Belastungsversuchen in außenbeheizten Öfen in Me 333a. Aus den letzteren Versuchen ergibt sich nämlich, daß mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Mehrfaches ansteigt, d.h., es sind in diesem Fall viel höhere Belastungen (z.B. $2,0$ v/v/h) möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also direkt proportional der Temperaturerhöhung. Steigert man die Temperatur z.B. im unbeheizten Ofen um die für die Reaktion notwendige Wärmemenge dem Produkt zuzuführen, so steigert man in noch stärkerem Maße die Reaktionsgeschwindigkeit und ermöglicht so schon eine Umsetzung im ersten Teil, d.h., also in einem geringen Prozentsatz des Kontaktes. Andererseits

sinkt mit der Umsetzung die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Somit erklärt es sich, daß nach dem Haupttemperatursturz zwischen den ersten beiden Elementen wegen zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit kaum noch eine Umsetzung beobachtet werden kann.

Weitere Versuche

In Me 287 werden die Kontaktversuche in der bereits oben (Seite 3) geschilderten Richtung fortgesetzt. In 333a sind für Produktstudien Versuche mit Hydrierungsprodukten (für H.F.-Anlage in Leuna) geplant. Außerdem wird die Haltbarkeit des Betriebskontaktes für Mbb. durch Regeneration im Kreislauf (Ka. 5 Ost) geprüft und die Verteilung der Umsetzung auf die einzelnen Kontaktschichten bei der Durchführung des Prozesses im beheizten Ofen untersucht. In 499 ist die Aufstellung eines gasbeheizten Röhrenofens vorgesehen. Bis zu seiner Fertigstellung werden die Versuche mit der bisherigen Anlage fortgesetzt.

Helz
W. Müller

300000108

Aufgabe : 626

Aufgabe : Hydroforming (H.F.-Versuche)

Bearbeiter : Müller, Treuge, Welz

3045-3
30/4.02Stand am 1. August 1940A. Versuche in Me 287

In Fortsetzung der Versuche mit Fällungskontakten erfolgte zunächst die Ausprüfung eines im größeren Maßstab in der Kontaktfabrik (Herstellung: aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit NH_3 gefällt und 2mal in der Filterpresse ausgewaschen) hergestellten Aluminiumoxyds. Dieses Al_2O_3 (Nr. 5425) besitzt schon im unpeptisierten Zustand eine hohe Aktivität (S. Tab. 1, Kontakt 5358). Die Aktivität kann durch Peptisation mit HNO_3 erheblich gesteigert werden (Tabelle 1, Kontakt 2422 2/3 B. 11), so daß die Reaktionstemperatur bei $470-480^\circ$ liegt. Bessere Ergebnisse konnten auch mit im Labor hergestellten Al_2O_3 Fällungen nicht erzielt werden. Die Al_2O_3 Fällung (5425) wurde außerdem auch mit HCOOH und CH_3COOH peptisiert (Tabelle 1) wobei die Ameisensäure die gleiche und die Essigsäure eine etwas geringere Wirkung im Vergleich zur Salpetersäure aufweist. Weitere Untersuchungen im Labor zwecks Klärung von Auswaschungsgrad und Schnelligkeit der Trocknung bei solchen Fällungskontakten zeigten, daß beides keinen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität haben kann, da sich die beim Hydroforming ergebenden Unterschiede in der Größenordnung der üblichen Fehlergrenzen bewegen.

Neben dem durch Fällung hergestellten Al_2O_3 weist aber auch das aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ durch Denitrieren hergestellte Al_2O_3 eine hohe Aktivität auf. Hierbei ist es zweckmäßig, die Denitrierung zunächst teilweise bei niedriger Temperatur (200°) vorzunehmen. Durch Vermahlen eines teilweise denitrierten $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit NH_3 und anschließendes Erhitzen auf 450° konnte sogar der bisher aktivste Kontakt (Reaktionstemperatur $460-470^\circ$) hergestellt werden. (Tabelle 2)

Da die Herstellung der bisher beschriebenen Al_2O_3 Arten jedoch verhältnismäßig teuer ist, wurde außerdem versucht, aus Bauxit oder Tonerde der Firma Giuliani durch Erhitzen oder Peptisieren aktive Kontakte herzustellen. Der Bauxit ergibt bei vorher durchgeführtem Erhitzen auf $400-600^\circ$ schon gute Kontakte (Tabelle 3). Alle Bauxit Kontakte klingen jedoch aus bisher nicht erklärlichen Gründen sehr schnell ab. Durch Erhitzen auf 800° wird der Bauxit inaktiv. Die Aktivierung der Giuliani Tonerde wurde besonders eingehend geprüft. Bereits früher durchgeführte Versuche (Tab. 4) hatten gezeigt, daß bei der Aktivierung durch vorhergehendes Erhitzen die günstigste Temperatur $600-650^\circ$ ist. Bei 800° tritt schon ein Nachlassen der Aktivität ein. Durch Peptisierung mit HNO_3 oder NH_3 ließ sich keine merkliche Aktivitätssteigerung erzielen. Es wurden weitere Aktivierungsversuche am Giuliani bei verschiedener Erhitzungsdauer (650°) Peptisierung mit NH_3 und HNO_3 und nachträgliches Erhitzen auf 650° durchgeführt. Es war jedoch auf diese Art und Weise keine weitere Aktivitätssteigerung über den bereits in der Tabelle 4 aufgeführten, nur durch Erhitzen auf 650° aktivierten Giuliani Kontakt hinaus festzustellen.

300000109

Aufgabe 626

Tabelle 1 (bei 15 atü, 500 l H₂/l Oel, 0,5 v/v/h Durchsatz mit Aruba B)

Nr	Zusammensetzung	Art der Kontaktherstellung	Prüf-temp- °C	Ausbeute in Gew. %		Gas-Koks + Verlust	Koks	A.P. von Anfall anstab. (stab.)	A.P. von vom B. bis 165°
				fl. Anf. unstab. (stab.)	C ₃ C ₄ unstab. (stab.)				
5358	90% Al ₂ O ₃ 10% MoO ₃	Al(OH) ₃ aus Al(NO ₃) ₃ mit NH ₃ gefällt je 2 mal auf der Filterpresse abgepresst u. 6 h mit H ₂ O gewaschen, getrocknet, auf 450° erhitzt und mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt	490 500	77,8 71,0 (67,1)	11,8 14,7 (17,0)	10,4 14,3 (15,9)		2,4 9,6 (13,0)	+3,2 -6,4
2422 2/2314	"	Al ₂ O ₃ Herstellung wie oben aber mit 20% HNO ₃ (65%lg) peptisiert u. mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt	470 480	78,7 (77,3) 73,6 (71,9)	10,6 (11,3) 14,3 (14,8)	10,7 (11,4) 12,7 (13,2)	1,4 1,3	4,2 (4,8) 13,7	+4,0 -6,8
2422 3/2314	"	Al ₂ O ₃ Herstellung wie bei 5358 aber mit 30% COOH peptisiert und mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt.	470 480°	79,3 (77,6) 75,5 (73,4)	10,0 (11,3) 12,1 (12,5)	10,7 (11,1) 12,4 (14,1)		4,0 (6,4) 14,8 (16,0)	6,9 -14,0
2422 10/2311	"	Al ₂ O ₃ Herstellung wie bei 5358 aber mit 30% CH ₃ COOH peptisiert und mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt.	480	76,9 (76,0)	10,6 (10,7)	12,5 (13,3)		8,0 (9,6)	

Tabelle 2 (bei 15 atü, 500 l H₂/l Oel, 0,5 v/v/h Durchsatz mit Aruba B)

5510	90% Al ₂ O ₃ 10% MoO ₃	Al(NO ₃) ₃ in der Drehtrommel bei 600° denitriert und mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ ge- tränkt	490 500	81,0 (79,3) 68,7 (67,5)	9,0 (10,0) 14,8 (16,8)	10,0 10,5 16,5 15,7		0,2 (-2,2) -16,5 (-16,6)	+0,6 -13,4
2610	"	Al(NO ₃) ₃ teilweise denitriert durch 6- stündiges Erhitzen auf 200° mit H ₂ O ver- mahlen, auf 450° erhitzt und mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt	490 500	80 71,0	11,3 13,2	8,7 15,8		2,2 -16,4	+3,4 -13,4
2610 20/2310	"	Al(NO ₃) ₃ 3 h auf 200° erhitzt, mit NH ₃ vermahlen, getrocknet, auf 450° erhitzt und mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt	460 470	77,0 (75,5) 75,0 (72,6)	11,2 (11,6) 15,1 (14,5)	11,2 12,9 9,9 (12,7)		1,8 (-2,2) -6,2 (-11,8)	-4,4 -6,7

Tabelle 3 (bei 15 atü, 500 l H₂/1 Oel, 0,5 v/v/h mit Aruba Bi)

Aufgabe 626	Nr.	Zusammen- setzung	Art der Kontaktherstellung	Prüftemp. in °C	fl.Anf. unstab. (stab.)	Ausbeute in Gew%		Koks	A.P.vom Anfall unstab. (stab.)	A.P. vom Bi bis 165°
						Bi bis 165° (stab.)	Gas+Koks + Verlust			
	2459	90% Al ₂ O ₃	unbehandelter amerikanischer Bauxit	510°	60,7 (59,5)	49,7	14,8 (14,6)	24,5 (25,9)	- 0,6 (-0,1)	+7,2
	2459	10% MoO ₃	mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt wie oben aber Bauxit auf 400° vorerhitzt	490° 500°	69,5 71,6	53,2 55,8	10,1 12,4	20,4 16,0	- 6,2 -15,4	+0,2 -15,4
	2685/1	"	wie oben aber Bauxit auf 600° vorerhitzt	480°	72,0 (70,6)	57,1	9,0 (9,9)	18,9 (19,5)	- 4,2 (-7,5)	+3,8
	2685/2	"	wie oben aber Bauxit auf 800° vorerhitzt	510°	72,0 (71,6)	9,6 (10,0)	18,3 (18,1)		+18,1 (+12,2)	

Tabelle 4 (bei 15 atü, 500 l H₂/1 Oel, 0,5 v/v/h Durchsatz mit Aruba Bi)

2518	90% Al ₂ O ₃	auf 500° vorerhitzte Giulini Tonerde	500	77,3	61,2	11,7	11,0	-7,2	-2,0
2518	10% MoO ₃	mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt	510°	67,8	53,4	15,4	17,5	-15,2	-15,4
2518	"	auf 600° vorerhitzte Giulini Tonerde	490°	81,5	64,8	8,3	10,2	-2,4	+ 8,6
2518	"	mit (NH ₄) ₂ MoO ₄ getränkt	500	79,5	62,6	10,0	10,5	-9,2	- 5,6
2518	85% Al ₂ O ₃	auf 650° vorerhitzte Giulini Tonerde	490°	82,0	77,9 ^{bis}	7,5	10,5	+7,8	+ 8,0
2518	15% MoO ₃	auf 650° vorerhitzte Giulini Tonerde	500°	73,7	70,3 ^(180°)	11,6	14,7	-15,6	-15,0
2528	85% Al ₂ O ₃	auf 800° vorerhitzte Giulini Tonerde	500°	75,6		12,3	12,1	-5,6	
2538	15% MoO ₃	auf 950° vorerhitzte Giulini Tonerde	520°	78,0	59,5	13,5	8,5	+8,2	+13,6

300000111

Aufgabe 626

Tabelle 5

Produkt	Kontakt	Temp. in °C	Druck in atü	Ausbeute in Gew%			Koks	Gas+Koks +Verlust	A.P. in der Stunde					Aromatengehalt										
				Anfall unstab.	Tiefkühlstab.	Anfall C ₃ C ₄			1	2	3	4	5		1	2	3	4	5					
Cyclohexan	2422 10/4B11	480	15	81,0	4,5		0,55	14,5																
"	"	"	15	74,5	5,9	75,0	0,47	19,6 (21,9)																
"	"	"	5	79,3	7,9	84,3	1,67	12,8 (15,3)																
Kogasin 100-200°	"	"	5	79,0	10,8			10,2																
"	"	"	15	72,4	17,0		0,77	10,6																
"	2616	470	5	70,4	18,9	76,2	0,67	10,7																
"	"	480	5	71,3	18,6		0,76	10,1																
"	"	490	5	74,9	16,4	79,7	1,22	8,7																
n-Heptan	2422 10/4B11	480	5	75,0	18,0	88,1	0,80	7,0																
"	"	"	15	69,2	21,1	77,1	0,78	9,7																
"	2616	470	5	60,8	24,7	69,5	1,38	14,5																
"	"	490	5	63,5	20,1	68,5	1,0	16,4																
Isooktan	2422 10/4B11	480	5	66,3	30,8	73,5	0,78	2,9																
"	"	"	15	49,5	38,5	57,5	0,71	21,9																
"	2616	490	5	30,0	41,0	34,9	0,73	29,0																

Aufgabe 6.5

Tabelle 6 • Ru II 100-200° (Abklingen des Kontaktes 2425)

Versuchs- dauer bis A.P. d. -2	Gesamt- versuchs dauer in h	Temp. in MV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew. %			C ₃ O ₄	Gas	Koks	A.P. vom unstab. Anfall 2-stündl.		Eigenschaften des Bi -200°				
					flüss. Anfall	stab. fl. Anfall	Bi -200°				d ₂₀	A.P. Oktan zahl	Brom Glas zahl	schal. best			
13 h	13 h	25,5	15	0,49	80,7	78,4	73,5	6,3	14,6	0,7	-18,2 -14,6 - 2,2	-17,4 -12,2	0,805	-13,8	63,5	1,9	2,6
6 h	10 h	25,5	15	0,48	79,3	80,0	76,5	2,6	16,4	1,0	-17,4 +1,6 + 4,4	-9,6 -2,8	0,796	-1,4		1,1	2,7

Tabelle 1 (Fortsetzung der Tabelle 1 vom vorhergehenden Monatsbericht)

a) Produkt: Rum, Bi. 80-170

Versuchsdauer in h	Temp. in mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew%		Gas C ₃ C ₄	Koks	A.P. vom unst. Anfall 2-stdl		Eigenschaften vom Bi 170°		Kontakt Nr.			
				fl. Anf. stabil.	Bi bis 170°			d ₂₀	A.P. Oktanzahl	Bromzahl	Glas-schale				
10	26,5	15	0,50	76,8	77,2	71,0	2,2	20,2	0,43	0,795	-12,6	77,5	3,3	2,6	2663
7	26,5	15	0,75	82,6	82,2	76,0	2,2	15,0	0,61	0,793	-7,6		4,2	7,9	
6	26,5	15	0,96	87,9	87,2	81,2	2,2	10,3	0,32	0,792	-5,6	77,5	4,8	1,7	

b) Produkt: Rum, Bi 80-200

Versuchsdauer in h	Temp. in mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew%		Gas C ₃ C ₄	Koks	A.P. vom unst. Anfall 2-stdl		Eigenschaften vom Bi bis 200°		Kontakt Nr.			
				fl. Anf. stabil.	Bi bis 200°			d ₂₀	A.P. Oktanzahl	Bromzahl	Glas-schale				
10	25,5	15	0,49	79,6	78,7	73,6	5,7	14,3	1,3	0,809	-14,2	81,5	2,8	7,6	5396
9	26,0	15	0,73	79,8	78,1	72,7	7,0	13,9	1,0	0,811	-15,3	84,5	3,4	3,3	

c) Produkt: Rum, Bi 80-170

Versuchsdauer in h	Temp. in mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew%		Gas C ₃ C ₄	Koks	A.P. vom unst. Anfall 2-stdl		Eigenschaften vom Bi bis 170°		Kontakt Nr.			
				fl. Anf. stabil.	Bi bis 170°			d ₂₀	A.P. Oktanzahl	Bromzahl	Glas-schale				
16	25,5	15	0,50	80,8	79,9	75,3	3,9	15,0	0,66	0,793	-12,6	83,5	3,4	1,2	5436
8	25,5	15	0,72	81,9	80,4	75,6	2,7	16,3	0,43	0,796	-12,0	83,5	3,3	1,3	

Aufgabe 626

Mit den durch Denitrierung und Fällung hergestellten Kontakten scheint die Grenze der höchstmöglichen Aktivität so ziemlich erreicht zu sein. Die weiteren Kontaktuntersuchungen sollen vorwiegend dazu dienen, ein Bild darüber zu bekommen, wie weit es möglich ist, durch Hinzufügen einer weiteren Komponente zu MoO₃ Kontakten solche herzustellen, die eine besonders günstige Produktverteilung, vor allen Dingen aber eine niedrige Koksbildung beim HF-Prozeß ermöglichen.

Durch Produktstudien an reinen Kohlenwasserstoffen wurde versucht, einen Einblick in den Chemismus des HF-Prozesses zu gewinnen. Es wurden folgende Produkte verwendet: Cyclohexan, ein Gemisch von Methylcyclopentan mit Cyclohexan (2:1), n-Heptan, Isooktan und eine Fraktion 100-200° aus Fischer-Kogasin. Eine Zusammenstellung dieser Versuche bringt die Tabelle 5. Da vom Gemisch Methylcyclopentan-Cyclohexan nur eine geringe Menge zur Verfügung stand, wurden mit diesem nur 2 Versuche im 250 ccm Ofen durchgeführt. Das Gemisch verhält sich ähnlich wie reines Cyclohexan. Es bildet 70-80% Aromaten bei 15 atü und 480°. Jedoch ist die Spaltung etwas größer, was sich in einem geringeren flüssigen Anfall und einer höheren Gasbildung kennzeichnet. In Bezug auf Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen verhält sich wie erwartet das Cyclohexan am besten. Jedoch findet auch bei reinen naphthenischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Cyclohexan, über H.F. Kontakten bei den bisher angewendeten Reaktionstemperaturen nicht nur eine Dehydrierung sondern auch eine Spaltung statt. Dabei wurden z.B. beim Cyclohexan paraffinische Kohlenwasserstoffe von C₁ bis C₆/C₇ gebildet. Diese Spaltung ist bei 15 atü entsprechend höher als bei 5 atü. Diese Spaltung ist wahrscheinlich auch die Ursache für die Koksbildung. Cyclohexan selbst scheint im Anfall nicht mehr vorhanden zu sein. Bei normalen paraffinischen Kohlenwasserstoffen (z.B. n-Heptan und Kogasin) ist die Aromatenbildung bei gleicher Temperatur bedeutend geringer, dagegen liegt die Spaltung in gasförmige Kohlenwasserstoffe nicht wesentlich höher als bei Cyclohexan. Die Cyclisierung kann jedoch mit der Temperatur wesentlich gesteigert werden, ohne daß die Spaltung im gleichen Maße ansteigt. Bei höher siedenden Kohlenwasserstoffen ist die Cyclisierung bedeutend besser als bei niedrig siedenden. So beträgt z.B. bei 490° bei Kogasin (100-200°) die Aromatenausbeute in der 1. Stunde 63%, beim n-Heptan dagegen 48%. Bei paraffinischen Kohlenwasserstoffen ist ein Druck von 5 atü gegenüber höheren Drucken erheblich günstiger. Die Koksbildung ist nicht höher als bei naphthenischen Kohlenwasserstoffen. Am ungünstigsten verhält sich ein starkverzweigtes Paraffin, das Isooktan beim H.F. Prozeß. Hier ist die Aromatenbildung nicht nur geringer, sondern auch die Spaltung bei den für eine starke Cyclisierung erforderlichen Temperaturen erheblich höher als bei n-Paraffinen.

B. Versuche in Me 333aAusprüfung der bisher besten Kontakte

Die weitere Ausprüfung des Kontaktes 2425, der im letzten Monatsbericht (1. Juni 1940) noch als der vorläufig beste Kontakt bezeichnet werden konnte, ergab ein starkes Nachlassen seiner bisherigen Aktivität. Kontrollversuche, die mit rumänischem Benzin (100-200°) angestellt wurden, konnten im Anfang 13 Stunden, später nur noch 6 Stunden gefahren werden, wobei das Abklingen des Kontaktes an Hand der 2-stündlich geprüften Anilinpunktes des unstabilierten flüssigen Anfalls verfolgt wurde. (Tabelle 6).

Aufgabe 626

Tabelle 8 . Vergleich zwischen V.A.Leuna und V.A.Böhlen über Kontakt 2425

Versuchs- dauer in h.	Temp. mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew. %			Eigenschaften des Bi bis 200°							
				fl. Anf. Anfall	Bi bis 200°	C ₃ C ₄ Gas Koks	A.P. vom unstab. flüssig. Anfall	d ₂₀	A.P. Oktan- zahl	Brom zahl	Glasschal. test			
Vorhydrierungsbenzin Leuna														
15	26,0	15	0,60	83,9	79,7	1,2	14,2	0,8	2-20 2-20 2-20 2-20 -16,3 -13,8 -6,8 -5,4	0,817	-15,3	82,5	2,4	1,4
12	26,0	15	0,74	83,8	79,8	1,1	14,8	0,6	2-20 2-20 -16 -10,4 -10,2 -9,2 -7,4 (letzt. A.P. nach 11 Stunden)	0,812	-9,2	77,5	2,6	8,0
10	26,0 nach 3 h 26,5	15	1,03	86,0	82,1	1,4	12,2	0,2	2-20 -17,2 -13,8 -9,8 -8,2 -6,8	0,816	-12,2	78,5	3,2	7,7
Vorhydrierungsbenzin Böhlen														
8	26,0	15	0,66	83,5	78,0	3,4	13,9	0,8	2-20 2-20 -14,6 -8,4	0,809	-14,0	81,0	2,7	0,8
10	26,0	15	0,76	87,3	83,5	2,3	11,0	0,4	2-20 -19,8 -10,6 -8,0 -6,0	0,806	-8,1	79,5	2,9	1,0
9	26,0 nach 3 h 26,5	15	1,0	86,3	82,2	2,7	12,2		-17,8 -16,4 -11,4 -6,8	0,806	-11,6	79,5	3,3	1,4
7	25,5	10	0,63	89,5	85,4	1,7	8,5	0,9	2-20 2-20 -21 + 3,4	0,803	-4,4	76,5	3,5	2,0

Die Untersuchung des Kontaktes 5396 (Basis ein durch Erhitzen auf ca. 900° aktiviertes, gefälltes Al_2O_3) wurde in der Ka. 5 Ost mit rumänischem Benzin durchgeführt. Bei 485° ließ sich eine durchschnittliche Versuchsdauer von 10 Stunden erreichen bei einer Ausbeute von 73-75% HF-Benzin. Der Kontakt, der etwa 3 Wochen in Betrieb blieb, zeigte kein Abklingen seiner Aktivität.

Weiterhin wurde der auch in der halbtechnischen Anlage Me 499 eingebaute Kontakt 5436 ausgeprüft, dem ein mit Salpetersäure aktiviertes, gefälltes Al_2O_3 zu Grunde liegt. Die Versuche wurden in der Ka. 5 Ost unter den für eine Großanlage vorgesehenen Betriebsbedingungen ausgeführt, d.h., nach jeder Fahrperiode wurde mit Wasserdampf gespült, und auch die Regeneration des Kontaktes fand unter wenigstens zeitweiser Gegenwart von ca. 25% Wasserdampf statt. Im wesentlichen verhielt sich der Kontakt 5436 wie der oben beschriebene 5396. Unterschiede zeigten sich zunächst nur infolge der etwas geringeren Benzinausbeute und der größeren C_3C_4 -Bildung beim Kontakt 5396. Auch in der Zusammensetzung des Kreislaufgases bestand ein Unterschied. Während das Kreislaufgas in den Versuchen mit 5396 aus über 35% Kohlenwasserstoffen bestand, waren im Fall des 5436-Kontaktes nur 20-25% enthalten. Später zeigte sich nun, daß die Aktivität des Kontaktes 5436 merklich nachließ und die im Anfang erzielten längeren Fahrperioden in späteren Versuchen nicht mehr erreicht werden konnten. Es sind auch Anzeichen dafür vorhanden, daß der Kontakt noch weiter abklingt. Dieser Aktivitätsschwund ist zweifellos auf die Wirkung des Wasserdampfes zurückzuführen, denn derselbe Kontakt, in einem 4 l-Ofen (Ka. 4) ohne Wasserdampfbehandlung ausgeprüft, zeigte nach der gleichen Nutzungsdauer bisher keinerlei Abklingen.

Der Kontakt 2663 endlich zeigte ein ähnliches Verhalten wie der schon früher (s. Monatsbericht vom 1. Juni 1940) beschriebene Kontakt 2435 auf Basis 464. Einen wesentlichen Vorteil bietet jedoch seine Herstellung, da es sich um ein technisches Aluminiumoxyd (Giulini) handelt, das nachträglich mit Salpetersäure peptisiert wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Produktstudien

1.) Kontakt 2425

Zu den Produktstudien über Kontakt 2425 wurden zunächst die Vorhydrierungsbenzine Leuna und Böhlen herangezogen, wobei sich die schon früher gemachte Erfahrung bestätigte, daß beide Benzine im H.F.-Prozeß ein sehr ähnliches Verhalten zeigen. Ein größerer Unterschied besteht nur in der Länge der Fahrperiode, was besonders bei niedrigeren Belastungen ($0,6 \text{ v/v/h}$) zum Ausdruck kommt. Bei einem Anilinpunkt des stabilisierten Benzins bis 200° von -15° und einer Oktanzahl von 81-82 ließ sich das Vorhydrierungsbenzin Leuna 15 h fahren, das Böhlener Öl hingegen nur 8 h (Tab. 8). Ein weiterer Unterschied besteht noch in der etwas größeren C_3C_4 -Bildung beim Böhlener Benzin.

Auch bei 10 Atm. und einer Belastung von $0,6 \text{ v/v/h}$ konnte mit Vorhydrierungsbenzin Böhlen eine gute Ausbeute erzielt werden, jedoch war die Klopffestigkeit des gewonnenen H.F.-Benzins geringer.

Tabelle 9
Vergleich verschiedener Benzine über Kontakt 2425 bei 15 at, 25,5 mV, Belastg. 0,5 v/v/h

Vers. dauer in h	Temp. mV	Druck at	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew. %		Gas Koks	A.P. vom unstab. fl. Anfall 1/2-stündlich		Eigenschaften des Bi - 200°					
				Flüss. Anfall	stabil. fl. Anf.		Bi bis 200°	C304	d20 A.P.	Okтанzahl	Bromzahl	Glasschal. test		
20,75	25,5	15	0,48	87,6	87,7	78,5	0,7	11,3	0,3	0,820	-9,8	79,5	2,0	1,3
10 h	"	"	0,47	78,1	75,3	71,4	6,1	17,2	1,4	0,809	-13,2	83,5	1,4	1,2
7 1/2 h	"	"	0,53	78,9	77,8	73,6	4,0	17,5	0,8	0,798	-12,0	83,0	0,9	5,8
6 1/2 h	"	"	0,51	81,5	78,7	76,0	7,0	13,1	1,2	0,804	-14,8	84,0	1,2	1,0
6 1/4 h	"	"	0,51	78,9	78,8	76,0	4,1	15,6	1,5	0,806	-12,2	82,5	1,2	1,0
4 1/2 h	"	"	0,50	76,9	77,0	71,9	6,3	14,2	2,5	0,801	-4,6	80,5	1,4	1,5
3 3/4	"	"	0,51	72,7	71,9	68,9	4,8	22,3	1,0	0,797	-8,8	83,0	1,2	3,4
4 1/2 h	"	"	0,51	72,7	72,1	69,2	6,9	19,0	2,0	0,796	-11,8	84,0	1,0	7,0

300000118

Tabelle 10 . Verschiedene olefinreiche Benzine

Aufgabe 626

1.) Über Kontakt 2425

Produkt	Temp. mV	Druck at	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew. %			Gas	Koks	A.P. vom unstab. fl. Anfall 2-stdl.		Eigenschaften des Bi bis 200°						
				fl. Anf.	stap. fl. Anf.	Bi bis 200°			d20	A.P. Oktanzahl	Bromzahl	Glasschal. test					
Leuna Sumpfbenzin 100-200°	22,5	15	1,2	92,9				0,64	33,5	37,0	38,2	0,775		2,2	vom Anfall		
	26,5	15	0,56	70,3	67,0	61,6	8,5	21,8	2,7	2-20	2-20	0,808	-18,0	82,5		1,9	9,0
	21,5	15	1,24	94,6				0,82	39,1	40,6		0,770				1,4	vom Anfall
80 - 220°	26,0	15	0,56	76,0	75,5	69,2	2,9	19,6	2,0	2-20	-16,2	0,794	-2,6	81,0	1,6	2,3	
Debutanized Gasoline (B-Benzin) 80-200°	21,5	15	1,17	96,0				0,79	32,9	36,4	38,4	0,776			1,3		
	26,0	15	0,56	75,1	75,8	72,6	2,0	20,6	1,62	-17,4	-18,2	0,806	-18,5	86,0	1,0	8,3	

2.) Über Kontakt 2368

Leuna - Sumpfbenzin	24,5	15	1,2	92,7				0,56	23,8	28,8	28,6	0,775			4,7	vom Anfall	
	26,0	15	0,55	71,9	70,1	65,7	7,8	19,3	2,8	-19,0	-18,4	0,806	-18,0	83,5	3,1		4,0
		21,5	15	1,25	97,2				0,57	39,2	40,5	42,8	0,773				2,1
Russisches Benzin	25,5	15	0,62	74,1	72,0	65,4	7,3	18,6	2,1	-17,6	-10,2	0,796	-4,6	81,0	3,8	1,0	
	22,5	15	1,18	97,8				0,25	36,2	40,1	41,5	0,771			2,5	vom Anfall	
Rumänisches Benzin 80 - 200°	25,5	15	0,56	73,8	70,8	67,2	8,8	19,1	1,28	-16,6	-6,6	0,800	-6,8	82,0	3,0		2,4
	21,5	15	1,11	96,9				0,77	28,1	36,2	36,7	0,775			2,0		vom Anfall
Debutanized Gasoline (B-Benzin)	26,0	15	0,58	73,5	73,7	69,3	3,0			-20,0	-17,4	0,805	-17,2	84,0	2,4	1,6	

Aufgabe 626

Tabelle 11

Abhängigkeit des H.F.-Prozesses von der Belastung. Rumänisches Benzin 80-200° über Kontakt 2368.

Versuchsdauer in h	Temp. mV	Druck at	Belastg. v/v/h	Ausbeute in Gew. %			A.P. vom unstabil. Anfall 2-stündlich	d20	A.P.	Oktan-zahl	Brom-zahl	Glasschale			
				fl. An. fall	st. bis fl. Anf. 200°	C ₃ O ₄ Gas Koks									
11	25,5	15	0,5	74,3	72,3	68,0	7,9	18,5	1,3	A.P. 2-stündlich -17,8 -17,6 -16,4 -10,8 -5,8	0,805	-12,0	84,5	3,0	0,9
5	25,5	15	0,95	76,6	72,7	68,2	7,1	19,6	0,6	-10,8 -8,1 -4,6 -1,0 +1,0	0,805	-8,0	81,5	3,4	9,5
1,45	26,0	15	1,3	81,2	79,0	73,2	5,7	15,5	2,5	A.P. 1/4 stündl. -10,8 -11,8 -9,4 - 8,0 - 5,2 -1,4	0,796	-3,0	79,5	3,9	5,3
0,5	26,0	15	2,2	79,5	80,9	75,8	3,4	13,6	3,0	A.P. 1/4 stündl. -8,6 +2,4	0,795	+8,4	73,5	3,9	2,6

300000120

Tabelle 12

Verschiedene Siedegrenzen beim rumhischen Benzin 80-170°
Kontakt 5936, 15 at, 25,5 mV, Belastung 0,5 v/v/h, Versuchsdauer 6 h

Aufgabe 626

Tempe- ratur	Druck	Siede- grenzen	Bela- stung	flüssig. Anfall	Ausbeute stabil. fl. Anf.	Bi bis C3C4 170°	in Gev. %	Gas	Koks	A.P. vom unstab. Anfall 2 stündl.	d2C	A.P.	Oktan- gest.	Brom-	Classchale		
25,5	15	80-170°	0,48	82,3	82,3	77,1	2,5	14,0	1,2	-16,9	-7,2	-2,0	0,790	-6,8	78,0	3,0	1,0
25,5	15	60-170°	0,49°	83,2	83,2	78,1	2,5	13,5	0,78	-19,8	-7,4	-1,0	0,784	-3,4	80,0	3,0	4,8
25,5	15	0-170°	0,51	81,1	80,4	75,0	3,6	15,6	0,44	-14,6	-4,2	+2,4	0,782	-3,2	82,0	3,4	1,2

B. - V. 1111

300000121

3045-3
30/4.02

Aufgabe : 626

Aufgabe : Hydroforming (HF-Versuche)

Bearbeiter : Treuge, Welz, Zerrweck

Stand am 1. Juni 1940

A. Versuche in Me 287

Die Frage "Al₂O₃-Kontakt 22 oder Al₂O₃ Oxyacetat als Al₂O₃-Basis für den HF-Betriebskontakt", die im letzten Monatsbericht noch offen war, wurde mittlerweile zu Gunsten von Al₂O₃ Kontakt 22 beantwortet. Maßgebend für diesen Entscheid waren vor allem die höhere Gasbildung und niedrigere Ausbeute beim Hydroforming und die Schwierigkeiten (z.B. große Flüssigkeitsmengen), die seiner Herstellung in der Kontaktfabrik im Wege stehen.

Für die Herstellung von Al₂O₃ Kontakt 22 im Großen war noch zu prüfen:

- 1.) mit welchem Waschungsgrad der Al(OH)₃-Fällung man eben auskommt, d.h., das Minium der Waschwassermenge festzulegen.
- 2.) wie schnell die mit HNO₃ peptisierte Al(OH)₃-Fällung getrocknet werden kann

ohne die Qualität dieses Al₂O₃ zu beeinflussen.

Versuche dieser Art werden durchgeführt. Sie sind noch nicht endgültig abgeschlossen.

Wie bereits frühere Kontaktstudien mit Al₂O₃ Giuliani zeigten, gab ein auf höhere Temperaturen (um 800°) erhitztes Al₂O₃ Giuliani aktiveren Kontakt als ein nicht so vorbehandeltes. Ähnliches gilt nun auch für Al₂O₃ aus Al(OH)₃ (Ammoniakfällung).

Da ein Aktivieren durch Erhitzen technisch letzten Endes doch einfacher ist als ein Peptisieren mit Salpetersäure, wird z.B. auch ein Kontakt solcher Art (Kt. 5396) neben den bereits im letzten Bericht genannten Kontakten eingehend in Me 333a geprüft. (1. Versuchsergebnisse Abschnitt B).

An weiteren Benzinen wurden die in folgender Tabelle näher charakterisierten Benzine ausgeprüft.

Art des Benzines	d/20°	A.P.	O.Z.		Bromzahl	Test		Dest. b. °C			chem. Analyse					
			Mo	Mo + zahl		Gum	Break	5%	50%	95%	Ole	Aro	Ma	te	ref	
				0,09		mg	Boen				ne <td>ten <td>ne <td>fis </td></td></td>	ten <td>ne <td>fis </td></td>	ne <td>fis </td>	fis		
Vorhydri- rungsbenzin Söhler 60-155°	0,782	33,2	53	75,5	0,96			98,2	116	138	175	5%	Phenol	27	49	20
Polnisches Benzin	0,730	49,4	58	77,5	3,1	2,0	3,8	60	116	175	2	15	47	36		
Fränkisches Benzin II	0,730	42,2	60	77	56,6	5,4	18,2	49	144	196	35	7	20	38		
Russisches Benzin	0,751	43,2	62,5	77	40	20,3	19,2	64	137	213	27	10	35	28		

Aufgabe 626

Die Produkte wurden über Kt. 464 47/1 (Al_2O_3 Kt.22 + 10% MoO_3) bei 15 at, Belastung 1/2 Stde. H_2 -Menge (500 l H_2 pro Ltr. Öl) ausgeprüft. Die aus diesem Benzin bei den Temperaturen 480, 490 und 500° erhaltenen HF-Benzine sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Produkt	Arbeits- tempera- tur	Anfall stab. bezog. auf Katalysat. Einsatz	Bi-200° stab. bezog. auf Einsatz	Daten des Bi - 200°					
				d_{20}°	A.P.	Bron- zahl	Gum- test	Oktanzahl MM MM+Pb 0,60	
Vorhydrierungs- benzin	480	88,2	86,7	0,794	5	3,7	5,9	79,5	89
Böhlen	490	84,5	82,9	0,797	11,5	3,4	1,9	83,5	90
80-185	500	79,2	76,9	0,802	6,4	3,0	2,4	84,5	91
Polnisches Benzin	480	74,0	73,0	0,771	16,0	2,0	4,7	82	90
	490	72,5	71,4	0,774	3,3	2,7	4,2	84	91
	500	64,1	62,9	0,780	6,8	2,6	3,9	86	92
Rumänisches Benzin II	480	69,4	68,9	0,759	16,7	2,2	7,0	77,5	89
	490	66,3	65,7	0,760	5	2,8	6,5	78,5	90
	500	62,7	61,8	0,766	6,5	2,5	3,2	82,5	91
Russisches Benzin	480	77,5	76,1	0,759	20,4	2,3	9,0	76,5	87
	490	73,1	72,0	0,770	11,2	2,7	4,9	79,0	89
	500	67,3	66,1	0,774	2,8	3,5	3,0	81,5	90

Vorhydrierungsprodukt Böhlen verhält sich beim Fahrversuch ähnlich wie das Vorhydrierungsprodukt 80-185. Rumänisches Benzin II und Russisches Benzin (beide mit Knochenschlamm, da sie einen Bleibehalt haben), geben bedeutend niedrigere Ausbeuten als andere Kraftbenzine; was vor allen Dingen auf den hohen Prozentsatz an niedrigschmelzenden Kohlenwasserstoffen (ca. 20% bis 60%) zurückzuführen ist. Auch die Qualität des Produktes wird schon nach verhältnismäßig kurzer Fahrperiode schlechter, wahrscheinlich durch höhere Koksabscheidung auf dem Kontakt. Weitere Untersuchungen mit diesem Produkt wurden in 333a durchgeführt. Das polnische Benzin verhält sich wie die bisher ausgeprüften straight-run-Benzine.

A. Versuche in Me 333a

Ausprüfung der bisher besten Kontakte

Durch Kontaktausprüfungsversuche (1 1/2 l Öfen) in Me 287 wurden als bisher günstigste Kontakte für den H.F. Prozeß folgende Kontakte ermittelt. Kontakt 2435 (Al_2O_3 Basis 464 + 10% MoO_3), Kontakt 2422 (wasserlösliche Tonerde Stoewener + 10% MoO_3), 2425 (Aktivtonerde Stoewener 967 + 10% MoO_3), Kontakt 2368 (Al_2O_3 aus Oxycetat + 10% MoO_3), Kontakt 5396 (Al_2O_3 Basis 1580 und Kontakt 5436 (Al_2O_3 mit NH_3 gefällt, mit HNO_3 peptisiert + 10% MoO_3). Diese Kontakte werden mit Wasserstoff im Kreislauf in den größeren Versuchsöfen in Me 333a nochmals einer eingehenden Prüfung unterzogen. Eine Zusammenstellung der mit rumänischem Benzin über die ersten vier Kontakte erzielten Ergebnisse bringt die Tabelle 1. Hinsichtlich der Aktivität zeigen sich die Kontakte 2368 und 2425 den beiden anderen weit überlegen.

Aufgabe 626

Dies kommt vor allen Dingen in der niedrigen Fahrtemperatur (470-475°) zum Ausdruck, die über 1-1/2 mV tiefer liegt als bei den Kontakten 2422 und 2435. Die höchsten Ausbeuten liefern die Kontakte 2425 und 2422, während der Kontakt 2368 infolge höherer Spaltung eine geringere Benzinausbeute und eine höhere Gas- und C₃/C₄ Bildung zeigt, letzteres kommt auch in der Zusammensetzung des Kreislaufgases beim Hydroforming ohne Frischwasserstoff-Zusatz zum Ausdruck. So enthält das Kreislaufgas beim Kontakt 2425 nur 20-25% Kohlenwasserstoffe, beim Kontakt 2368 dagegen 35-40%. Damit ist auch bewiesen, daß ein Kontakt von höchster Aktivität nicht unbedingt die höchste Benzinausbeute liefern muß. Weitere wesentliche Unterschiede zwischen den Kontakten zeigen sich in der Koksbildung. Diese ist beim Kontakt 2425 am niedrigsten, so daß dieser vorläufig nach den bisherigen Versuchen von den vier ausgeprüften Kontakten als der beste angesprochen werden kann. Ein endgültiges Urteil läßt sich jedoch erst dann fällen, wenn feststeht, ob der Kontakt seine Spitzenaktivität behält. Es sind bereits schon Anzeichen dafür vorhanden, daß der Kontakt etwas abklingt.

Druckabhängigkeit des HF-Prozesses

Mit der Entwicklung von hochaktiven Kontakten gewinnt auch die Durchführung des HF-Prozesses bei Drucken unter 15 atü wieder an Bedeutung. Eine Gegenüberstellung der mit rumänischem Benzin (100-200°) über 2368 bei verschiedenen Drucken ausgeführten Versuche (Tabelle 2) läßt erkennen, daß auch noch bei 5 at günstige Ergebnisse zu erzielen sind. Es bestätigen sich außerdem die bereits früher bei anderen Kontakten hinsichtlich der Druckabhängigkeit beschriebenen Erkenntnisse. Die höchste Ausbeute an stabilisiertem Anfall bei gleichzeitiger geringster Ausbeute an C₃/C₄ und Gas erhält man beim niedrigsten Druck (5 atü), während dagegen die Rückstandsbildung (über 200° siedendes) und die Qualität des Benzins bei letzterem am schlechtesten ist.

In der Koksbildung zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede. Trotzdem ist die Versuchsdauer bei gleichem A.P. für niedrige Drucke erheblich kürzer (bei 5 atü z.B. 6 Stunden)

Produktstudien

Produktstudien wurden mit Vorhydrierungsabstreifer Böhlen (Fraktion 80-185°) und entphenoliertem Sumpffasebenzin (Leuna) durchgeführt. Das Vorhydrierungsbenzin B8K12 wurde bei 15 und 30 atü über Kontakt 2422 und 2435 (siehe Tabelle) ausgeprüft. Es verhielt sich in Bezug auf Ausbeute und Qualität des erhaltenen HF-Benzins ähnlich wie das Vorhydrierungsbenzin Leuna. Bei einer Oktanzahl von 78-80 läßt sich z.B. eine Ausbeute von 85-88% erzielen. Lediglich die Länge der Fahrperiode ist etwas kürzer (um ca. 20-30%) was wahrscheinlich auf den höheren Phenolgehalt (3%) zurückzuführen ist.

Wesentlich schwieriger lagen die Verhältnisse beim Sumpffasebenzin. (Tab. 5) Infolge des hohen Olefingehaltes tritt eine so starke Koksbildung beim Hydroforming ein, daß der Anfallpunkt in 2 Stunden um 10-15° ansteigt. Es ließen sich deshalb über 6 Stunden nur Oktanzahlen von höchstens 76-77 erzielen. Da großtechnisch der Hydroforming Prozeß ohne Außenheizung in drei hintereinander geschalteten Öfen mit Zwischenheizung durchgeführt wird, könnte der erste Ofen dazu benutzt werden, um bei niedrigerer Temperatur z.B. 23,5 mV die Olefine bei nur schwacher Dehydrierung der Naphthene weitgehend aufzuhydrieren. Der eigentliche HF-Prozeß könnte dann in den beiden nachgeschalteten Öfen bei entsprechend höherer Temperatur erfolgen. Dieses Verfahren wurde in einem 4 l Ofen reproduziert und zwar so, daß zunächst ein Versuch für sich unter Bedingungen des ersten technischen Ofens (bei niedriger Temperatur) durchgeführt wurde (1. Stufe) und daß dann der Anfall aus diesem Versuch weiter nach den Bedingungen (höherer Temperatur) der beiden letzten

Aufgabe 626

technischen Öfen im 41 Ofen weiter behandelt wurde. (2. Stufe) Die 1. Stufe wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Druck 15 atü, Temperatur 23,5, Belastung 1,2 v/v/h, Kontakt 2368, wobei ein Produkt mit einer Bromzahl von 5 - 6, einem A.P. von ca. 30 in einer Ausbeute von 92-96% erhalten wurde. Dieses Produkt wurde dann in üblicher Weise bei 0,6 v/v/h und 26 bzw. 26,5 mV über 2368 dem HF-Prozeß unterworfen. Auf diese Art erhält man mit einer Gesamtbelastung von 0,4 v/v/h (bezogen auf ein 3-Ofensystem) über beide Stufen bei einer Ausbeute von 68-78% ein Benzin mit Oktanzahl 80-82. Die niedrige Ausbeute bei 26 mV erklärt sich aus einer schlechteren Ausbeute bei der Vorhydrierung gegenüber dem anderen Versuch. Durch Verdünnen des Sumpfbasenbenzins mit Vorhydrierungsbenzin kann das Sumpfbasenbenzin auch unter den bisher üblichen HF-Bedingungen leicht in Benzine von gleicher Qualität wie bei jedem anderen straight-run-Benzin übergeführt werden. (Tab. 3)

Hydroformung ohne Frischwasserstoffzusatz

Ein Teil der im Nachfolgenden behandelten Punkte diente dazu, Fragen, die bei der Planung einer Großanlage auftraten, zu klären.

Die Hauptfaktoren, die den Kohlenwasserstoffgehalt des Kreislaufgases bedingen, sind Kontakt, Produkt und Temperatur. So gaben z.B. Vorhydrierungsprodukte über die in diesem Bericht erwähnten hochaktiven Katalysatoren nur 15-20%, bei Erdölbenzinen sind dagegen höhere Werte zu verzeichnen, die für die einzelnen Kontakte sehr verschieden sind. So liefert z.B. der Kontakt 2425 ein Gas mit nur 20-25%, der Kontakt 2368 dagegen ein Gas mit 35-40% Kohlenwasserstoffen im Gas. Zur Vermeidung hoher Koksbildungen und einem damit verbundenen schnellen Nachlassen der Qualität der erhaltenen Produkte, wurde versucht, durch Wiedereinspritzung des auf 0 atü entspannten Produktes in den Kibler eine teilweise Auswaschung der Kohlenwasserstoffe aus dem Gas zu erreichen. (Die Versuche wurden in Ka 5 Ost durchgeführt). Auf diese Art konnte mit der Rückführung der einfachen Menge des Abstreifers eine Herabsetzung des Kohlenwasserstoffgehaltes um 5% erzielt werden.

Koksabscheidungen auf dem Kontakt

Die Koksabscheidungen sind weitgehend von dem zur Anwendung kommenden Kontakt abhängig. So betragen die Koksabscheidungen bei der Verarbeitung von zumä-
nlichem Benzin auf ein Endprodukt der gleichen Qualität beim Kontakt 2435 ca. 2%, bei 2368 1 - 1,5%, bei 2425 dagegen nur ca. 0,6-0,8%. Bisher konnte jedoch noch nicht festgestellt werden, worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind. Auch bei hohen Koksabscheidungen ist jedoch die Möglichkeit vorhanden, durch Variation der Versuchsbedingungen, z.B. Erhöhung der Kreislaufgasmenge (s. Tabelle 4) die Koksmerge um 50% zu reduzieren.

Spülung und Regeneration unter 15 atü

In Anlehnung an die für die Großanlage berechneten Mengen wurden die Spülversuche mit Hochdruckdampf (63 g/l Ofenraum in 15' bei 15 atü) durchgeführt. Dann wurde abermals 15 Min. mit Stickstoff (28,5 l/l Ofenraum) bei 15 atü gespült. Die in diesem Versuch gefundene Koksmerge weist keinen merklichen Unterschied zu dem bei längerer Spülung (drucklos) mit Stickstoff erhaltenen Koks auf. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Spülung vollständig ist. Die bei solchen Versuchen noch nach der Spülung beobachtete Gasentwicklung kann auf eine Abschwellung des Koks bei hoher Temperatur zurückzuführen sein.

Hinsichtlich der Regeneration bei 15 atü (Höchsttemperatur 550°) wurden besonders eingehende Versuche durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß zur Verbrennung der Hauptkoksmerge eine O₂-Menge von 0,6-1% genügt. Zu Anfang

der Regeneration kann die O₂-Menge höher gewählt werden, da sonst im ersten Drittel des Ofens nur eine Temperatur von ungefähr 500° erreicht wird. Nachdem die Brennzone den Ofenausgang erreicht hat, muß die O₂-Menge schnell bis auf ungefähr 3% gesteigert werden, da bis zu diesem Zeitpunkt erst 50-60% verbrannt sind. Man kann zwar den Kontakt mit dieser O₂-Menge ebenfalls nicht in kurzer Zeit zu Ende regenerieren, sondern bis auf ca. 80%. doch zeigen Parallelversuche in der Ka. 4 mit nicht zu Ende regeneriertem Kontakt (der nicht ausregenerierte Kontakt ist innen heller als außen), daß wenig Unterschied in der Länge der Fahrperiode im Vergleich zum ausregenerierten Kontakt besteht. Die Zündtemperatur des Kokes liegt vermutlich sehr tief, jedenfalls konnte die Regeneration auch bei 350° noch sehr schnell eingeleitet werden. Da aber bei 350° Ofentemperatur die gewünschte Brenntemperatur von 550° erst sehr spät erreicht wird, muß der Ofen nach dem Spülen zweckmäßig auf 500° gehalten werden, während die Gase mit einer Temperatur von 350° eingeführt werden. In dieser Richtung durchgeführte Regenerationsversuche hatten die günstigsten Ergebnisse.

Ergänzend wurden noch einige Versuche bei 6 atü durchgeführt. Jedoch beträgt hier die erforderliche O₂-Menge schon mindestens 3%. Bei der Auswertung dieser Ergebnisse muß jedoch berücksichtigt werden, daß diese Versuche nur in kleinen Apparaten (25 l Ofen) bei sehr hohen Wärmeabstrahlungsverlusten (200 at Ofen) ausgeführt werden. Eine Übertragung dieser Ergebnisse auf eine Großanlage ist deshalb nur teilweise möglich.

Versuche im Niederdruckofen über die Haltbarkeit des Kontaktes

Da bei der Regeneration in der geplanten Großanlage zumindest zeitweise bis zu ungefähr 15% Wasserdampf anwesend sein können, wurden verschärfte Regenerationsversuche drucklos in Gegenwart von 50% Wasserdampf mit dem Kontakt 2435 ausgeführt. Dabei war der Kontakt nach 26 Tagen teilweise abgeklungen.

Herstellung von Fliegerbenzin in der Ka 5 Ost

Die Herstellung von Fliegerbenzin aus rumänischen Benzin bis 160° ist inzwischen beendet. Es wurden 10356 kg (Fraktion über 80°) verarbeitet. Die Ausbeute an flüssigem Anfall betrug 76,5%.

Daten des Anfalls: $d_{20} = 0,803$, A.P. -20°, Bronnzahl 4,27

54°	60°	80	100	120	140	160	180	185	197	R	CO ₂ Vorlage
1,5	6,5	19,5	47,5	77,5	90,5	94,5	95,0	97,5	1,8		0,5

Der Anfall wurde in Ka 499 mit 1 1/2 % H₂SO₄ (98%) mit Hilfe eines Turbomischers raffiniert und anschließend mit Lauge gewaschen. Bei der Verwendung 10%iger Lauge traten Emulsionen auf. Es wurde deshalb 20%ige benutzt, die allerdings auch nur zweimal ohne Emulsionsbildung eingesetzt werden konnte. Refinationsverluste, Arbeitsverluste und Verluste durch Vergasung betragen 3,5%. Der raffinierte Anfall wurde redestilliert und über NaOH aufgefangen. Destillationsrückstand 4%.

Qualität

Et ohne Leichtbi bis 80°

$d_{20} = 0,809$, A.P. -20°, Bronnzahl 1,02, Glasschale 0,8 mg, Ca Streifen test und Dextertest negativ, Dampfdruck 0,422 atü, Oktanzahl 85, Oktanzahl 0,89
Pb. = 91,5

Engler	S.A.	60°	70°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	R	CO ₂ Vorl.
Analysen		3,2	10,0	48,0	81,0	94,0	97,5			1,2	0,2

Aufgabe 626Bi mit Leichtbenzin gemischt

$d_{20} = 0,771$, A.P. + 4,6, Bronnzahl 1,32, Glasschale 0,9 mg, Dampfdruck 0,494, Oktanzahl (MM) 79,0, + 0,09 Pb, 90,0 % Olefine, 49% Aromaten

Engler	52°	70	80	100	120	140	160	164	R
Analyse		9,0	21,0	47,5	68,5	88,0	95,5	98,0	1,0

Weitere Versuche

In Ka 2 und 4 werden der Kontakt 2368 und 2425 für eine längere Zeit ausgeprüft. Gleichzeitig werden hier Produktstudien mit Leuna Sumpphasebenzin und Krackbenzin durchgeführt. In Ka. 5 Ost werden die noch ausstehenden Kontakte 5396 und 5436 untersucht. Letzterer soll, da er für die Großanlage vorgesehen ist, unter Betriebsbedingungen (Wasserdampfpülung und 15% Wasserdampf bei der Regeneration) mindestens ein halbes Jahr eingepant bleiben.

C. Versuche in Me 499

Als Vorstufe für eine geplante Großanlage wurde eine halbtechnische Anlage in Me 499 errichtet. Die Anlage besteht aus 3 nicht beheizten (innen und außen isolierten) 50 l Öfen und kann mit H_2 im geraden Durchgang unter einem Druck bis zu 15 atü betrieben werden. Die Heizung für den Ofen 1 erfolgt in einem Gasvorheizer, die Zwischenheizung für Ofen 2 und 3 in einem gemeinsamen Bleibad. Die Produktabscheidung erfolgt drucklos in einem bereits für die Krackanlage in 499 vorgesehenen Kondensator. Die Regeneration muß vorläufig ebenfalls drucklos durchgeführt werden. Schon beim Einfahren der für das Verfahren notwendigen Temperaturen mit H_2 stellte sich heraus, daß die Abstrahlungsverluste, besonders am Ofenausgang, zu groß waren. Es wurde versucht, durch Nachisolieren und zusätzliche elektrische Heizung am Ofenausgang die Isolierung soweit aufzuheizen, daß ein weitgehender Wärmeausgleich im Ofen erzielt wird. Trotzdem betrug nach dieser Maßnahme der Temperaturabfall im 1. und 3. Ofen noch 1-1 1/2 mV im 2. Ofen sogar noch 2-2 1/2 mV. Einige trotz dieser schlechten Temperaturverteilung mit Vorhydrierungsbenzin über dem Kontakt 2435 (Basis 464-10% MoO_3) in der Anlage 499 durchgeführte Versuche ergaben im ersten Element (ca. 60 cm vom Ofeneingang entfernt) von jedem Ofen einen Temperaturabfall von 2 mV gegenüber der Vorheizung. Bisher konnte noch nicht festgestellt werden, ob dies allein durch die Reaktion bedingt ist oder ob auch die Abstrahlung hierbei eine wesentliche Rolle spielt. Ferner erwies sich die Produktabscheidung als vollkommen unzulänglich, denn es konnten nur Ausbeuten von ca. 50% erreicht werden. Um die geschilderten Mängel zu beheben, wird im Augenblick an der Versuchsanlage ein weiterer Umbau (Verbesserung der Heizung und Druckabscheidung) vorgenommen.

Klaus

Helm

Trennung

Tabelle 1

Versuchsdauer in h	Temper. in MV	Druck in at	Belastg. v/v/h	Aufbaute in Gew%		Eigenschaften vom Bl bis 200°		Kontakt									
				flüssig. Anfall	Bl bis 200°	Gas	Kohle		A.P. vom flüssig. Anfall	2 stündl.	d ₂₀	A.P. nach 6 Stunden	Oktan-zahl	Brom-zahl	Glas-schel. T _g		
11	25,0	15	0,51	72,0	68,0	7,8	19,3	0,9	-24,0 -8,8	-16,8 +2,0	-17,8 +2,8	0,815	17,0 nach 6	86,0	2,5	1,0	2368
12	245/25	15	0,50	71,5	68,8	7,5	18,9	2,0	-14,8 -6,2	-8,6 -6,6	-5,4 +7,2	0,802	11,0	82,5	2,0	0,8	Al ₂ O ₃ üb. Oxyacet
6	25,0	15	0,75	75,3	71,5	7,0	17,7	17,7	-15,2 +0,2	-6,8 +1,2	-	0,801	6,2	81,0	3,5	0,6	+10% MoO ₃
6	25/25,5	10	0,76	77,5	73,0	5,7	16,0	0,85	nach 3 h nach 6 h	-3,8 -3	-	0,802	4,2	80,5	5,2	0,7	
12	25,0	15	0,49	79,9	73,1	3,8	15,7	0,6	-13,2 -10,5	-2,0 -8,4	-14,6 -5,6	0,804	-10	82,0	2,0	2,1	2425
7	24,5	15	0,47	83,3	78,6	4,5	11,7	0,5	-11,2 -1,6	-11,2 +4,3	-	0,799	-3,4	80,5	1,2	1,2	Aktivator-erde Stö-
6	25,0	15	0,77	88,0	82,4	2,6	8,8	0,6	-3,2	-4,5	+1,9	0,798	+2,6	77,0	2,1	1,7	wener + 10% MoO ₃
8	26,0	15	0,59	80,1	75,4	3,3	15,6	1,0	-7,5 -4,0	-8,5	-	0,806	-9,5	81,5	2,8	2,7	2422
11	26,5	15	0,73	80,0	76,6	2,8	16,8	0,4	-20,8 -1,0	-16 +1,6	-5,4 +6	0,799	-3,9	81,0	3,6	2,7	wasserlös tonerde Stöwener +10% MoO ₃
12	26,5	15	0,48	74,3	70,5	3,3	20,3	2,1	-19,8 -13,2	-19,1 -8,6	-16,9 -3,2	0,800	-18,2	86,0	1,7	2,9	2435 Al ₂ O ₃ (464
12	26,5	15	0,57	76,9	71,2	4,6	18,5	5,6	-19,8 -13,6	-18,4 -7,3	-17,4 -0,8	0,801	-19,4	85,0	2,6	0,5	+10% MoO ₃
8	26,5	15	0,72	76,7	71,3	3,9	18,3	1,1	-18,2 -1,5	-16,8 -9,2	-	0,793	-3,4	80,5	3,2	1,1	

+) auf 0,4 stabilisiert

Aufgabe 626

Tabelle 2

Rumänisches Benzin 100-200° über Kontakt 2368

Druck in at	Temperatur in mV	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew.%		C ₃ C ₄	Gas	Koke	Eigenschaften vom Bi bis 200°			Vol% bis 180°		
			Anfall Dampfdruck 0,4	Bi bis 200° Dampfdruck 0,4				d ₂₀	A.P.	Oktanzahl		Bromzahl	Glasschalt.
5	24,5-25	0,5	77,2	71,2	4,8	16,8	2,1	0,805	-5,2	78,5	5,2	0,8	8,0
10	24,5	0,5	73,7	68,7	5,7	19,0	1,6	0,802	-8,8	82,0	2,6	4,5	13,0
15	24,5-25,0	0,5	71,5	68,8	7,5	18,9	1,6	0,802	-11,0	82,5	2,0	0,8	14,0
30	25,5	0,5	68,2	61,9	5,7	24,3	1,4	0,801	-15,0	85,5	1,2	2,0	20,0
10	25/25,5	0,75	77,5	73,0	5,7	16,0	0,85	0,802	-4,2	80,5	5,2	7,7	10,0
15	25,0	0,76	75,3	71,5	7,0	17,7	1,7	0,801	-6,2	81,0	3,5	0,6	14,0

300000129

Aufgabe 626

Table 3

Entphenoliertes Sumpffphasebenzin bis 200°

Temp. in mV	Druck in at	Belastung v/v/h	Kontakt	Ausbeute in Gew%			Eigenschaften vom B1 bis 200°						
				fl. Anfall 0,4 atü Dampfdr.	Bi bis 200° 0,4 atü	C ₃ /C ₄	Gas	Koks	d ₂₀	A.P.	Oktanzahl	Bromzahl	Glasschalentest
24,5	15,0	0,46	2368	88,0	82,0	6,5	4,4	1,15	0,772	11,2	74,5	5,4	2,7
25,5	15	0,50	2368	72,5	67,9	5,5	20,0	2,0	0,795	-1,6	76,5	4,9	1,1
26,5	30	0,50	2368	72,1	67,7	6,2	19,9	1,8	0,789	0,2	77,0	2,7	2,1

Vorhydrierung über 2568 bei 1,2 v/v/h Belastung und 23,5 mV mit nachgeschalteten Hydroforming

26,0	15	0,5 x)	2368	71,7	67,8	4,1	22,8	1,7	0,798	-6,4	79,0	2,2	5,1
26,5	15	0,5	2368	74,7	69,4	6,1	14,9	2,4	0,801	-14,8	82,0	3,9	8,7

Vorhydrierungsbenzin + P 550 2 : 1

26,0	15	0,5	2368	79,4	74,3	2,7	16,0	2,0	0,804	-11,0	80,0	4,2	4,9
26,5	15	0,49	2368	76,1	72,2	3,2	19,3	1,5	0,807	-11,2	82,0	4,3	

Vorhydrierungsbenzin Böhlen

26,0	15,0	0,58	2422	91,2	87,1	2,1	5,7	0,9	0,799	-6,4	78,5	2,9	2,5
26,5	15,0	0,69	2422	92,0	88,5	1,6	5,2	1,2	0,803	-6,2	78,0	4,1	2,6
26,5	15	0,75	2435	90,8	87,7	2,2	6,3	0,7	0,796	+1,0	74,5	3,8	9,0
27,0	30	0,74	2435	83,6	60,3	5,4	10,6	0,4	0,803	-11,8	80,5	2,0	2,6

(*) Gesamtbelastung über beide Stufen

300000130

Aufgabe 626

Tabelle 4

Rumänisches Benzin 100-200° über Kontakt 2435 bei 15 atü, 0,5 v/v/h Durchsatz, 26,5 mV und 20-25% Kohlenwasserstoffen im Gas

Gemenge l/l Öl/h	Ausbeute in Gew. %				Eigenschaften					
	flüssiger Anfall Dampfdruck 0,4	Benzin bis 200° Dampfdr. 0,7	C ₃ /C ₄	Gas	Koks	Dichte	A.P.	Oktanzahl	Bromzahl	Glasschalentest
500	75,3	74,9	1,4	18,6	2,1	0,809	-16,4	85,0	1,28	1,0
750	75,3	74,1	1,7	19,5	0,8	0,800	-16,7	85,5	1,63	1,0
1000	76,2	75,8	1,2	17,7	1,00	0,797	-16,8	-	1,84	1,9

Olman, Tole

3045-3

30/4.02

Aufgabe : 624

Aufgabe : Katalytisches Kracken, Hydroforming und " Hydrokracken flüssiger Kohlenwasserstoffe

Bearbeiter: Welz, Müller, Treuge (ab 1.10.), Zerrweck (ab 1.10.).

Stand am 1. Dezember 1939

A. Gasphase - Kracken

Kontaktstudien

Um den Einfluß über Kontakttemperatur liegender Temperaturen auf die Aktivitätsbeständigkeit zu studieren, wurde der synthetische Kontakt 1943 von der allgemeinen Zusammensetzung $Al(OH)_3 \cdot 5 SiO_2$ vor dem Gebrauch auf Temperaturen von 500-1000° langsam erhitzt und zwei Stunden auf Temperatur gehalten. Die Ergebnisse sind anschließend zusammengestellt:

Bezeichnung des Kontaktes u. Temperatur	Schüttgewicht	Gas 1/1 Öl	Destillat-200° Vol%	Bi Vol%	Gas Bi Vol%	R.Prod. Vol%	Koks + Verlust
1943/75/5B8 500°	67,7	46,5	53,0	40,2	12,8	42,3	4,7
1943/75/6B8 600°	71,7	48,2	55,6	43,3	12,3	39,2	5,2
1943/75/7B8 750°	69,9	55,6	54,1	41,5	12,6	41,5	4,4
1943/76/1B8 750°	61,3	43,7	51,8	43,2	8,6	40,6	8,2
1943/76/2B8 800°	71,5	51,8	53,3	41,8	11,5	44,1	2,6
1943/76/3B8 850°	61,8	60,6	45,5	37,9	7,6	48,0	6,5
1943/76/4B8 900°	94,1	57,0	40,4	31,9	8,5	56,3	3,3
1943/76/5B8 1000°	118,5	38,6	7,8	7,4	0,4	93,4	0,0

Die Versuchsergebnisse zeigen eindeutig, daß der Kontakt schadlos bis 800° erhitzt werden kann.

Herstellung von Fliegerbenzin

a) aus Österreichischem Mittelöl ($d_{20} = 0,860$)

In Fortsetzung der bereits mitgeteilten Versuche wurden nun österreichische Mittelöle bei Durchsätzen von 1,0 - 1,3 v/v/h und Temperaturen von 400 - 415° bei 20 und 30 Minuten Krackdauer über $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ -Kontakten gespalten. Einige Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die günstigsten Krackbedingungen wurden bei 410°, 1,2 v/v/h und 20 Minuten Krackzeit ermittelt. Das Benzin kann mit 0,09 Blei bis zu einer Oktanzahl von 90 (Motormethode) gebracht werden.

b) Fliegerbenzin aus über Kontakt 118 hydriertem Rückstandöl.

Rückstandöl über 165° aus der ersten Krackstufe von österreichischem Mittelöl ($d_{20} = 0,860$) wurde bei schonenden Bedingungen von 14,5 mV, 200 atü und Durchsätzen von 1,5 über dem Kontakt 118 (Ni-W-Sulfid 2:1) hydriert. Durch den nun erhöhten Wasserstoffgehalt des Öles wird die Spaltbarkeit des Ausgangsöles mindestens erreicht, wobei etwas erhöhte C_3-C_4 -Bildung auftritt:

Crackbedingungen	Gas	Bi	Si	R.Prod.	Benzin					E. Prod.		
	Gew % Vol%	Gew % Vol%	Gew % Vol%	Gew % Vol%	d ₂₀	A.P.	Br.Z.	Acid Heat	O.Z. M.M.	O.Z. +0,09 Pb	d ₂₀	A.P.
410°, 1,0 v/v/h, 20'	11,7 (15,6)	29,6 (33,7)	43,7 (42,5)		0,741	37,2	6,8	5,0	78,0	-	0,867	36,2
410°, 1,2 v/v/h, 20'	14,9 (20,0)	26,1 (29,5)	48,4 (47,2)		0,744	37,5	8,0	5,0	82,5 Res.	-	0,863	39,0

Die Benzine dieser hydrierten Öle haben geringere Bromzahlen, als diejenigen nicht hydrierter Mittelöle. Die Oktanzahlen sind auffallenderweise um 3 - 4 Punkte höher, als die der nicht vorhydrierten Öle.

c) Fliegerbenzin aus Vorhydrierungs-Mittelöl (d₂₀ = 0,854).

In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die beste Produktverteilung bei guter Produktqualität ergibt sich bei verhältnismäßig hohen Cracktemperaturen von 450° und erhöhten Durchsätzen von etwa 2,5 v/v/h. Die Bromzahl steigt trotzdem nicht wesentlich über 10, während durch Zusatz von Blei die Klopfzahl von 90 leicht erreichbar ist.

Raffinations Versuche

Die beim katalytischen Cracken über festangeordnetem Kontakt anfallenden Fliegerbenzine weisen bei sonst guten Eigenschaften (Klopfwert) Bromzahlen von 10 - 15 auf, was einem Monochlorfingehalt von etwa 10% entspricht. Um den Gehalt dieser Olefine unter 5% herunterzudrücken, wurden Raffinationsversuche mit 90%iger Schwefelsäure angestellt und zwar wurden Crackbenzine eines Vorhydrierungs-Mittelöles mit steigenden Mengen Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine Stunde dem Einfluß der Säure ausgesetzt, hierauf mit Wasser und 10%iger Natronlauge gewaschen und einer Wasserdampf-Redestillation unterworfen, wobei das Benzin auf einen Siedeendpunkt von etwa 165° eingestellt wurde. Tabelle 3 gibt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe wieder. Es sind Raffinationszeiten um 40 Minuten und 4 Gew% 90er Schwefelsäure ausreichend, um die Bromzahl unter 5 zu drücken. Die Klopfestigkeit der Benzine nimmt praktisch durch die Raffination nicht ab. Die Bleiempfindlichkeit wird naturgemäß eher noch etwas erhöht.

B. Hydroforming

In Fortführung der Versuche von Herrn Dr. Wörner wurden Schwerbenzine der verschiedensten Herkunft auf ihr Verhalten beim Hydroforming geprüft. In Schwerbenzinen wurden untersucht: Heavy Naphtha, Midcontinent, Heavy Naphtha East Texas, - Irac Heavy Naphtha, amerikanisches, rumänisches Schwerbenzin, sowie Schwerbenzin der Vorhydrierung 5053 Leuna.

Tabelle siehe Seite 3

Tabelle 1

Ausgangsbenzin	Daten der Hydroformingbenzine									% Anteil von Flüssiganfall bezogen auf Einsatz	
	d ₂₀	A.P.	O.Z.	Dest. bei °C			Bromzahl	Gum-test	-165°	über 165°	
			0,09%	5%	50%	95%					
Heavy Naphtha Midcontinent	0,763	18	76,5	87	68	114	156	5,2	5,0	40,6	12,0
Irac Naphtha	0,756	21,5	75,-	88	66	112	155	5,3	5,0	44,7	9,2
Heavy Naphtha East Texas	0,772	16,2	76,5	88,5	75	117	153	4,9	1,4	48,0	5,9
Rumänisches Schwerbenzin	0,760	21,0	74,-	86,5	72	113	151	7,0	1,1	57,0	9,9
Schwerbenzin Vorhydrierung Leuna	0,784	11,8	77,-	-	77	123	157	7,7	1,0	44,3	28,4

Arbeitsbedingungen: Kt. DR 269, Temp. 530, Belastung $\frac{1}{2}$, Druck 30 atü, 500 l H₂/l Öl
 Während die Erdölprodukte sich ziemlich ähnlich verhalten, nimmt das Vorhydrierungsprodukt eine gewisse Sonderstellung, was Produktverteilung und Wärmetönung anbelangt, ein.

Die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe ist beim Verarbeiten von Vorhydrierungsprodukt generell kleiner als bei Erdölprodukten. Deutlicher als bei den Erdölprodukten ist beim Fahren dieses Produktes ein erheblicher Wärmeverbrauch festzustellen.

Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber Erdölprodukten nimmt nicht Wunder, wenn man die chemische Zusammensetzung der Ausgangsprodukte einander gegenüberhält.

Tabelle 2

Schwerbenzin	Daten der Schwerbenzine						
	d ₂₀	A. P.	O.Z.	+0,09	Dest. bei °C		
					5%	50%	95%
Heavy Naphtha Midcontinent	0,775	58,5	32	57,5	147	168	194
Irac Naphtha	0,763	55,5	23	54,5	133	162	195
Heavy Naphtha East Texas	0,768	52,6	44,5	67,5	131	148	184
Rumänisches Schwerbenzin	0,767	49,8	40,-	-	120	148	190
Schwerbenzin Vorhydrierung Leuna	0,812	41,6	46,-	71	152	165	196

Neben den Produktstudien wurde der Einfluß der Variablen der Arbeitsbedingungen (Temperatur, Arbeitsdruck, Belastung und Menge H₂ pro l Öl festgelegt.

Die Varianten beim Hydroforming wirken sich in der Würze aus, daß je tiefer der A.P. der hydroformierten Benzine gegenüber dem des Ausgangsbenzins liegt, umso kleiner der Flüssiganfall ist. Parallel damit geht ein Ansteigen der gasförmigen Kohlen-

Wasserstoffe und ein Ansteigen der O.Z.

Der Grad der Einflußnahme der einzelnen Variablen wurde festgelegt. Auf Angaben von Einzelergebnissen kann hier verzichtet werden, da im Abschnitt "Versuche Me 333a" über ähnliche Versuche berichtet wird.

Versuche, die einzelnen Variablen so gegeneinander abzustimmen, daß günstigste Produktverteilung und beste O.Z. bei bester Ofenleistung erhalten werden, werden in Me 333a durchgeführt.

Kontakte für diese Versuche waren DR 269 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Standardkontakt) und 1879 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$.

Mit Erledigung dieser Versuche wurden die Untersuchungen in Me 287 ausschließlich auf systematische Kontaktstudien abgestellt.

Begonnen wurde damit, den Einfluß der Art der Herstellung und der Zusammensetzung bei den Kombinationen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ zu erfassen.

Zu diesen Versuchen läßt sich im Augenblick sagen: Kontakte der Kombination $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ sind im großen ganzen aktiver als Kontakte der Kombination $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Bei beiden Kombinationen spielt die Art des Al_2O_3 eine große Rolle. Wasserlösliche Tonerde erwies sich bei beiden Kombinationen allen bisher geprüften Al_2O_3 -Sorten überlegen. Im Falle der $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kombination ist weiter die Herstellung des Cr_2O_3 von Bedeutung.

Die in den 1,6 l Öfen durchgeführten Kontakt- und Produktstudien sollten durch verfahrenstechnische Untersuchungen in einem größeren Ofen (22 l Ofen in Ka 5 Ost Me 333a) mit Gaskreislauf ergänzt werden. Als bester Kontakt besonders zur Herstellung von Fliegerbenzin stand der Kontakt 1879 (94% Al_2O_3 , 1% Kaolin, 4% MoO_3) zur Verfügung, der außerdem noch am leichtesten in größeren Mengen im Versuchslaboratorium dargestellt werden konnte. Zur Verarbeitung gelangte 5058 Vorhydrierungsbenzin aus Leuna, da die für diesen Ofen notwendigen Mengen an Erdölschwerbenzin vorläufig nicht beschafft werden konnten. Das Verhalten dieses Benzins über Kontakt 1879 war jedoch bisher nicht geprüft worden. Aus Gründen der Produktersparnis erwies es sich deshalb als notwendig in einem entsprechend gebauten kleineren Ofen (3,5 l Ofen in Ka 5 Me 333a) Vorversuche zur Prüfung der Abhängigkeit des Prozesses von Temperatur, Druck, Belastung und Untersuchungen über die Haltbarkeit des Kontaktes durchzuführen und damit die günstigsten Fahrbedingungen für das Vorhydrierungsbenzin zu ermitteln.

Temperaturabhängigkeit

Zur Prüfung der Temperaturabhängigkeit werden Versuche bei verschiedenen Temperaturen, aber bei gleichem Druck (15 at Gesamtdruck, 11 at H_2 Partialdruck) gleicher Belastung und 500 l $\text{H}_2/1$ Benzin mit einer Fraktion 120-200° (d₂₀ = 0,810 A.P. 41,6, Oktanzahl 47,5) durchgeführt (siehe Tabelle 4). Wie zu erwarten, nimmt die Klopfestigkeit des entstehenden Benzins mit steigender Temperatur zu, dagegen sinkt die Benzinausbeute bei gleichzeitiger Steigerung der Gas- und C_3/C_4 -Bildung. Trotz des niedrigen Oefingehaltes des Benzins sind die Harzeste auch bei niedrigen Ofentemperaturen derartig hoch, daß eine Verwendung des Benzins ohne Nachraffination unmöglich wäre.

Es werden außerdem noch 2 Versuche mit gleichmäßig von 28 auf 25 bzw. 26 mV abfallenden Temperaturen durchgeführt, die bei dem vorliegenden endothermen Prozeß den Verhältnissen in einem nicht beheizten Ofen entsprechen würden. Überraschenderweise zeigten die Versuche hinsichtlich Produktverteilung und Qualität der Benzine wesentlich günstigere Ergebnisse, als bei entsprechenden gleich hohen Temperaturen im Ofen.

Siedegrenzen

Wie sich bereits aus der Tabelle 1 und 2 ergibt, wird die Oktanzahl des Benzins durch die Zumischung des unter 120° siedenden Leichtbenzins aus dem Vorhydrierungsbenzin stark herabgesetzt. Für die Herstellung eines hochklopfesten Fliegerbenzins aus Vorhydrierungsbenzin ist deshalb eine teilweise Einbeziehung der unter 120° siedenden Kohlenwasserstoffe in den Hydroforming-Prozess unbedingt notwendig. Es wurden deshalb Versuche mit verschiedenen Fraktionen des Vorhydrierungsbenzins ausgeführt. (Tabelle 6). Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist jedoch die auf diese Art erreichte Oktanzahlsteigerung des Gesamtbenzins (Hydroforming Benzin + unbehandeltes Leichtbenzin) mit einem starken Absinken der Gesamtbenzin-Ausbeute verbunden. Da sich bei der Verwendung von bis 200° siedendem Benzin immer ein Prozentsatz (ca 10%) an über 200° siedenden Kohlenwasserstoffen bildet, die größtenteils aus Naphthalin bestehen, welches gegebenenfalls auskristallisieren würde, wird die obere Siedegrenze der zur Anwendung kommenden Benzinfraktion zweckmäßig auf 165° festgelegt.

Halbbarkeit des Kontaktes

Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, daß bei 30 at erst nach 20 Stunden, bei 15 at dagegen schon nach 10 Stunden ein Abklingen der Aktivität des Kontaktes bemerkt werden kann.

Belastung

Bei höherer Belastung (Tabelle 7) macht sich über 15 Stunden auch bei 30 at ein schnelleres Abklingen des Kontaktes bemerkbar, was hauptsächlich in einem höheren Harztest und einer niedrigeren Oktanzahl zum Ausdruck kommt. Dagegen ist die Gasbildung geringer, als bei niedriger Belastung. Über kürzere Fahrperioden (6 - 10 h) werden sich bezüglich der Qualität der erhaltenen Benzine wahrscheinlich die gleichen günstigen Ergebnisse wie beim Durchsatz von 0,5 l/l/h erzielen lassen.

Versuche im 22 l - Ofen

Im 22 l - Ofen wurde zunächst der für die Herstellung von Fliegerbenzin am günstigsten erscheinende Versuch aus der Ka 5, nämlich bei 28 mV und 30 at mit der Fraktion 80 - 185° wiederholt (erstens Versuch Tabelle 8). Infolge des starken Wärmeverbrauches der Reaktion war die Temperatur von 28 mV nur durch starke Überheizung der Ofenwände teilweise bis auf 30 mV zu erreichen. Es ist anzunehmen, daß dadurch auch das schnellere Abklingen des Kontaktes nach 10 Stunden gegenüber den Versuchen in der Ka 5 hervorgerufen wurde. Es wurde deshalb versucht, durch höhere Gasströmung (1 bei 52/1 Öl) und durch Vorheizung des Benzin-Gasgemisches bis auf 29,5 mV mit einer Manteltemperatur von 28,5 eine Innentemperatur von 28 mV zu erreichen. (zweitens Versuch Tabelle 8). Auch bei dieser Fahrweise konnte jedoch über das erste Drittel des Ofens nur eine Temperatur von 27 - 27,5 mV erreicht werden. Dadurch fiel auch die Oktanzahl des Benzins etwas niedriger aus, während die Produktverteilung günstiger als beim ersten Versuch war.

Es wurden außerdem noch zwei Versuche, (Tabelle 8) einmal mit von 28 auf 26 mV abfallender, ein zweites Mal mit von 26 auf 28 mV ansteigender Temperatur durchgeführt. Beide Versuche zeigten dieselben Ergebnisse. Maßgebend ist also hauptsächlich die mittlere Temperatur des Ofens und weniger die Temperaturverteilung.

Die systematischen Versuche in beiden Öfen werden fortgesetzt.

C. Hydro - Kracken

In den Kleinofen wurden mehrere neue Kontakte ausgeprüft, die entweder aus dem fertigen Krackkontakt 1726 durch Tränken mit Ammoniummolybdat und nach-

trägliches Erhitzen auf 450° oder durch Zumischen der Molybdänsäure während der Herstellung von 1726 erzeugt wurden. Es zeigte sich, daß die Herstellungsart keinen Einfluß auf die Aktivität des Kontaktes hat. Außerdem wurden Kontakte mit verschiedenen hohen Prozentsätzen an MoO_3 hergestellt (1, 2,6, 5,0, 10 und 20%). Die verschiedenen Kontakte weisen bei ihrer Ausprüfung bei einem Gehalt von 5 - 20% keinerlei Unterschiede auf. Dagegen konnte bei einem Gehalt von unter 5% MoO_3 ein schnelleres Abklingen des Kontaktes bemerkt werden. So waren z.B. mit 70 at Druck bei Kontakten mit 5% oder mehr MoO_3 Fahrperioden bis zu 4 Tagen, bei 2,6% MoO_3 bis zu 3 Tagen und bei 1% MoO_3 nur noch Fahrperioden von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Tagen möglich. Die Versuche wurden mit Mittelöl aus österreichischem Öl (200° - 400°) durchgeführt. In der Qualität weisen die mit den verschiedenen Kontakten erhaltenen Benzine kaum Unterschiede auf. Die Oktanzahlen betragen im Durchschnitt: 79 - 80 nach der Research Methode, 73 - 75 nach der Motor - Methode und 89 - 90 mit 0,09% Pb. Die Vergasung (einschließlich C_3/C_4) steigt von ca. 20% am Anfang auf ca. 28 - 30% am Ende der Fahrperiode an. Alle diese Kontakte klingen, wenn die Regeneration wie bisher bei 500 - 550° durchgeführt wird, ziemlich schnell ab, ungefähr nach 4 maligen Regenerieren.

Neben den Kleinofen-Versuchen wurden entsprechende Versuche im 4 l-Ofen (Ka 4 Me 333a) durchgeführt. Als Ausgangsmaterial diente österreichisches Öl und Mittelöl aus Vorhydrierungsabstreifer. Die Länge der Fahrperiode war im 4 l-Ofen etwas geringer (3 Tage bei 70 at) als im Kleinofen. Die Vergasung (einschließlich C_3/C_4) betrug ca. 20%, die Trockengasmenge nur 1,5 - 2,5% (bezogen auf Gesamtumsatz). Die Koks menge in einem Durchgang belüftet sich auf ca. 0,1%. Die Versuche werden augenblicklich mit einem Kontakt von der Zusammensetzung 1726 mit 5% MoO_3 durchgeführt. Ein Kontakt mit 20% MoO_3 mußte nach kurzer Zeit ausgebaut werden, da er nicht die nötige Formfestigkeit aufwies.

Die Versuche werden fortgesetzt. Es sollen insbesondere eingehende Untersuchungen über die Regenerierbarkeit der Kontakte durchgeführt werden.

Hüb

Wittke

König

300000137

Tabelle 1

Änderung von Produktqualität und -verteilung beim Cracken eines österreichischen Mittels (Siedepunkt ca. 400°) auf Fliegerbenzin über synthetischen Al₂O₃ · SiO₂ Kontakt 1943 mit Änderung der Cracktemperatur von 400 - 420°, verschiedenen Durchsätzen und Crackperiodenlängen.

	400°	400°	410°	410°	415°	420°
Kracktemperatur	400°	400°	410°	410°	415°	420°
Durchsatz	1,0 30'	1,2 30'	1,2 30'	1,2 20'	1,2 30'	2,0 30'
Krackdauer	56b	13	61b	59b	60b	67b
Vers. Nr.						
Gas	1,9	-	1,7	-	-	-
Gas - Bi	18,4	16,9	15,5	16,1	19,7	10,6
Bi	28,0	29,0	27,6	30,4	27,1	25,0
R.Prod.	51,8	54,9	54,5	51,1	52,2	61,5
Summe	98,2	100,5	97,6	97,6	99,0	97,1
d20 Bi	0,739	0,729	0,741	0,741	0,732	0,730
A.P.	41,5	44,4	43,1	38,7	41,0	70,4
Br.Z.	9,4	9,5	13,0	11,0	14,2	19,7
Acid. Heat	-	7,5	13,0	11,0	12,5	14,0
O.Z. MM	76,0	75,5	78,5 Res.	75,0	-	-
O.Z.+O ₂ Pb	90,5	-	-	-	-	-
d20 R.Prod.	0,877	0,874	0,877	0,880	0,878	0,872
A.P.	45,2	45,2	46,8	43,5	46,5	52,0

Tabelle 2

Änderung von Produktqualität und-Verteilung eines Vorhydrierungs-Mittelöles (d20 = 854) auf Fliegerbenzin über synthetischen Kontakt bei 420 - 430° und verschiedenen Durchsätzen und Krackperiodenlängen

Kracktemperatur	420°		430°		420°		430°		420°		430°	
	Durchsatz	Krackdauer	Durchsatz	Krackdauer	Durchsatz	Krackdauer	Durchsatz	Krackdauer	Durchsatz	Krackdauer	Durchsatz	Krackdauer
Kontakt	1943	1943	1943	1943	1726	1729	1903	1943	USA-Kontakt	USA-Kontakt	USA-Kontakt	USA-Kontakt
Vers. Nr.	20	27	22	29	78	26	31	33	28			
Gas	3,6	1,9	2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gas BI	16,3 12,0	17,6 12,9	16,6 12,2	18,6 13,8	16,8 12,5	16,7 12,5	15,3 11,2	14,2 10,0	14,7 10,9			
BI	27,5 24,0	26,5 23,1	27,0 23,5	27,3 23,7	26,6 23,2	26,9 23,6	27,5 24,0	29,9 25,7	27,3 23,7			
R. Prod.	55,3 56,3	56,4 57,3	58,8 59,8	57,2 58,1	57,5 58,2	57,2 58,2	60,8 61,3	56,1 56,8	59,8 60,7			
Koke	1,8	1,2	1,3	-	-	-	-	-	-			
Summe	99,1 97,7	100,5 96,4	102,4 98,9	103,1	100,9	100,8	103,6	100,2	101,8			
d20 BI	0,749	0,744	0,745	0,743	0,745	0,747	0,743	0,742	0,743			
A.P.	32,5	32,2	33,9	32,5	33,4	31,2	38,2	34,8	36,0			
BI-Z.	-	-	11,2	-	9,8	-	-	10,6	11,9			
Acid Heat	6,2	8,8	-	8,0	7,5	10,0	9,0	-	8,0			
O.Z. MM.	-	-	79,0	-	84,0 Res.	79,5	82,0 Res. MM.	79,5	-			
O.Z. 0,09 Pb	-	-	-	-	-	90,0	-	91,0	-			
R.Prod.	0,869	0,867	0,866	0,867	0,865	0,867	0,864	0,865	0,866			
	42,2	43,5	44,6	43,2	43,5	43,8	43,8	43,2	44,0			

300000139

Tabelle 3
 Refinement von verschiedenen Krackbenzinen
 mit 90%iger H₂SO₄

Gew% H ₂ SO ₄	Benzin	d ₂₀	A.P.	Br.Z.	Acid Heat	Dampf- druck	O.Z. MM	OZ MM +0,09 pb	SB	50%	S.E.	raff. Bl %Gew.	Poll- merl- sat %Gew.	Verl. %Gew.	Bemerkungen
2%	Bl aus vor- hydr. Prod.	0,752	29,5	13,1	-	0,357	80,0	90,0	50	102	168				60' Reaktions- dauer
	" raff.	0,750	32,4	8,0	5,0	0,291	79,5	90,5	55	100/ 47%	163	91,6	7,2	1,2	
3%	Bl aus vor- hydr. Prod. 30	0,743	32,3	14,2	8,5	0,420	79,5	90,5	47	98	158				60' Reaktions- dauer
	" raff.	0,746	34,0	6,9	3,0	0,393	79,0	90,5	48	99	175	93,4	3,9	2,7	
4%	Bl aus vor- hydr. Prod. 33 AK	0,742	34,8	10,6	-	0,402	79,5	91,0	48	100	167				40' Reaktions- dauer
	" raff.	0,743	36,4	4,3	-	-	-	-	47	100	167	91,5	6,7	1,8	
5%	Bl aus vor- hydr. Prod. 34b	0,747	31,2	11,8	7,5	0,413	78,5	90,0	50	101	158				60' Reaktions- dauer
	" raff.	0,759	32,7	4,3	2,5	0,367	79,0	90,5	53	102	165	95,1	4,7	0,2	

300000140

Tabelle 4

Temperatur in mV	Belastung l/l/h	Gas	Koks	Ausbeute in Gew%		A. P.	Brom- zahl	Glesscha- lentest	Oktan- zahl	Bi bis 165° Oktan- zahl	Bi bis 165° mit Leicht- l + 0,09 Pb Oktanzahl
				Bi bis 165° C304	Bi bis 200° Benzin						
26,5	0,50	3,0	0,14	1,6	46,6	24,0	8,5	52,0	63,0	64,0	64,0
27,0	0,52	7,9	0,5	4,8	48,8	6,0	12,4	36,6	75,0	68,0	65,5
27,5	0,53	12,4	0,47	3,6	47,6	0,0	9,2	88,2	78,5	69,0	86,5
28,0	0,54	9,4	0,57	5,8	45,2	-	12,1	75,4	79,5	69,5	86,5
28/25	0,53	5,4	1,4	5,7	49,2	3	5,6	10,3	77,0	70,5	86,0
28/26	0,52	5,8	1,1	5,6	47,2	1	7,5	7,7	77,5	70,5	86,0

Tabelle 5

Druck in at	Belastung l/l/h	Gas	Koks	Ausbeute in Gew%		A. P.	Brom- zahl	Glessche- lentest	Oktan- zahl	Bi bis 165° Oktan- zahl	Bi bis 165° mit Leicht- l + 0,09 Pb Oktanzahl
				Bi bis 165° C304	Bi bis 200° Benzin						
15	0,54	9,4	0,57	5,8	45,2	3	12,1	75,4	79,5	69,5	86,5
25	0,54	12,6	0,88	4,0	50,5	8	8,6	35,7	78,5	72	87,0
30	0,53	12,7	0,65	9,0	48,1	12	6,3	11,9	82,5	74,5	87,5

3045 -

400000141

30/4.02

Toluene from DHD gasoline

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934 (RGBl. I S. 341 ff.).
Leuna Werke, den 18. 9. 1942. K6.
2. Weitergabe nur verschlossen, Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

30454

400000142

lew

30/4,02

Ausführung der Leutol-Destillationen im Rahmen der Hydrierung Leuna.

Die Möglichkeit, für die Fabrikation von Leutol die Destillationsanlagen der Hydrierung Leuna einzusetzen, wurde für folgende Fälle überprüft:

Als Ausgangsprodukt dient der Abstreifer der DHD-Anlage:

I. Pölitz bei fortlaufendem vollen Betrieb der Hydrierung Leuna (Schema I)

II. Leuna in den 3 Anfahrstufen

- a.) 75 % Hydrierung, 25 % DHD, (Schema IIa)
b.) 50 % " , 50 % " , " IIb
c.) 25 % " , 75 % " , " IIc)

III. Leuna bei vollem Betrieb der DHD-Anlage. (Schema III)

Insgesamt stehen folgende Destillationsanlagen zur Verfügung:

- 1.) Sofort: 821 I - IV, 9/35 V.
2.) Ab August 1943: 821 VI, 1 Redestillation.
3.) Ab März 1944: 2 weitere Redestillationen.

Ausserdem sind auf alle Fälle

- 1 Hilfsstoffdestillation und
2 Feindestillationen neu zu erstellen.

Wenn die Unterlagen zur Verfügung stehen, wird geprüft werden, ob für die Hilfsstoffdestillation die in 935 aufzustellende Reserve-Anlage für 906 in Frage kommt. 1)

Da mit der Fertigstellung dieser neuen Anlagen, selbst bei sofortiger Erteilung des Auftrags und bei Verwendung vorhandenen Materials, nicht vor August 1943 gerechnet werden kann, darf auch - unabhängig vom Liefertermin des Ausgangsprodukts, z.B. aus Pölitz - kein früherer Leutol-Termin genannt werden. Doch ist es bezüglich der zur Verfügung stehenden Anlagen-Kapazität wichtig, dass vom August ab bereits die Anlage VI als einsatzbereit betrachtet werden kann.

Fall I.

Für die Verarbeitung von DHD-Benzin Pölitz wird die Annahme gemacht, dass die volle Produktion = 310 000 Jato Benzin eingesetzt wird, d.h. dass bereits die für den endgültigen Ausbau geforderte Menge = 30 000 Jato Leutol hergestellt werden kann. Es wäre also sinnlos, für die Toluen-Destillation behelfsmässige Anlagen kleinerer Kapazität aufzustellen.

Weiter wird angenommen, dass Pölitz das DHD-Benzin in stabilisiertem und redestilliertem Zustande - einschliesslich des Leichtbenzins - liefert. 2)

Aus dem Schema ist ersichtlich, dass die Ausführung beider Produktionen nebeneinander destillativ möglich ist. Zusätzlich können ausserdem 2 Anlagen als Reserve frei gemacht werden:

- a.) Beim Fortfall von Winterdieselöl steht Anlage III zur Verfügung.
- b.) Unter Verzicht auf getrennte Verarbeitung der beiden Vorhydrierungs-Abstreifer kann Anlage IV für die gemeinsame Destillation dieser Produkte eingesetzt werden; dadurch wird Anlage I frei.

Fall II.

Geläufiglich der Besprechungen über die Leistungsfähigkeit der Destillationsanlagen beim stufenweisen Übergang vom jetzigen Produktionsplan der Hydrierung zur reinen DHD-Fabrikation wurde nochmals bestätigt, dass die Durchführung sämtlicher Anfahrstufen destillativ reibungslos möglich ist. Auch die Frage der Behälter und Tanks ist geklärt, während sie für das Leutol-Projekt noch offen bleibt. ³⁾

Ohne die unter Ia und b genannten Einschränkungen wäre im Bereich der Fälle IIa, b und c nur die Durchführung des DHD-Betriebes und der restlichen Hydrierung möglich. Für die gleichzeitige Herstellung von Leutol sind die Zusammenlegung der Vorhydrierungs-Abstreifer und die Ausschaltung des Winterdieselöls unerlässlich. Nur unter dieser Voraussetzung genügt die Zahl der Destillations-Anlagen. Der Veränderung des Verhältnisses DHD-Leutol zu Hydrierung ist dann lediglich durch Austausch der verschieden grossen Anlagen Rechnung zu tragen.

Allerdings zeigt sich ein Engpass in der Ausbaustufe IIc, da selbst die grösste Anlage IV den erforderlichen Durchsatz bei der hohen Destillatmenge nicht mehr verarbeiten kann. In der 3. Ausbaustufe kann demnach bei gleichzeitiger Leutol-Fabrikation die Kapazität der DHD-Anlage mit den planmässig vorhandenen Destillationsanlagen nicht vollausgenutzt werden.

Fall III.

Für vollen Betrieb der DHD - Leutol - Fabrikation sind alle 6 Anlagen erforderlich, so dass auf die gleichzeitige Gewinnung von V.T.702 unter Einsatz einer 6434-Anlage verzichtet werden muss. Als Ausgleichsprodukt kann im Rahmen dieses Produktionsplanes nur Dieselöl hergestellt werden. *ausser bei DHD*
ausser bei allmählicher Herstell.
von DHD
kein Flut!

Bemerkung.

Da die Teilprozesse vorläufig nur ungenau erfasst werden konnten, sind die Mengenangaben der Schemata fehlerhaft. Sie sollen nur zur Abschätzung der erforderlichen Destillationsleistungen dienen und dürfen nicht als Grundlage für Kalkulationen verwendet werden!

Die in dieser Aktennotiz dargestellten Möglichkeiten, das Leutol-Programm durch Eingliederung der Destill-Anlagen der Hydrierung zu fördern, dürfen natürlich nur als vorläufige Lösung betrachtet werden. Da es für den Betrieb nicht tragbar ist, ohne die auf diese Weise abgegebenen Reserven zu arbeiten, ist sofort die Not-

wendigkeit in die Betrachtungen mit einzubeziehen, hierfür auf Kosten des Leutolds den erforderlichen Ersatz zu schaffen. Für die Redestillation ist in endgültigen Ausbau-Zustand eine Reserve vorhanden.

Für die übrigen Destillationen ist als Reserve eine Anlage mittlerer Grösse, d.h. für einen Durchsatz = etwa $80 \text{ m}^3/\text{h}$ zu erstellen.

Die erforderlichen Stabilisierungs-Anlagen sind für alle besprochenen Fälle vorhanden, doch ohne Reserve. Als Reserve für die Stabilisierungen ist eine Anlage mit einem Durchsatz = etwa $40 \text{ m}^3/\text{h}$ zu errichten.

Baugelände für diese beiden Reserve-Anlagen stände östlich 935 zur Verfügung. Die Kosten belaufen sich für die Destillation auf etwa

1 600 000.-

und für die Stabilisierung auf etwa

800 000.-.

1.) Allerdings könnte diese Reserve-Anlage nur vorübergehend zur Verfügung gestellt werden und wäre möglichst bald durch eine neue Anlage zu ersetzen.

2.) Ein Sonderfall Ia würde sich ergeben, wenn die Vor- und Nachdestillation nach Pölitze verlegt werden könnten. Dadurch würden 2 weitere Destillationsanlagen frei. Ein Nachteil des Falles I ist darin zu sehen, dass etwa 200 % mehr Produkt nach Leuna zu transportieren wären, als beim Fall Ia. Bei diesem wären lediglich etwa 50 % des gelieferten Benzins an Pölitze zur Vermischung mit dem DHD-Benzin zurückzuschicken.

3.) Die Tank- und Behälter-Frage, die zur Zeit noch bearbeitet wird, soll der Gegenstand einer besonderen Aktennotiz sein.

Verteiler:

Dir. Dr. Schunck / Dr. Becker / Dr. Ester
 OI. Cron / DI. Wenzel / DI. Thomßen
 Dr. Schick / Dr. Deiters
 3 Reserve.

Deiters

Fall I.

Hydrierung (100%)

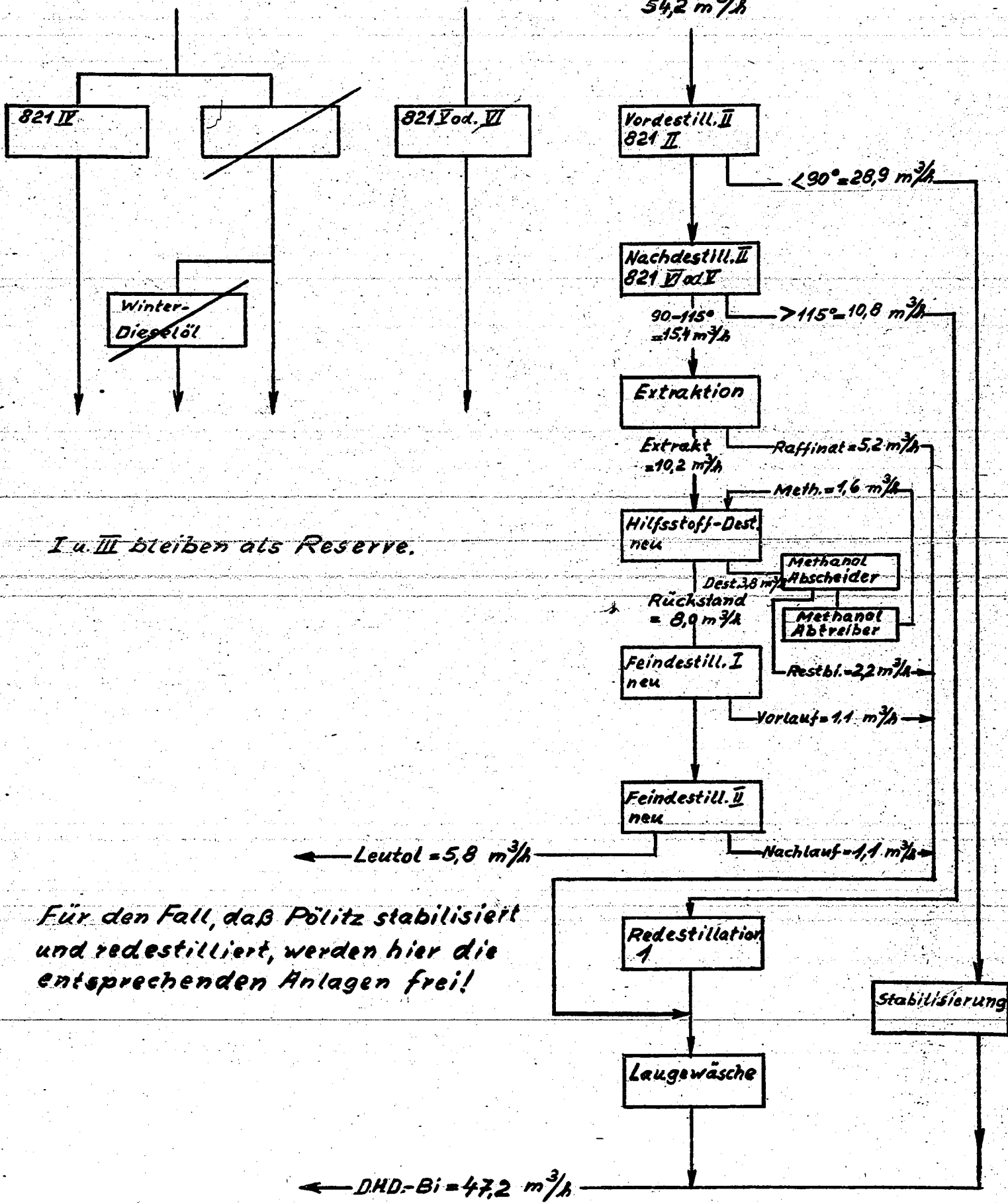
400000145
Leutol Pölitz

D.H.D.-Bi-Pölitz.

Vorhy-Abstr. = $96 \text{ m}^3/\text{h}$

6434-Abstr. = $50 \text{ m}^3/\text{h}$

$54,2 \text{ m}^3/\text{h}$



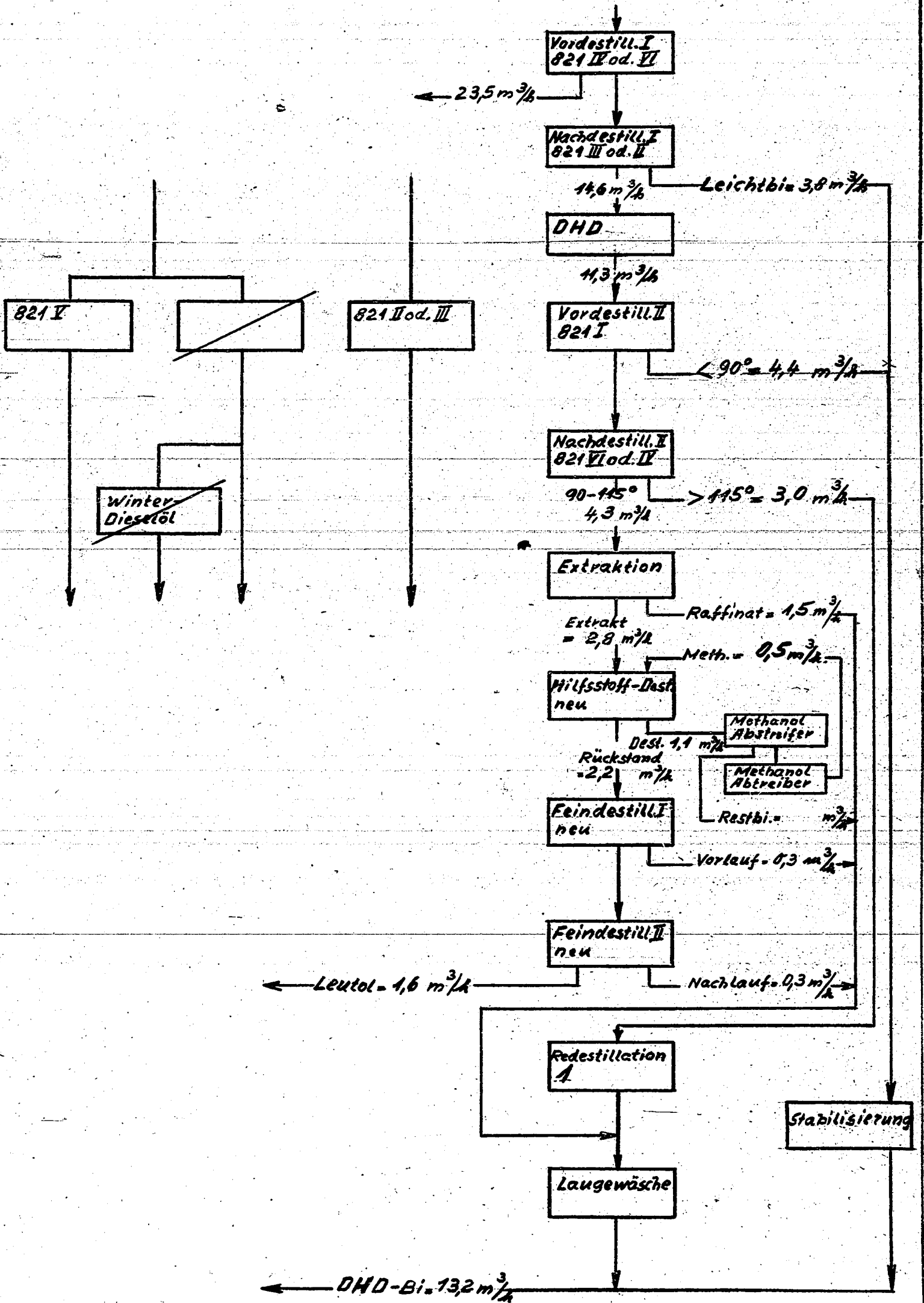
Leuna, d. 17.9.42 Lr. Δ

Fall IIa Hydrierung (75%)

Vorhy.-Abstr. = 72 m³/h 6434-Abstr. = 38 m³/h

DHD 25% + Leutol

Hy.-Abstreifer = 41 m³/h



Fall II b

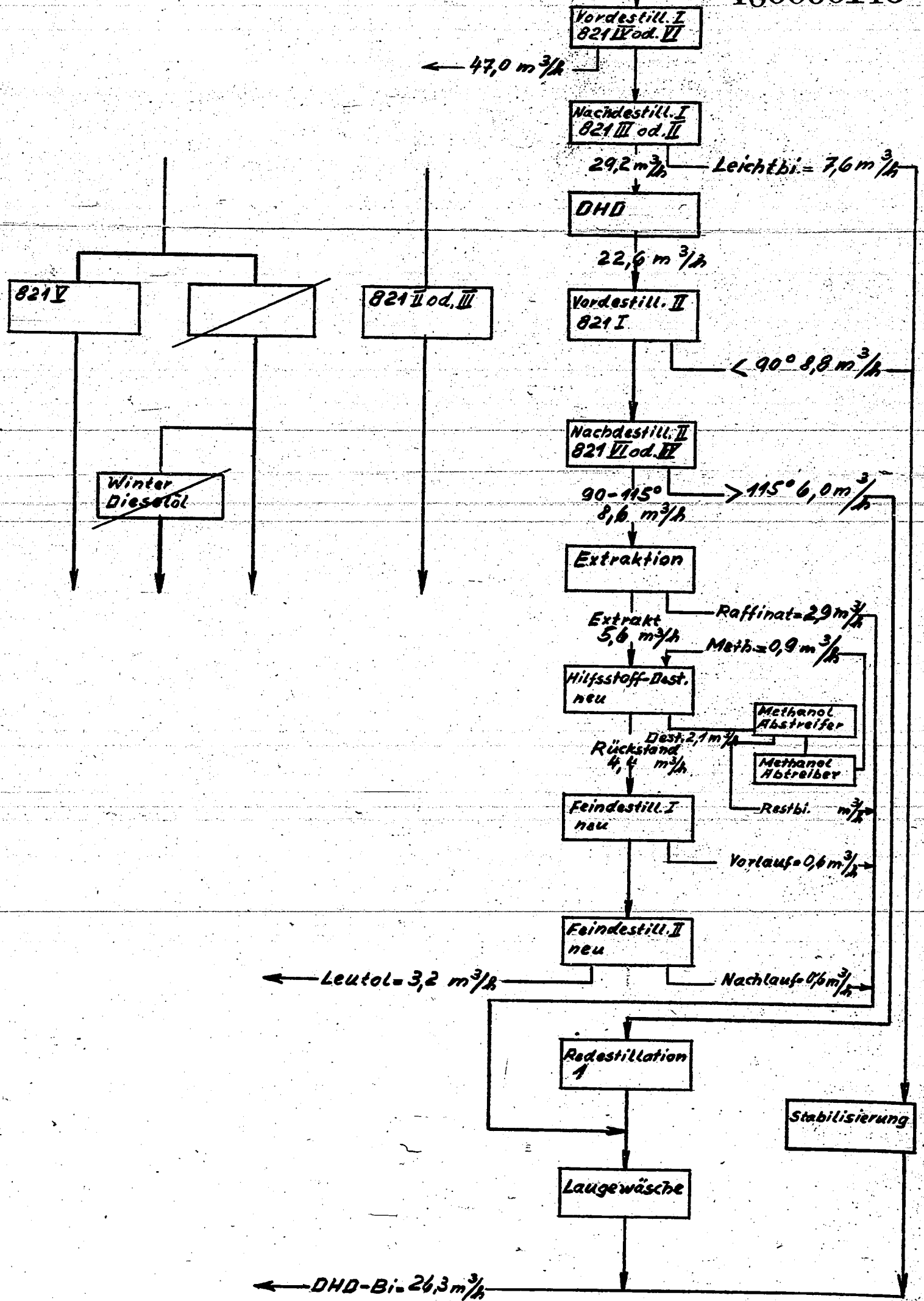
Hydrierung (50%)

Vorhy-Abstr.= 48 m³/h 6434 Abstr.= 25 m³/h

DHD 50% + Leutol

Hy-Abstreifer = 82 m³/h

400000146



Leuna, d. 18.9.42

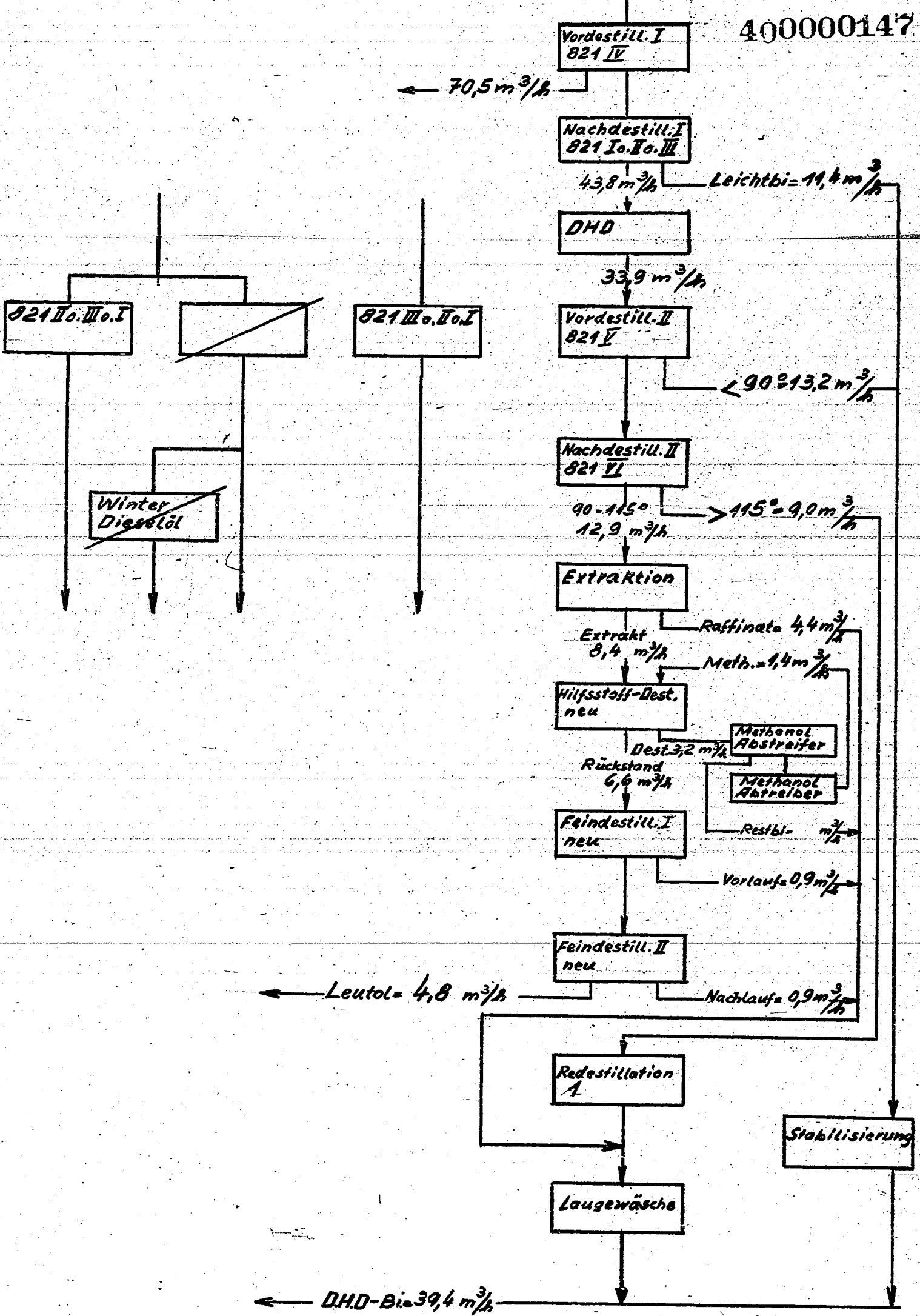
Fall IIc Hydrierung (25%)

DHD-75% + Leutol

Vorhy.-Abstr.=240 m³/h 6434 Abstr.=13,0 m³/h.

Hy.-Abstreifer=123 m³/h

400000147

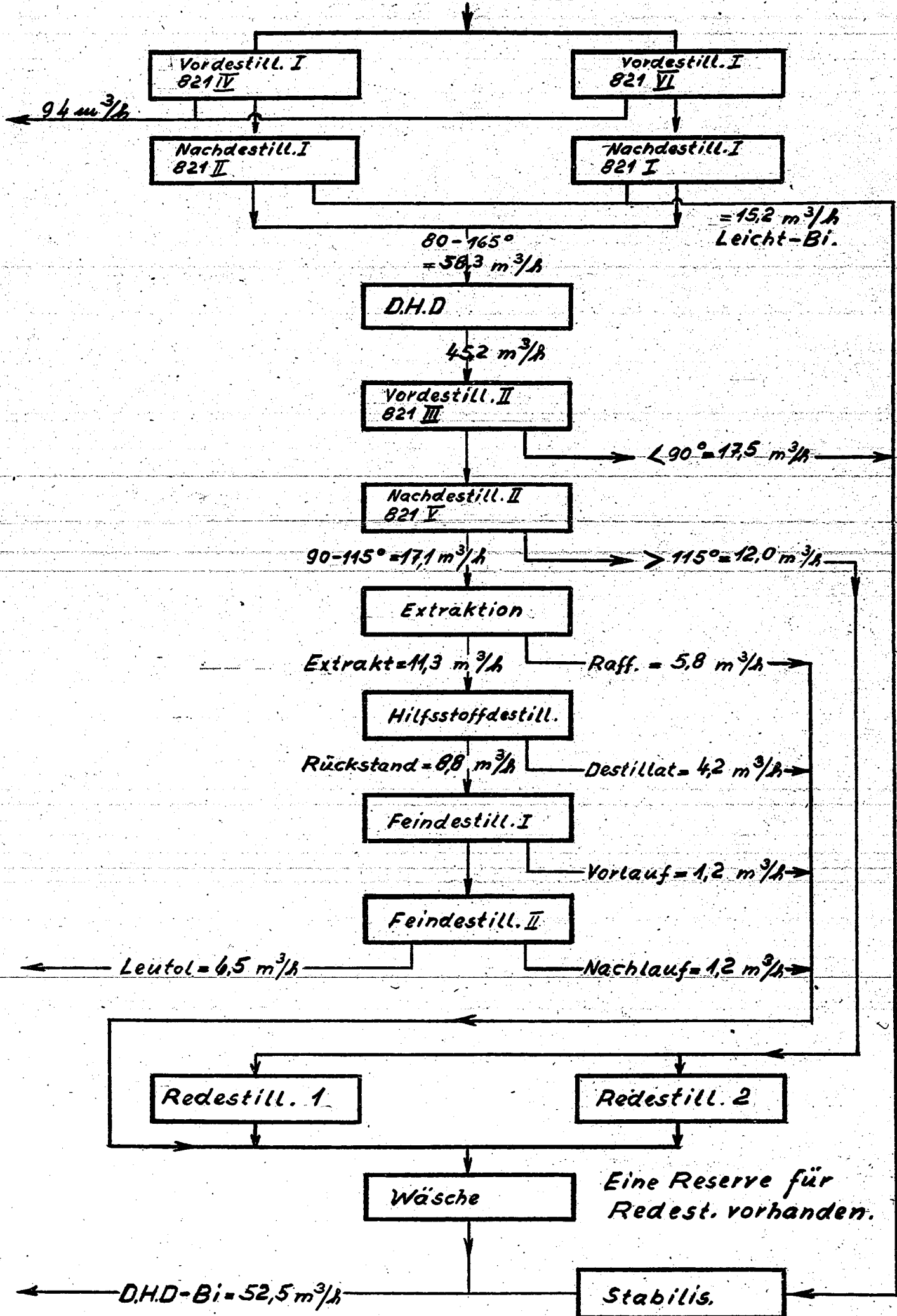


Fall III.

D.H.D 100% + Leutol.

400000148

Hy-Abstr. 164 m³/h.



betr. d. Einzelheiten der Hilfsstoffdestillation siehe Schema I.

Leuna, d. 17.9.42

3045-5

Leuna Werke, den 22. März 1943. Kö.

30/4.02

500000149

Betr.: DHD-Anlage Leuna als Bereitschaftsanlage für 30 000 Jato Toluol.

Aus einer toluolreichen Fraktion des DHD-Benzins lässt sich durch nochmalige Dehydrierung und anschliessende Feindestillation ein testgerechtes Sprengstoff-Toluol gewinnen. Für eine derartige Produktion können nach geringfügigen Umbau- und Instandsetzungsarbeiten mit verhältnismässig kleinem Eisenbedarf vorhandene Anlagen des Leunawerkes einsatzbereit gemacht werden. Zu diesem Zweck wird die Fabrikation von DHD-Benzin bei gleichbleibendem Produkteinsatz auf 3 Kammern beschränkt; die 4. Kammer dient der Dehydrierung der Toluolfraktion. Für die destillative Verarbeitung stehen Reserve-Anlagen der Hydrierung und der organischen Betriebe zur Verfügung.

Eisenbedarf und Kosten für das provisorische Toluolprojekt:

DHD-Anlage.

	<u>Preis RM.</u>	<u>to Eisen</u>
Vergrösserung der Vorheizer	270 000.-	130
Erweiterung der Produktleitungen u. -behälter	55 000.-	80
Umbau des Gaskreislaufs	40 000.-	50

Destillation.

Umbau der Anlagen für die Feindestillation	450 000.-	280
Rohrleitungen	200 000.-	80
Unvorhergesehenes	200 000.-	190
Summe	1 215 000.-	810

Es ist zu beachten, dass ein wesentlicher Teil dieses Eisens gleichzeitig als Reserve für DHD betrachtet werden kann. Etwa 40 % der vorgesehenen Apparate können für die DHD-Produktion direkt eingesetzt werden.

Zusätzlicher Energiebedarf:

<u>Heizgas</u> <u>Mill. ME/h</u>	<u>Dampf</u> <u>t/h</u>	<u>Wasser</u> <u>m³/h</u>	<u>Elektr. En.</u> <u>K.W.</u>
12.8	6.7	420	785.

(Gedeckt durch eig. Gas)

Es ist vorgesehen, diesen vorübergehenden Bedarf auf Kosten der übrigen Produktionszweige des Leuna-Werkes zu decken, eine Erweiterung der Energie-Erzeugungs-Anlagen ist daher nicht geplant.

Die zusätzliche Belegschaftsziffer für die Dauer der Toluol-Fabrikation beträgt 23.

Da die Toluol-Herstellung mit einer zusätzlichen Vergasung verbunden ist, wird bei einer Produktion von 30 000 Tons Toluol mit einer Verminderung des DHD-Benzins von 345 000 auf 300 000 Tons zu rechnen sein.

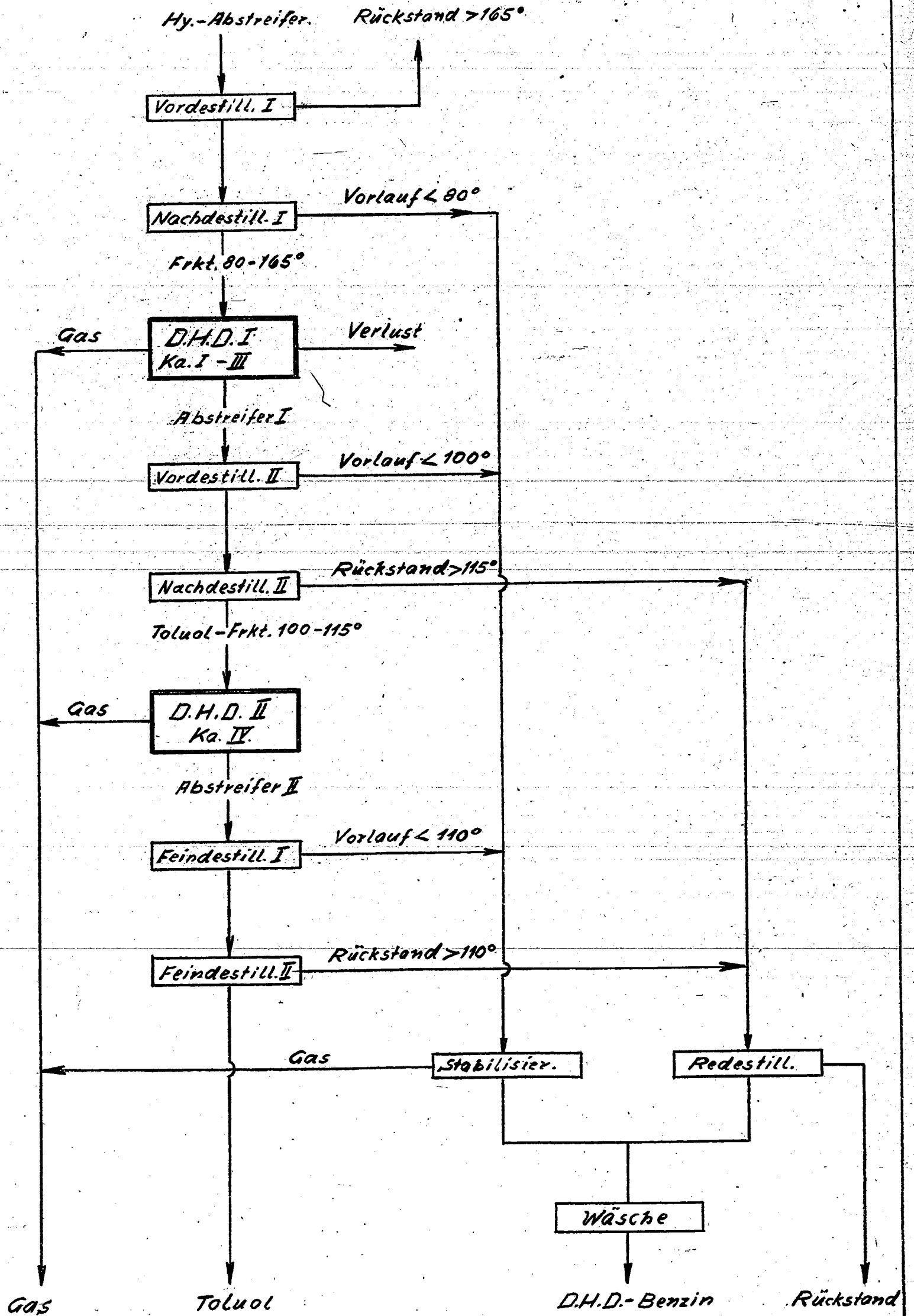
Es sei darauf hingewiesen, dass die DHD-Anlage und die Destillationsbetriebe der Hydrierung während der Fabrikation von Toluol in jeder Beziehung bis aufs Äusserste angespannt sind. Ausserdem bedingt die Toluolproduktion einen vorübergehenden Verzicht auf Herstellung der zweiten Dieselölqualität.

Die Möglichkeit, in der DHD-Anlage zusätzlich Toluol herzustellen, ist von besonderem Wert, wenn ihre Kapazität aus Gründen der Gesamtproduktion der Hydrierung vorübergehend nicht voll ausgenutzt werden kann. Sie bringt also eine Erhöhung ihrer Anpassungsfähigkeit an die Marktverhältnisse und ihres Ausnutzungsgrades mit sich.

Die Bereitstellung der DHD-Anlage und der in Frage kommenden Hilfsbetriebe für die Herstellung von Toluol dürfte einen Zeitraum von etwa 6 Monaten (ab Auftragserteilung) in Anspruch nehmen. Die volle Höhe der Produktion kann allerdings erst nach Inbetriebnahme der gesamten DHD-Anlage erreicht werden. Das Provisorium kann bei Bedarf zu einer definitiven Anlage ausgebaut werden.

Toluol durch doppelte Dehydrierung.

500000151



Leuna Werke, Am 19.2.45, Dr. 1/10.

3045-6
30/4.02Aktennotiz.Betr.: 30 000 Kato Leutel durch Doppel-DHD. in Leuna.

Die Ludwigshafener Versuche gezeigt haben, lässt sich aus einer toluolreichen Fraktion des DHD-Benzins durch mehrmalige Dehydrierung und anschließende Feindestillation ein reineres Sprengstoff-Toluol gewinnen. Gelegentlich eines kalkulatorischen Vergleiches dieses Verfahrens - auf Ludwigshafener Verhältnisse bezogen - mit dem für Leuna geplanten Extraktionsverfahren stellten sich seine vermeintlichen Nachteile als so gering dar, dass es reizvoll erschien, die Möglichkeit einer kreisgemässen Ausführung in Leuna einer genaueren Betrachtung zu unterziehen.

Der Unterschied gegenüber dem Leunauer Verfahren liegt im Arbeitsgang der Extraktion und Hilfsstoffdestillation. Die toluolreiche Fraktion des DHD-abstreifers wird statt dessen einer zweiten Dehydrierung unter verschärften Bedingungen unterworfen. Aus dem so behandelten Produkt wird durch Feindestillation das Reintoluol gewonnen.

Für die Ausführung des Verfahrens im Rahmen der Hydrierung Leuna können je nach der Bringlichkeitsstufe drei Möglichkeiten infrage.

- 1.) Beschränkung des ersten DHD-Prozesses auf 3 Kammern und Einsatz der vierten Kammer für die zweite DHD-Stufe.
- 2.) Verbesserung der gleichen Ausführungsform durch Erweiterung der ersten 3 Kammern um je einen Ofen.
- 3.) Ausführung der ersten DHD-Stufe in der ursprünglichen Form und Bau einer fünften Kammer für Leutel.

Der destillative Teil kann mit vorhandenen Anlagen der Hydrierung und mit 2 noch zu überholenden Destillationen der Org. Abteilung bewältigt werden.

Zu 1.) Die Verringerung des Kontaktraumes der ersten Stufe bedingt eine Erhöhung der Belastung von 0,38 auf 0,51 kg/ltr/h. Das ist bei gleichbleibender Qualität des DHD-Benzins möglich, allerdings auf Kosten der Ausbeute. Mit dieser Erhöhung der Belastung ist eine Steigerung der erforderlichen Temperatur um etwa 10° verbunden. Das bedeutet, dass die Grenze der Dauerstandfestigkeit des Rohrmaterials bereits in dem normalen Betrieb erreicht wird.

Da die Toluol-Fraktion wegen ihrer Empfindlichkeit bei geringeren Wasserstoffpartialdruck dehydriert werden muss, erhält die 4. Kammer einen besondern Kreislauf. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich eine Einsparung dieses Kreislaufs als möglich erweist,

1. wenn es gelingt den leichten Anteil der Fraktion durch scharfes Destillieren

Durchschlag für zu vermindern und

bew.

2. wenn sich in der 1. DHD-Stufe eine weitere Herabsetzung des Gasverhältnisses (unter 1,0 !) und damit eine Senkung des Betriebsdruckes als tragbar erweist. Das Provisorium 1 bedingt die folgenden baulichen Änderungen:

Vergrößerung der Vorheizfläche,
Erweiterung der Produktleitungen und -Behälter,
Neubau eines Gaskreislaufs und
Erstellung von Reparaturreserven für Umlauf- und Einspritzpumpen.

Zu 2.) Da Fall 1 als kriegsmässige Schnelllösung ein gewisses Risiko für den Betrieb in sich birgt, wurde diese zweite Möglichkeit, bei der durch Herabsetzung der Belastung die erhöhte Temperatur vermieden wird, ins Auge gefasst. Als bauliche Änderungen erfordert diese Auslegung zusätzlich zu den unter Fall 1 Angeführten:

3 neue Öfen und
Änderungen in den Kammern und im Vorheizser.

Vom technischen Standpunkt aus betrachtet, stellt dieser Fall eine unerfreuliche Lösung dar. Es ist zwar noch Raum für einen weiteren Ofen in der Kammer vorhanden, doch müssen die dazugehörigen Vorheizrohrre in den Gasen der übrigen Vorheizser mit untergebracht werden.

Zu 3.) Ein vollkommen friedensmässiger Ausbau der DHD-Anlage für die Leutol-Produktion würde in der Hinzufügung einer 5. Kammer bestehen. Dieser Fall soll zum Vergleich mit herangezogen werden, obgleich er bezüglich der Termine, des Eisenbedarfs und des Bauvolumens ungünstig dasteht. An zusätzlichen Investitionen würde dieser Fall erfordern:

1 neue Kammer mit vollkommener Ausrüstung
1 Vorheizser
Leitungen und Behälter für die Produktführung
Abscheider
Umlauf- und Einspritzpumpen.

Die Ausführung des destillativen Teils der zusätzlichen Tolnol-Fabrikation erfordert den Einsatz sämtlicher Anlagen der Hydrierung unter Einziehung zweier Anlagen der Org.-Abteilung. Da hierdurch die Hydrierung jeglicher Reserve beraubt wird, ist in der Kostenschätzung die Erstellung der notwendigen Reserve-Anlagen vorgesehen. Der hier ins Auge gefasste Betriebszustand lässt sich erst dann verwirklichen, wenn die DHD-Anlage einschliesslich ihrer Hilfsbetriebe vollkommen (345 000 Jato) fertig gestellt ist.

Die Ausführung des Projektes im Rahmen der Hydrierungs-Destillation ist nur möglich, wenn

1.) auf die getrennte Verarbeitung der Vorhydrierungsabstreifer verzichtet und

2.) nur 1 Dieselölqualität hergestellt wird.

Es muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass sowohl der 70 Atm.-Teil der DHD-Anlage als auch die gesamten Destillationen der Hydrierung im Zustand der Toluol-Produktion in jeder Beziehung bis aufs Äusserste angespannt sind. Der Widerstand der Vorheizröhren wird von den Umwälzpumpen gerade noch überwunden. Sämtliche Maschinen laufen ohne Reparaturreserve, ebenfalls die Destillationsanlagen.

Produktfragen

Während beim Extraktionsverfahren zwangsläufig ein Teil des Fertig-Produktes als Dieselöl anfällt, liefert die Nachdehydrierung nur Aromatenbenzin, allerdings in Verbindung mit einer geringen Erhöhung des Vergasungsverlustes. Bei beiden Verfahren wird die gesamte DHD-Benzin-Produktion ausser durch das anfallende Toluol noch um die anfallenden Nebenprodukte (Gas, Dieselöl) geschmälert. Es ist allerdings die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, durch Beibehaltung der verschärften Fahrweise (erhöhte Belastung) auch für die Fälle 2 und 3 die Benzin-Produktion entsprechend zu erhöhen, doch ist hierfür noch die Frage zu klären, wie weit die Leistungsfähigkeit der Primär-Produktion und der Destillationsanlagen der Hydrierung noch gesteigert werden kann.

Wie der Vergleich mit dem Extraktionsverfahren zeigt, kann die Produktion gemäss Fall 1 der Nachdehydrierung wesentlich schneller in Gang gesetzt werden, da die Einrichtung der Anlage weniger Ausbau- und Instandsetzungsarbeiten erfordert. Ausserdem ist das Nachdehydrierverfahren mit einer geringeren Überlastung der Kapazität der Hydrierungs-Destillationen verbunden. Aus dem Vergleich der Produktionsziffern kann, obwohl wegen der Ungenauigkeit der Extrapolationen Vorsicht geboten ist, der Schluss gezogen werden, dass das Ausmass der zusätzlichen Vergasungsverluste bei der Nachdehydrierung so gering ist, um die Wahl des Verfahrens entscheidend zu beeinflussen.

Mit der Verminderung der Zahl der Arbeitsgänge ist eine starke Herabsetzung der Belegschaftsziffer auf 23 gegenüber 66 verbunden.

Als Vorteil für das DHD-Verfahren ist es zu betrachten, dass in Ludwigshafen bereits in technischem Massstabe Versuche mit gutem Erfolg ausgeführt wurden. Ausserdem kommt in verhältnismässig kurzer Zeit die Ludwigshafener Neuanlage in Betrieb und bietet Gelegenheit, die dort gesammelten Erfahrungen auszunutzen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass die Grundlagen des Verfahrens kaum noch Unsicherheiten enthalten, während der Gang des Extraktionsverfahrens noch einige Lücken aufweist.

Die wesentlichen Ersparnisse bei Ausführung des provisorischen Nachdehydrierverfahrens (Fall 1) bestehen darin, dass Anschluss und Umbau der Extraktionsanlage, Einrichtung der Hilfsstoffdestillation, der Methylenchloriddestillation und der dazuge-

hörigen Wünsche entfallen. Die Produktion erfolgt in der vorhandenen HD-Anlage ohne wesentliche Erweiterungen.

Für die Beurteilung des Nachdehydrierverfahrens ist es wichtig, die Möglichkeit in die Betrachtung mit einzubeziehen, dass die Herstellung von Leutol nach Fertigstellung der Anlage nicht oder nur unregelmäßig ausgeführt wird. Für diesen Fall ist eine Fehlinvestierung von Material und Arbeitskräften vermieden, da sämtliche Änderungen oder Neuanschaffungen der HD-Anlage in Lenna oder in einem anderen Werke zu gute kommen können.

Das Doppel-Dehydrierverfahren stellt zwar technisch keinen idealen Zustand dar und arbeitet unter ungünstigen Bedingungen, z.B. bezüglich der hohen Temperatur, doch ergibt sich aus den Betrachtungen, dass die Nachdehydrierung bei geringen Nachteilen in der Produktausbeute dem Extraktionsverfahren gegenüber nicht zu unterschätzende Vorteile bietet:

- Schnellere Bereitstellung der Anlage,
- geringerer Geld- und Eisenbedarf,
- räumlich einheitliche Geschlossenheit,
- geringe Belegschaftsziffer,
- grosse Einfachheit des Verfahrens (weniger Stufen),
- geringes Risiko im Verlauf des Prozesses (Vorbild La),
- geringe Überlastung der übrigen Hydrierungs-Betriebe,
- grössere Anpassungsfähigkeit an die Marktverhältnisse und damit
- geringeres Risiko einer Fehlinvestierung.

Beispielsweise bietet das Verfahren die günstige Gelegenheit einer Ausgleichproduktion bei geringerer HD-Benzinherstellung infolge hohen Dieselselbedarfs. Alle diese Vorteile dürften bereits genug bieten, eine Leutol-Produktion nach dem Doppel-Dehydrierverfahren in Lenna ins Auge zu fassen, insbesondere, da auch der kalkulatorische Vergleich keine wesentlichen Vorteile des Extraktionsverfahrens aufzeigt.

Für einen kalkulatorischen Vergleich eigneten sich die in der Tabelle aufgestellten Fälle nicht, obgleich jeder für sich praktisch möglich ist. Für diesen Zweck wurden 2 neue Fälle aufgestellt, die bezüglich des Anfahrtermines und der Betriebssicherheit auf annähernd gleicher Basis stehen.

Es wurden die Investitionen eingesetzt, die nötig sind, um unter Ausnützung aller in Lenna zur Verfügung stehenden Anlagen mit den einfachsten Mitteln und in kürzester Frist die Leutol-Fabrikation in Betrieb zu nehmen. Ausserdem wurden die Neuinvestitionen berücksichtigt, die zur Gewährleistung einer störungsfreien Fortführung der übrigen Betriebe der Hydrierung unerlässlich sind.

Anmerkung zu der Tabelle 30 000 Jato Leutol.

- 1.) 500 cbm Kühlwasser entfallen für die Investierung.
- 2.) Die Angaben über Kosten und Eisen für Dampf und elektrische Energie wurden nach Absprache mit Dr. Fustrow um 10 % vermindert.
- 3.) Der Heizgasbedarf wird nicht in die Berechnung der Investierungen eingesetzt, da er durch erhöhten Anfall gedeckt wird.
- 4.) Dieser kurze Termin ist unter der Bedingung möglich, dass eine der grossen DHD-Pumpen für die kleine Einspritzmenge angewandt werden kann und dass 1 Abstreifergefäss von Kammer 7 als Abscheider zur Verfügung steht.
- 5.) Von Seiten des 70 at-Teils besteht die Möglichkeit, 345 000 Jato DHD-Bi herzustellen. Die zusätzliche Energie für 45 000 Jato DHD-Bi fehlt noch. Die Möglichkeit für die Destillationen ist noch zu prüfen!

50 000 Jato Leutol.

Anlageteil:	Extraktion														Doppel - DHD.																				
	Provisorium							Definitivum							Provisorium a.							Definitivum b. (300 000 Jato DHD-BI)							Definitivum c. (300 000 Jato DHD-BI)						
	Hy. ohne Reserven							Notwendigste Reserven							Hy. ohne Reserven Ka. überlast.							Notwendigste Reserven Ka. normal.													
	Zus. Energie/h							Zus. Energie/h							Zus. Energie/h							Zus. Energie/h													
	Preis	Eisen	Gas	HD.	ND.	Wa.	EL.	Preis	Eisen	Gas	HD.	ND.	Wa.	EL.	Preis	Eisen	Gas	HD.	ND.	Wa.	EL.	Preis	Eisen	Gas	HD.	ND.	Wa.	EL.	Preis	Eisen	Gas	HD.	ND.	Wa.	EL.
Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	
A. Niederdruck:																																			
Vordestillation II	-	-	2,200	-	0,7	90	150	-	-	2,200	-	0,7	90	150	-	-	3,4	-	1,0	140	240	-	-	3,4	-	1,0	140	240	-	-	3,4	-	1,0	140	240
Nachdestillation II	-	-	1,350	-	0,5	60	55	0,900	500	-	3,0	0,5	60	55	-	-	2,4	-	0,7	100	160	-	-	2,4	-	0,7	100	160	-	-	2,4	-	0,7	100	160
Extraktion	0,300	250	-	-	73	-	700	0,300	250	-	-	73	-	700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Extr.-Destillation	-	-	-	-	-	-	-	0,250	125	-	-	13	-	25	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hilfsstoffdest.	0,015	-	11,60	-	-	375	650	0,030	-	11,60	-	-	375	650	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Bi-Wasserwäsche	-	-	-	-	-	7	13	-	-	-	-	-	7	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Methanolwa. NH.	0,120	70	-	-	-	13	19	0,120	70	-	-	-	13	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Methanoldest.	0,120	70	-	5,1	-	112	80	0,650	400	-	5,1	-	112	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Feindestill. I	0,350	170	-	1,3	-	35	19	0,350	170	-	1,3	-	35	19	0,400	250	-	1,5	-	30	20	0,400	250	-	1,5	-	30	20	0,400	250	-	1,5	-	30	20
Feindestill. II	-	-	-	1,9	-	38	31	-	-	-	1,9	-	38	31	0,050	30	-	2,5	-	50	30	0,050	30	-	2,5	-	50	30	0,650	400	-	2,5	-	50	30
Feindestill. II Def.	-	-	-	-	-	-	-	0,650	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Rohrleitungen	0,300	110	-	-	-	-	-	0,300	110	-	-	-	-	-	0,200	80	-	-	-	-	-	0,200	80	-	-	-	-	0,200	80	-	-	-	-	-	
Res. Abstr. Dest.	-	-	-	-	-	-	-	1,600	1050	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,300	840	-	-	-	-	1,300	840	-	-	-	-	-	
B. 70 At.-Teil.																																			
Kammer V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,350	300	-	-	-	-	1,350	300	-	-	-	-	-	
Vorheiz V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,600	500	-	-	-	-	1,600	500	-	-	-	-	-	
Vorheiz Haarn.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,270	130	7,0	-	-	-	-	0,270	130	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Prod.-Ltgn.-Beh.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,055	80	-	-	-	-	-	0,055	80	-	-	-	-	0,055	80	-	-	-	-	-	
Gaskreislauf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,010	15	-	-	-	-	-	0,010	15	-	-	-	-	0,010	15	-	-	-	-	-	
Sonderkreislauf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,030	35	-	-	-	100	-	0,030	35	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-		
U.P.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,075	40	-	-	-	-	300	0,075	40	-	-	-	300	0,075	40	-	-	-	300		
Einspritz-Pa.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,028	15	-	-	-	-	35	0,028	15	-	-	-	35	0,028	15	-	-	-	35		
3 Öfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Kammeränderung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,345	100	-	-	-	-	-	0,345	100	-	-	-	-	0,030	30	-	-	-	-		
Vorheizänderung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,015	10	-	-	-	-	-	0,015	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Unvorhergesehenes	0,240	175	-	-	2,0	-	-	0,240	175	-	-	2,0	-	-	0,200	190	-	1,0	-	-	0,200	190	-	1,0	-	-	0,200	190	-	1,0	-	-	-		
Anlage	1,445	845	15,15	8,3	10,5	730	1717	5,390	3250	13,8	12,6	10,5	755	1736	1,318	865	12,8	5,0	1,7	420	785	3,608	2215	12,8	5,0	1,7	420	785	5,888	2730	12,8	5,0	1,7	420	785
Energie	2,670	2280	-	-	-	-	-	3,094	2650	-	-	-	-	-	1,246	1023	-	-	-	-	-	1,246	1023	-	-	-	-	1,246	1023	-	-	-	-	-	
Summe	4,115	3125	-	-	-	-	-	8,484	5900	-	-	-	-	-	2,564	1888	-	-	-	-	-	4,854	3238	-	-	-	-	7,134	3753	-	-	-	-	-	
Termine A.	9 Mon.							18 Mon.							6 Mon. 4)							18 Mon.													
Termine B	9 Mon.							18 Mon.							6 Mon. 4)							18 Mon.													

30 000 Jato Leutol.
=====

Doppel - DHD.

Anlageteil:	Extraktion											Provisorium a.						Definitivum b. (300 000 Jato DHD-BI)						Definitivum c. (300 000 Jato DHD-BI)																	
	Provisorium						Definitivum					Provisorium a.						Definitivum b. (300 000 Jato DHD-BI)						Definitivum c. (300 000 Jato DHD-BI)																	
	Hy. ohne Reserven						Notwendigste Reserven					Hy. ohne Reserven Ka. überlast.						Notwendigste Reserven Ka. überlastet						Notwendigste Reserven, Ka. normal.																	
	Zus. Energie/h						Zus. Energie/h					Zus. Energie/h						Zus. Energie/h																							
Preis	Eisen	Gas	HD	ND	Wa.	El.	Preis	Eisen	Gas	HD	ND	Wa.	El.	Preis	Eisen	Gas	HD	ND	Wa.	El.	Preis	Eisen	Gas	HD	ND	Wa.	El.	Preis	Eisen	Gas	HD	ND	Wa.	El.							
Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW	Mill. RM	to	MILWE	t/h	t/h	m ³ /h	KW							
A. Niederdruck:																																									
Vordestillation II	-	-	2,200	-	0,7	90	150	-	-	2,200	-	0,7	90	150	-	-	3,4	-	1,0	140	240	-	-	3,4	-	1,0	140	240	-	-	3,4	-	1,0	140	240						
Nachdestillation II	-	-	1,350	-	0,5	60	55	0,900	500	-	3,0	0,5	60	55	-	-	2,4	-	0,7	100	160	-	-	2,4	-	0,7	100	160	-	-	2,4	-	0,7	100	160						
Extraktion	0,300	250	-	-	7,3	-	700	0,300	250	-	-	7,3	-	700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
Extr.-Destillation																																									
Hilfsstoffdest.	0,015	-	11,60	-	-	375	650	0,030	-	11,60	-	-	375	650	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
B. Wasserwäsche																																									
Methanolwa.wä.	0,120	70	-	-	-	13	19	0,120	70	-	-	13	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-								
Methanoldest.	0,120	70	-	-	5,1	-	112	80	0,650	400	-	-	5,1	-	112	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
Feindestill. I	0,350	170	-	-	1,3	-	35	19	0,350	170	-	-	1,3	-	35	19	0,400	250	-	-	1,5	-	30	20	0,400	250	-	-	-	-	1,5	-	30	20							
Feindestill. II	-	-	-	-	1,9	-	38	31	0,650	400	-	-	1,9	-	38	31	0,050	30	-	-	2,5	-	50	30	0,650	400	-	-	-	-	2,5	-	50	30							
Feindestill. II Def.																																									
Rohrleitungen	0,300	110	-	-	-	-	-	0,300	110	-	-	-	-	-	-	0,200	80	-	-	-	-	-	-	0,200	80	-	-	1,300	840	-	-	-	-								
Res.abstr. Dest.									1,600	1050	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,350	300	1,600	500	-	-	-	-									
B. 70 At.-Teil.																																									
Kammer V																	0,270	130	7,0	-	-	-	-	-	0,270	130	7,0	-	-	-	-	-									
Vorheizter V																	0,055	80	-	-	-	-	-	-	0,055	80	-	-	-	-	-	-									
Vorheizter Haarn.																	0,010	15	-	-	-	-	-	-	0,010	15	-	-	-	-	-	-									
Prod.-Ltgn.-Beh.																	0,030	35	-	-	-	-	100	-	0,030	35	-	-	-	-	100	-									
Umschlaglauf																	0,075	40	-	-	-	-	300	-	0,075	40	-	-	-	-	300	-									
Sonderkreislauf																	0,028	15	-	-	-	-	35	-	0,028	15	-	-	-	-	35	-									
U.P.																																									
Einspritz-Pu.																																									
5 Öfen																																									
Kammeränderung																																									
Vorheizteränderung																																									
Unvorhergesehenes	0,240	175	-	-	2,0	-	-	0,240	175	-	-	2,0	-	-	-	0,200	190	-	-	1,0	-	-	-	0,200	190	-	-	1,0	-	-	-	0,200	190								
Anlage	1,445	845	15,15	8,3	10,5	750	1717	5,390	3250	15,8	12,6	10,5	755	1736	1,318	865	12,8	5,0	1,7	420	785	3,608	2215	12,8	5,0	1,7	420	785	5,889	2730	12,8	5,0	1,7	420	785						
Energie	2,670	2280 ²⁾						3,094	2650 ²⁾						1,246	1023									7,134	3753															
Summe	4,115	3125						8,484	5900						2,564	1888									4,854	3238															
Termine A.	9 Mon.							18 Mon.							6 Mon. 4)										18 Mon.																
Termine B.																									18 Mon.																

3045-7
30/4.02

A k t e n v e r z e i c h n i s s

Betr.: Leutolsgewinnung.

700000159

Es wurden einige Versuche zur Gewinnung von Reintoluol aus DHD-Benzin auf rein destillativem Wege unternommen. Das DHD-Benzin stammt aus Lu und hatte folgende Eigenschaften:

D_{20} = 0,776
 A.P. = -3,0° C
 Aromaten = 52,5 % (Anilinpunktmethode).

Engleranalyse: Beginn 5% 10% 30% 50% 70% 90% 95% Siedeschluß(98%)
 49° 65° 70° 89° 110° 127,5° 153° 168° 191° C

1.) Herstellung des Toluolschnittes.

Das Benzin wurde in einer 30 ltr. Blase mit aufgesetzter Kolonne (5m lang, 25mm Saug-Ringe) mit einer Rücklaufmenge von 15 l/h bei einer Destillatabnahme von 0,5 l/h fraktioniert. Das Rücklaufverhältnis betrug demnach 30:1. Es wurden Einzelproben des Destillates von je 250 ccm abgenommen, deren Dichte und Brechungsindex bestimmt und graphisch dargestellt (s. Abb. 1) wurde. Man erkennt deutlich Berge und Täler in den Kurven für Dichte und Brechungsindex.

Siehe Abbildung 1 nächstes Blatt.

Der erste Berg entspricht der Benzol-, der zweite Berg der Toluolfraktion. Im Gebiet der Toluolfraktion wurde in den Einzelfractionen der Toluolgehalt auf optischem Wege nach der von Grosse und Wackner (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 614-624; 1939) angegebenen Methode bestimmt. Diese Methode beruht auf Messungen der spezifischen Dispersion, wozu ein Pulfrich-Refraktometer benötigt wird, und liefert bei enggeschnittenen Benzinfractionen zuverlässigere Resultate als die sonst üblichen Schwefelsäureabsorptions- oder Anilinpunkts-Methoden. Als Toluolschnitt I wurden nun diejenigen Proben vereinigt, welche zwischen den eingezeichneten senkrechten Linien auf Abb. 1 liegen, d.h. also die Einzelproben 37 - 58, die zwischen 87- und 113° C übergegangen waren. Bei zwei weiteren Destillationschargen in der 30-ltr. Blase wurde ebenso verfahren, sodaß schließlich aus 69,778 kg DHD-Benzin 15,373 kg Toluolschnitt I = 22,02% vom Ausgangsbenzin erhalten wurden. Eine Mengenbilanz der drei Destillationschargen ergab, daß erhebliche Destillationsverluste in Höhe von 14,0 Gew.% des Benzineinsatzes entstanden waren. Diese Verluste sind teilweise auf nichtkondensierte leichtflüchtige Anteile in den ersten Destillatproben, teilweise auf Undichtigkeiten der Apparatur zurückzuführen. Letztere traten besonders dann auf, wenn die Toluolreichsten Proben überdestillierten, da hierbei die Dichtungen, Stopfen und Schlauchstücke stark angegriffen wurden, sodaß die Destillationen einige Male zwecks Nachdichtung unterbrochen werden mußten. Es kann deshalb angenommen werden, daß bei einer verlustlosen Destillation der Toluolschnitt I um 14 % größer gewesen wäre, d.h. also nicht 22,0 sondern 25,6 Gew.% vom Ausgangsbenzin betragen hätte.

Der Toluolschnitt I hatte folgende Eigenschaften:

D_{20} = 0,802
 Aromatengehalt = 65,8 Gew. % (optische Bestimmungsmethode)

Leuna

Destillatprobe Nr.

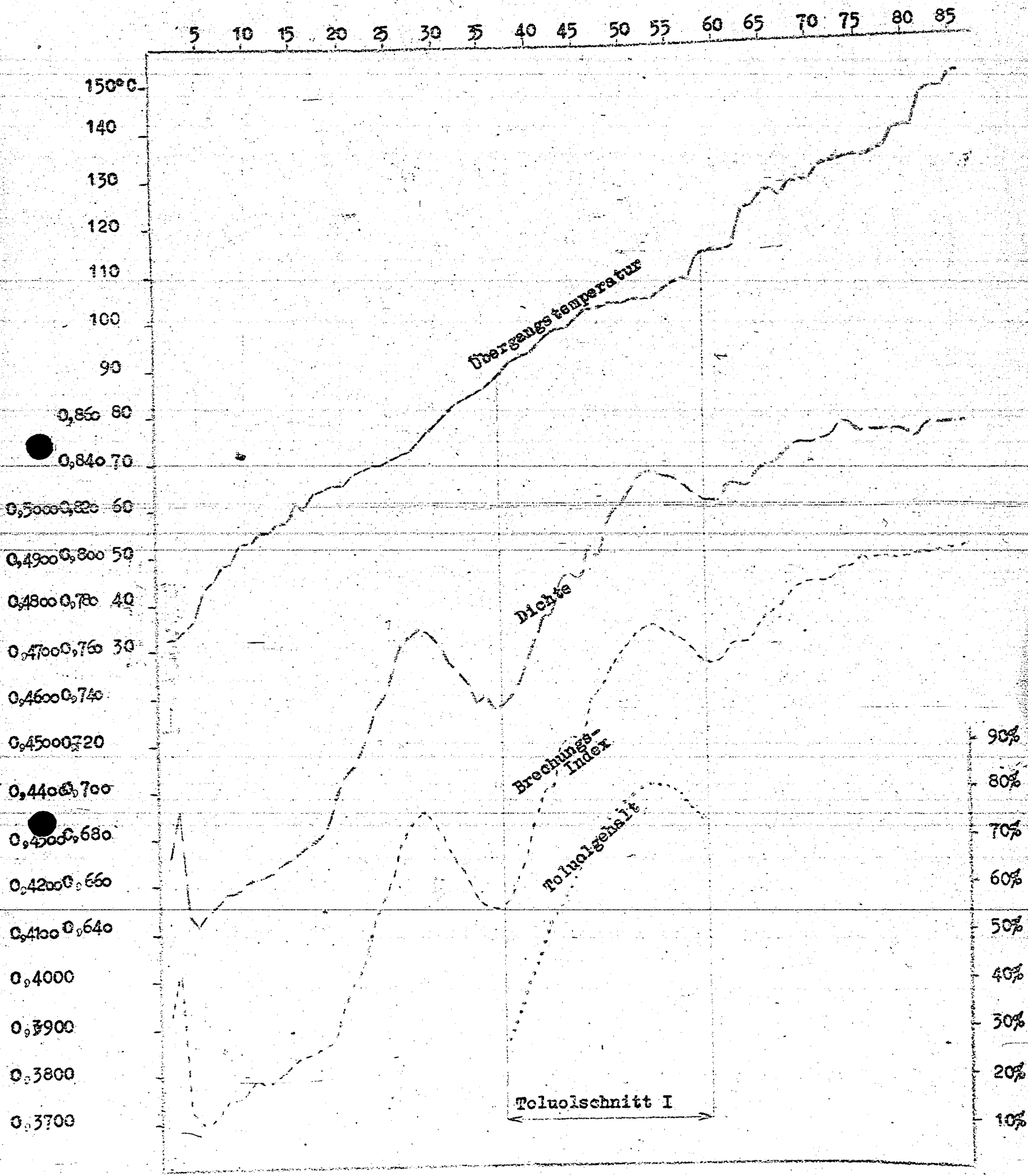


Abbildung 1

Herstellung von Toluolschnitt I aus DHD-Benzin.

Engleranalyse: Beginn 5% 10% 30% 50% 70% 90% 95% Siedeschl. (98%)
 87° 98° 99° 102° 105° 108° 111° 115° 118°

Der Toluolschnitt I hat also noch einen über den Siedepunkt des Toluols hinausgehenden Siedeschwanz. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß ein solcher Siedeschwanz bei der Reindarstellung des Toluols durch azeotropische Destillation ungünstig wirken muß, da die höher als Toluol siedenden Kohlenwasserstoffe mit diesem zusammen überdestillieren und damit das Toluol verunreinigen müssen. Es wurde deshalb eine Redestillation des Toluolschnittes I in der gleichen 30-ltr.-Blase vorgenommen unter denselben Bedingungen wie bei Herstellung des Toluolschnittes I. Dichte, Brechungsindex und z.T. auch der Aromatengehalt der hierbei erhaltenen 250 ccm-Proben wurden wiederum graphisch aufgetragen (vgl. Abb. 2), s. nächstes Blatt.

Es ergibt sich, daß der Toluolschnitt I noch Benzol enthalten hat, wie die fallende Tendenz der D_{20} - und n_D^{20} -Kurven für die Einzelproben 1-9 zeigt. Diese Proben wurden deshalb verworfen und die Proben 10 - 47 zum Toluolschnitt II vereinigt. Die Proben 48 und darüber wurden verworfen, da die Übergangstemperatur von Probe 49 ab angestiegen war.

Der Toluolschnitt II betrug 56,2 Gew.% vom Toluolschnitt I; die Destillationsverluste bei seiner Herstellung beliefen sich auf 8,1 Gew.%; es kann also angenommen werden, daß bei verlustloser Destillation 61,1 Gew.% vom Toluolschnitt I als Toluolschnitt II gewonnen worden wären. Die Ausbeute an Toluolschnitt II ist also mit $0,256 \times 61,1 = 15,65$ Gew.% vom DHD-Benzin anzusetzen.

Der Toluolschnitt II hat folgende Eigenschaften:

$D_{20} = 0,8181$ $n_D^{20} = 1,4625$

Aromatengehalt: 69,3 Gew.% (optische Bestimmungsmethode)

Engleranalyse: Beginn 5% 10% 30% 50% 70% 90% 95% Siedeschluß(98%)
 100° 102° 102° 105° 107° 108° 110° 111° 116° C

Es ist also immer noch ein kleiner Siedeschwanz vorhanden, doch dürfte dieser sich bei einer 2. Redestillation nur unter Inkaufnahme merklicher Toluolverluste beseitigen lassen. Der Toluolschnitt II wurde deshalb als Einsatzprodukt für die azeotropische Destillation zur Gewinnung von Reintoluol benutzt.

2.) Azeotropische Destillation des Toluolschnittes.

2500 ccm Toluolschnitt II wurden zusammen mit 5000 ccm reinem Methanol aus einer 8 ltr Blase, die mit einer Kolonne von 6,5 m wirksamer Höhe (45 mm lichte Weite, Füllung 10 mm Raschigringe) versehen war, bei einer Rücklaufmenge von 3 l/h und einer Destillatabnahme von 100 ccm/h destilliert. Das Rücklaufverhältnis betrug also 30:1. Einzelproben des Destillates von je 100 ccm wurden so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis keine Volumenabnahme des Benzins mehr stattfand. Von den ausgeschüttelten Proben wurde Dichte, Brechungsindex und Toluolgehalt bestimmt und graphisch aufgetragen (vgl. Abb. 3, s. Seite 5).

Die Proben mit einem Brechungsindex zwischen 1,4900 und 1,4940 wurden vereinigt zum "Rehtoluol I" und die Proben mit n_D^{20} über 1,4940 zum "Rehtoluol II". Mengenmäßig betrug das Rehtoluol I 14,55 Gew.% und das Rehtoluol II 24,18 Gew.% vom eingesetzten Toluolschnitt II.

Destillatprobe Nr.

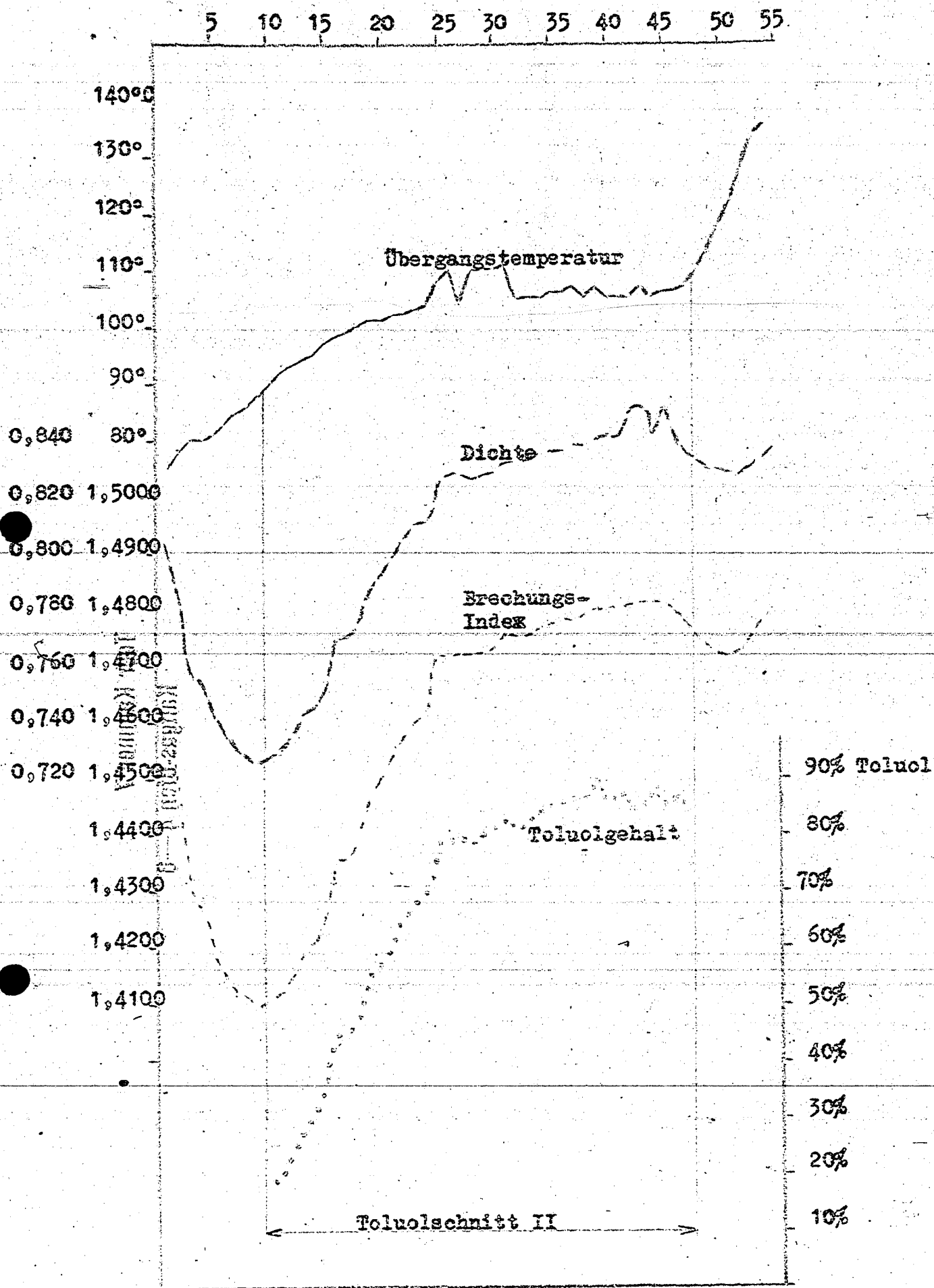


Abbildung 2

Redestillation von Toluolschnitt I

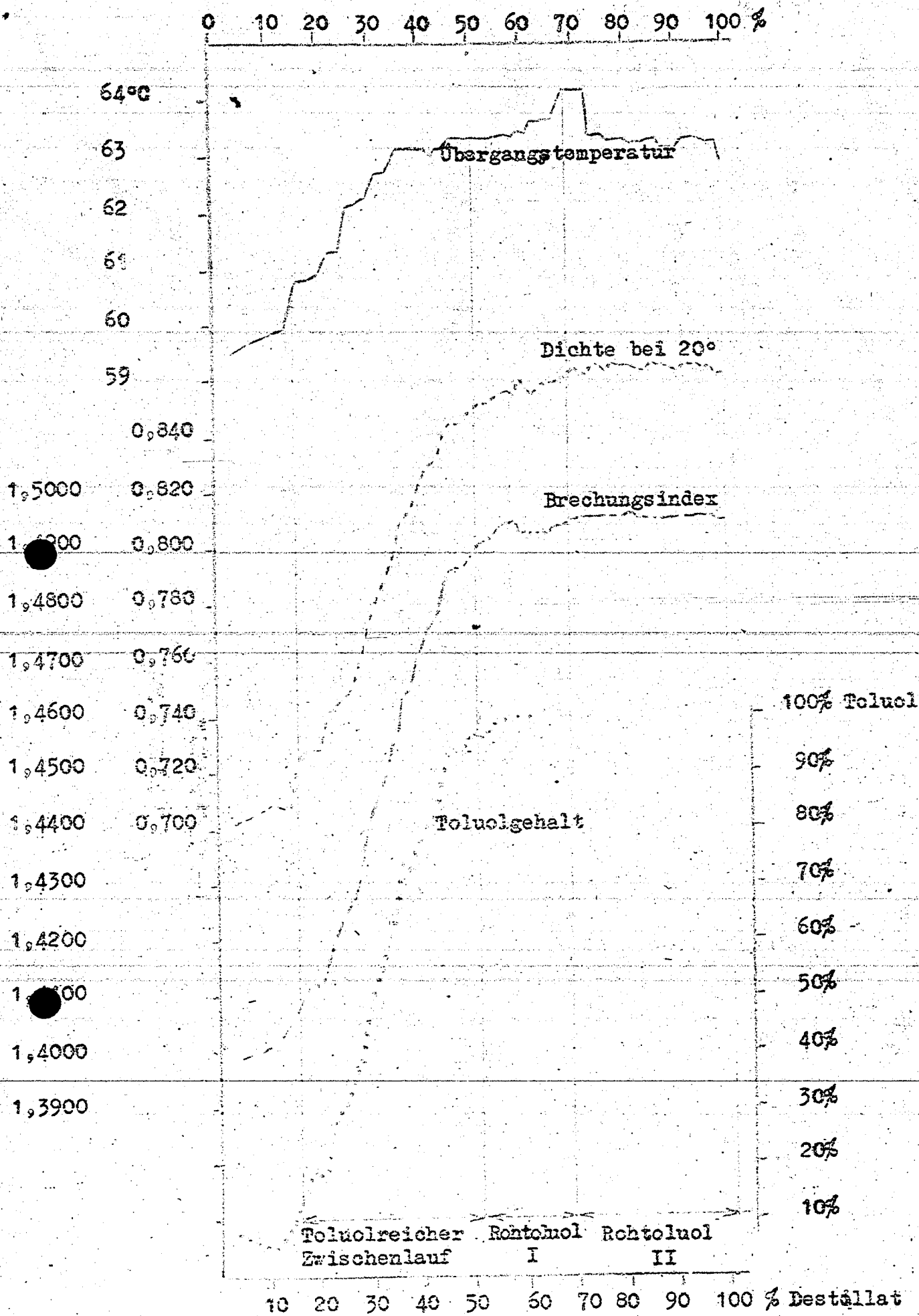


Abbildung 3

Azeotropische Destillation des Toluolschnittes II mit Methanol.

Eine Gesamt mengenbilanz der azeotropischen Destillation ergab einen Verlust von 13,44 Gew.% vom Einsatz an Toluolschnitt II. Dieser Verlust ist neben Undichtigkeitsverlusten hauptsächlich auf die Löslichkeit des in den Einzelproben enthaltenen Benzins und im Besonderen des Toluols in der beim Ausschütteln der Proben mit Wasser erhaltenen wässrigen Methanolschicht zurückzuführen. Blindversuche mit Toluol-Methanollmischungen ergaben nämlich beim Ausschütteln mit Wasser in dem bei der Aufarbeitung der Einzelproben der azeotropischen Destillation angewandten Mengenverhältnis, daß 7-8 Vol.% Toluol in Lösung gingen. Bei einer technischen Durchführung der azeotropischen Destillation muß damit gerechnet werden, daß die bei der Extraktion des methanolhaltigen Destillates mit Wasser anfallenden wässrigen Lösungen zwecks Wiedergewinnung des Methanols destillativ aufgearbeitet werden, wobei zwangsläufig die darin gelösten Kohlenwasserstoffe im regenerierten Methanol gelöst zurückgewonnen und beim Wiedereinsatz des Methanols der azeotropischen Destillation wieder zugeführt werden. Es erscheint also gerechtfertigt, die Ausbeuten an Rehtoluol I und II auf verlustfreie Destillation umzurechnen, sodaß sie also dann 16,80 bzw. 27,92 Gew.% vom Toluolschnitt II betragen werden. Der Toluolschnitt II selbst enthielt 69,3 Gew.% Aromaten. Demnach beträgt die Toluolausbeute bei der azeotropischen Destillation (d.i. Rehtoluol I und II in % vom Toluolgehalt des Toluolschnitts II) 64,5 Gew.%. Auf das DHD-Benzin bezogen beträgt die Ausbeute an Rehtoluol I 2,63 % und an Rehtoluol II 4,38 bzw. an gesamten Rehtoluol 7,01 %.

3.) Redestillation des Rehtoluols.

Da zu vermuten war, daß die Rehtoluole infolge unvollkommener Extraktion mit Wasser noch Spuren von Methanol enthielten, wurden sie einer Redestillation unterworfen. Hierzu wurde eine Kolonne mit Widmer-Spirale verwendet; Rund 9 % der Rehtoluole wurden als früher, methanolhaltiger Vorlauf (104-109° C bei Rehtoluol I bzw. 106-109,2° C bei Rehtoluol II) erhalten, der ebenso wie ein geringer Destillationsrückstand (rund 1% der Rehtoluole) nicht weiter untersucht wurde. Die Hauptfraktionen (109,0 - 109,7° bei Rehtoluol I bzw. 109,2 bis 109,5° bei Rehtoluol II) wurden als Reintoluol I und II bezeichnet und auf ihre Eigenschaften untersucht:

	Reintoluol I	Reintoluol II	Vergleichs-Muster
Spez. Gew. bei 20° (D ₄ ²⁰)	0,8625	0,8663	0,8650
Brechungsindex (n _D ²⁰)	1,4945	1,4965	1,4959
Engleranalyse:			
Beginn	107,9° C	109,0° C	108,5° C
5 %	109,7)	109,5)	109,5)
10 %	110,0)	109,6)	109,9)
30 %	110,2)	109,8)	110,0)
50 %	110,3)	109,9)	110,0)
70 %	110,3)	109,9)	110,0)
90 %	110,4)	109,9)	110,0)
95 %	110,5)	109,9)	110,0)
Ende	110,6/98%	110,3/98%	111,0:99%
Nicht nitrierbare Kohlenwasserstoffe	0,2 %	0,0 %	0,0 %

Sprengstoff-Toluol soll eine Dichte bei 15° C von 0,869 - 0,871 (entsprechend D₂₀¹⁵ = 0,865 - 0,869) aufweisen, und bei der Destillationsanalyse nach Kraemer-Spilker sollen vom 1. Tropfen 90 Vol.% innerhalb von 0,6° C, 95 Vol.% innerhalb von 0,8° C übergehen.

Da eine Apparatur nach Kraemer und Spilker nicht zur Verfügung stand, die Englerapparatur aber andere Ergebnisse liefert, wurde zur Beurteilung des Siedeverhaltens der Vergleich mit der Engler Destillation eines reinen Toluolpräparates herangezogen, das aus dem Versuchslabor Me 219 bezogen worden war (vgl. letzte Spalte in der vorhergehenden Zusammenstellung). Es zeigt sich, daß das Reintoluol I dem Vergleichsmuster ebenbürtig ist, während das Reintoluol II, wahrscheinlich wegen seines geringen Gehaltes an nicht nitrierbaren Kohlenwasserstoffen, nicht ganz dessen Qualität erreicht. Wahrscheinlich wäre aber auch das Reintoluol I als chemisch reines Produkt erhalten worden, wenn das Rohntoluol I (vgl. Abb. 3) nicht die Spanne 49 - 65 %, sondern nur 52 - 65 % des Destillates der azeotropischen Destillation erfaßt hätte. Dabei hätte allerdings seine Ausbeute auch nur 80 % der vorher angegebenen Ausbeute, also $0,8 \times 2,63 = 2,1$ Gew. % vom DHD-Benzin betragen. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur sowie der Verluste bei der Redestillation der Rohntoluole kann man somit die Ausbeute an Reintoluol I und II zu 5,85 Gew. % des DHD-Benzins annehmen.

4.) Möglichkeiten zur Verbesserung der Ausbeute.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ist in den vor dem Rohntoluol I übergehenden Einzelfractionen noch verhältnismäßig viel Toluol enthalten. Es wurde geprüft, ob sich aus dem als "toluolreicher Zwischenlauf" bezeichneten Destillationsteilen der azeotropischen Destillation durch eine nochmalige azeotropische Destillation ein weiterer Rohntoluolschnitt gewinnen läßt. Zu diesem Zweck wurde der toluolreiche Zwischenlauf mit Methanol vermischt und in der vorher beschriebenen 6 Liter-Blase unter den gleichen Bedingungen wie bei der ersten azeotropischen Destillation fraktioniert destilliert. Es ergab sich, daß in der Tat rund 15 Gew. % des eingesetzten toluolreichen Zwischenlaufes als "Rohntoluol III" erhalten wurden, welches letzteres etwa die Eigenschaften des Rohntoluols II aufwies. Das Rohntoluol III wurde nicht weiter aufgearbeitet; es kann aber angenommen werden, daß daraus durch Redestillation ein der Qualität von Reintoluol II entsprechendes Reintoluol III gewinnbar ist. Da der toluolreiche Zwischenlauf 39,20 Gew. % vom Toluolschnitt II (s.o.) bzw. 6,14 Gew. % vom DHD-Benzin betrug, kann man die Ausbeute an Reintoluol III auf $0,9 \cdot 0,15 \cdot 6,14 = 0,83$ Gew. % vom DHD-Benzin veranschlagen. Die Gesamtausbeute an Reintoluol (I + II + III) würde also 6,67 Gew. % vom DHD-Benzin betragen.

Man könnte daran denken, den toluolreichen Zwischenlauf nicht einer 2. azeotropischen Destillation zuzuleiten, sondern ihn direkt in die 1. azeotropische Destillation zurückzuführen, wobei man sich seine Extraktion mit Wasser wahrscheinlich ersparen könnte. Ferner liegt es nahe, die methanolhaltigen Vorläufe der Rohntoluol-Redestillation ebenfalls in die azeotropische Destillation zurückzugeben. Schließlich wäre noch zu prüfen, ob die Herstellung des Toluolschnittes II durch Redestillation des Toluolschnittes I wirklich unbedingt erforderlich ist. Bei dieser Redestillation ist ohne Zweifel ein erheblicher Toluolverlust eingetreten. Könnte man sie also weglassen, so müßte eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Reintoluol die Folge sein.

Inwieweit diese Maßnahmen durchführbar sind, müßte allerdings erst noch durch weitere Versuche geklärt werden, die über den Rahmen der gestellten Aufgabe hinausgehen und deshalb vorläufig zurückgestellt werden müßten.