

Methode Motor
 Motor JGP 36
 Kraftstoff
 Luftdruck
 Lufttemp.
 Luftfeucht.
 Datum: Febr./Apr. 1938

Bleiempfindlichkeit von verschiedenen Benzinen

600C0C284

Tabelle 1.

Die Oktanzahlen von Versuch 1-22 wurden mit dem CFR-Motor und von Versuch 23-36 mit dem IG P 36-Motor, der etwa um 1/2 Einheit niedrigere Werte gegenüber dem CFR-Motor liefert, vom Technischen Prüfstand Oppau bestimmt.

Nr. des
Versuchs

Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeiten

1)	reines Polymerbenzin ¹⁾ (Fraktion 0-200° C)							
2)	Pöbi							+ 0,025 % Pb ²⁾
3)	"							+ 0,050 " "
4)	"							+ 0,100 " "
5)	25 Vol%	Pöbi	+	75 Vol%	Leuna-Benzin(5058)	MOZ=61,0;	ROZ=62,5	
6)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,025 % Pb
7)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,050 " "
8)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,100 " "
9)	50 Vol%	Pöbi	+	50 Vol%	Leuna-Benzin(5058)			
10)	75	"	+	25	"	"	"	
11)	25 Vol%	Pöbi	+	75 Vol%	Ubstädter ⁶⁾ -Benzin	MOZ=42,5;	ROZ=41,5	
12)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,025 % Pb
13)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,050 " "
14)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,100 " "
15)	50 Vol%	Pöbi	+	50 Vol%	Ubstädter ⁶⁾ -Benzin			
16)	75	"	+	25	"	"	"	
17)	25 Vol%	Pöbi	+	75 Vol%	Brabag-Benzin	MOZ=42,0;	ROZ=42,0	
18)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,025 % Pb
19)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,050 " "
20)	"	"	+	"	"	"	"	+ 0,100 " "
21)	50 Vol%	Pöbi	+	50 Vol%	Brabag-Benzin			
22)	75	"	+	25	"	"	"	

60000283

Nr. d. Vers.	Ergebnisse mit nicht hydriertem Pobi ¹⁾				Ergebnisse mit aufhydriertem Pobi ¹⁾			
	MOZ ³⁾	MOZ-Bl.W ⁵⁾	ROZ ⁴⁾	ROZ-Bl.W	MOZ	MOZ-Bl.W	ROZ	ROZ-Bl.W
1)	82,5	-	96,5	-	77,0	-	74,5	-
2)	85,5	-	101,0	-	86,5	-	83,0	-
3)	86,5	-	102,5	-	90,0	-	87,0	-
4)	87,5	-	105,0	-	93,5	-	91,0	-
5)	71,0	101	74,5	111	64,0	73	65,0	73
6)	79,5	-	83,0	-	74,5	-	73,5	-
7)	83,0	-	86,0	-	79,5	-	79,0	-
8)	86,0	-	89,5	-	83,5	-	83,5	-
9)	76,0	91	84,5	107	68,5	76	68,0	74
10)	80,0	86	92,0	102	73,5	78	71,0	74
11)	62,0	121	63,0	128	49,5	71	50,5	78
12)	73,0	-	72,5	-	63,0	-	61,5	-
13)	77,0	-	78,0	-	72,0	-	69,0	-
14)	81,0	-	82,4	-	76,5	-	76,0	-
15)	72,5	-	77,5	-	58,5	-	58,0	-
16)	79,5	-	90,0	-	67,5	-	66,0	-
17)	60,5	116	60,5	116	53,0	86	50,5	76
18)	72,5	-	71,5	-	67,0	-	63,0	-
19)	76,0	-	78,5	-	72,5	-	70,5	-
20)	79,0	-	84,5	-	76,5	-	78,0	-
21)	70,5	-	74,5	-	60,5	-	59,0	-
22)	78,0	-	87,5	-	68,5	-	67,0	-

60000282

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeiten:					MOZ
23) x)	reines, unvermisches "Ubstadter-Benzin"					59,5
24)	"	"	"	"	+ 0,025% Pb	50,0
25)	"	"	"	"	+ 0,050% "	61,5
26)	"	"	"	"	+ 0,075% "	68,5
27)	"	"	"	"	+ 0,100% "	71,5
28)	reines, unvermisches "Leuna-Benzin 5058"					60,5
29)	"	"	"	"	+ 0,025% Pb	70,5
30)	"	"	"	"	+ 0,050% "	75,0
31)	"	"	"	"	+ 0,075% "	77,5
32)	"	"	"	"	+ 0,100% "	79,0
33)	reines, unvermisches "Flieger-Benzin Leuna 2"					68,0
34)	"	"	"	"	+ 0,025% Pb	77,5
35)	"	"	"	"	+ 0,050% "	81,5
36)	"	"	"	"	+ 0,100% "	84,5

x) Zum Vergleich der Bleiempfindlichkeit von gewöhnlichen Benzinsorten mit nicht hydriertem und aufhydriertem Polymerbenzin (Versuch 1-4) sind die Versuche 23-36 nachträglich ausgeführt worden; sie mußten mit frischen Sendungen von Leuna-Benzin 5058 und Ubstadter-Benzin angestellt werden, deren Oktanzahlen um 0,5 resp. 3,0 Einheiten niedriger liegen als diejenigen des in Versuch 1-22 benutzten Leuna-Benzins 5058 und des Ubstadter-Benzins. Die zugehörigen Kurven von Blatt 9 würden demnach für Leuna-Benzin 5058 aus Versuch 1-22 mit CFR-Motor um 1,0 und für Ubstadter-Benzin um 3/2 Einheiten bei ihrem Beginn höher liegen.

Abkürzungen: 1) Polymerbenzin = Pobi; 2) Bleitetraäthyl = Pb; 3) Motor-Oktanzahl = MOZ; 4) Research-Oktanzahl = ROZ; 5) Blending-Wert = Bl.-W. 6) Das Ubstadter-Benzin ist als Beispiel eines "straight-run"-Benzins von niedriger Oktanzahl herangezogen worden; es stammt aus Erdöl von Ubstadt bei Bruchsal in Baden.

Herrn Dr. Müller - ...

I. G. Ludwigshafen
Ammoniaklaboratorium Oppau

M

35

Unsere Zeichen Dr. Lei/Fe

Tag 4. Juni 1940.

600000285

AKTENNOTIZ.

Über geruchsschwache Benzine aus raffinierten Produkten
der CO-Hydrierung (Fischersynthese).

Bei der Analyse von Benzinfraktionen der Atmosphärendruck- und Mitteldruck-CO-Synthese über Kobaltkontakten¹⁾ fielen Produkte, die von Olefinen und sauerstoffhaltigen Verbindungen befreit worden waren, durch ihren angenehmen, schwach ätherischen Geruch auf, der seinerseits bei höhersiedenden Fraktionen (Sdp. etwa über 200°) praktisch vollständig verschwindet.

Dieser Befund findet seine Erklärung in unserer Feststellung, daß die oben genannten Benzine nach der Abtrennung der Olefine und Alkohole nur mehr n-Paraffine neben einem je nach Herstellungsweise und Siedebereich wechselnden Isoparaffingehalt von etwa 5-40% (letztere wahrscheinlich mit ganz wenigen Verzweigungsstellen) enthalten. Den bekannten schwachen angenehm-ätherischen Geruch der n-Paraffine zeigt z.B. noch das 3-Methylheptan, während stärker verzweigte Isoparaffine (z.B. Isooktan, 2,2,4-Trimethylpentan) sowie Naphtene (Cyclohexan, Dekalin) einen intensiveren, etwa an Campher erinnernden Geruch zeigen; die Olefine und Aromaten schließlich werden in der Regel in Benzine als besonders stark und unangenehm riechend empfunden.

Da in den natürlichen Erdölprodukten oder den Produkten der Kohlehydrierung auch nach der Entfernung der Aromaten die immer- wenn auch in wechselnder Menge- vorhandenen Naphtene und stärker verzweigten Isoparaffine den Geruch beeinflussen, ergibt sich die grundsätzliche Überlegenheit der in obigem Sinne gereinigten Synthesebenzine in geruchlicher Hinsicht gegenüber den Erdöl- oder Kohlehydrierungsprodukten. Es zeigt sich demnach, daß dem ungünstigen Verhalten der Synthesebenzine im Ottomotor andererseits wieder Vorteile gegenüberstehen, die es nahelegen, die Synthesebenzine nicht als Motortreibstoff, sondern nach Möglichkeit anstelle anderer Benzine dort zu verwerten, wo schwach riechende oder geruchlose Produkte besonders erwünscht sind.

1) s. Befund vom 28.11.39 an Herrn Dr. Kotzschmar

gez. Wo.

Herstellung geruchsreiner Benzine aus Synthese-Primärprodukten.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich die Aufgabe, aus den Kogasinen ein Produkt zu erhalten, das frei von Olefinen und Alkoholen ist. Da die Olefine der üblichen Synthesebenzine bezüglich ihres Gehaltes an verzweigten Ketten sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht erheblich unterscheiden²⁾, braucht man sie nicht zu entfernen, sondern kann sie durch einfache Hydrierung absättigen. Um die ebenfalls stark riechenden Alkohole zu entfernen, kann eine Nachreinigung, z.B. mit Schwefelsäure, SO_2 und dgl. erfolgen; wo Olefine nur in geringer Menge vorhanden sind, genügt bereits die Reinigung des Rohproduktes mit H_2SO_4 u.dgl. ohne Hydrierung. Will man die Alkohole als solche gewinnen, so wäre auch an deren Abtrennung mit Borsäure zu denken.

Patentlage.

Nach Ansicht der Patentabteilung besteht keine Aussicht, einen Schutz für die genannten geruchsreinen Benzine zu erlangen, da die Anwendung der obengenannten Reinigungsverfahren keine Erfindung darstellt.

Verwendungsgebiete und Bedarf für geruchsreine Benzine.

1) Wundbenzin.

Von Herrn Dr. v. Czetsch wurden übersandte Produkte hinsichtlich des Geruchs sehr günstig beurteilt. Außerdem wurde auf dessen Veranlassung ein geruchsschwaches Benzin auf der dermatologischen Klinik in Mannheim auf Überempfindlichkeitsercheinungen untersucht. Hierbei wurde an einer besonders empfindlichen Versuchsperson Reizlosigkeit bei Verdünnungen 1:10 festgestellt, während im gleichen Falle die Reizschwelle bezüglich des handelsüblichen Sangajols bei 1:800 000 lag.

Nach Ansicht von Herrn Dr. v. Czetsch erlaubt der schwache Geruch und die Reizlosigkeit der neuen Produkte die Anwendung von wesentlich höhersiedenden Benzinfraktionen bei der Wundbehandlung, wobei deren bessere Reinigungswirkung und geringere Feuergefährlichkeit als besondere Vorteile ins Gewicht fallen würden.

2) s.z.B. Befund an Leuna vom 5.1.40.

2) Wasch- und Reinigungsbenzin

Mit Rücksicht auf ihren schwachen Geruch würden sich die neuen Produkte zur Reinigung von Textilien, Leder usw. empfehlen. Es wäre hierbei allerdings noch zu prüfen, ob das geringere Asphalt- und Harzlösungsvermögen. rein aliphatischer Benzine einen Nachteil gegenüber dem üblichen Sangajol mit sich bringt. Auch das Verhalten in Emulsionen (Lösungsmittelseifen) wäre noch zu untersuchen.

3) Extraktion von Ölsäen und tierischen Fettprodukten (Knochen etc.)

Die Verwendung geruchsschwacher Benzine zur Extraktion von Ölsäen erleichtert die Raffination der Extrakte sowie die weitere Verwendung der Schrote. Das Fettlösevermögen der n-Paraffine ist hierzu hinlänglich gut; das bekanntlich geringe Lösevermögen paraffinischer Benzine für Harze, Farbstoffe usw. ist in diesem Falle von Vorteil, da demzufolge reinere, von weniger fettfremden Bestandteilen verunreinigte Rohfette zu erwarten sind.

Dasselbe gilt auch für die Extraktion tierischer Fettprodukte (Knochen, Schlachtabfällen, Abfälle der Hering- und Walfischverwertung)

4) Bohnerwachse

Eine auf die oben beschriebene Weise hergestellte geruchsschwache Benzinfraction 150-180° wurde vor einigen Monaten an Herrn Dr. Aschenbrenner zwecks Herstellung einer Bohnerwachspaste üblicher Zusammensetzung übergeben. Die daraus zunächst im ^{Vor-}Versuch gewonnene Paste zeigte schwachen und angenehmen Geruch zum Unterschied gegenüber den stark riechenden Produkten aus üblichem Sangajol. Irrend welche Nachteile bei Herstellung oder Verwendung traten hierbei nicht auf. Die Versuche werden gegenwärtig in größerem Maßstab wiederholt und eingehend studiert.

Die Verwendung für Bohnerwachspasten dürfte das wichtigste Anwendungsgebiet der geruchsschwachen Synthesebenzine sein, da hier die Vorteile der neuen Benzine am stärksten ins Gewicht fallen und auch mengenmäßig großer Bedarf vorliegt.

5) Petroleum für Lampen und Zimmeröfen

Auch in dieser Richtung dürften sich größere Mengen geruchsschwacher Synthesebenzine vorteilhaft verwenden lassen. Nachteile gegenüber den bisher gebräuchlichen Erdölprodukten sind nicht zu erwarten.

600000288

6) Lackbenzine

So sehr auch auf dem Gebiete der Lackbenzine schwach riechende Produkte begrüßt werden, so steht hier vermutlich für viele Zwecke das geringere Lösungsvermögen für zahlreiche Harze und Farbstoffe im Wege. Produkte wurden an Herrn Dr. Jordan zur Prüfung übersandt.

7) Parfümerie und Kosmetik

Auf unsere Anfrage wurden wir von Herrn Dr. Bollmann, I.G. Wolfen (Schreiben vom 20.5.40) auf folgende Verwendungen aufmerksam gemacht:

- 1) Zur Herstellung parfümistisch besserer petroleumhaltiger Haarwässer
- 2) Zur Extraktion von Blüten und Drogen. Herr Dr. Bollmann teilt hierüber folgendes mit :

"Ein größeres Verwendungsgebiet für die niedrigsiedende Fraktion vom Siedepunkt 80-100° sehen wir in der Herstellung von Blütenextraktionsprodukten, die bisher mittels Petroläther gewonnen wurden, der den Endprodukten häufig einen deutlich wahrnehmbaren Petroläthergeruch verlieh. Durch die Verwendung dieser niedrigsiedenden, fast geruchlosen Benzinfraction könnte dieser Übelstand vermieden werden, was in der Riechstofftechnik lebhaft begrüßt würde. Wie für die Gewinnung der Blumenextraktionsprodukte in Frage. Das Hauptabsatzgebiet der Benzinfraction für die Blumenextraktionsprodukte wäre später bei Wiederkehr normaler Zeiten Südfrankreich. Drogenextraktionsprodukte werden auch in Deutschland, wenn auch in größerem Maßstab in Südfrankreich gewonnen. Auch für die Kristallisation von Riechstoffen, wo bisher Petroläther Verwendung fand, könnte die Fraktion vom Siedepunkt 80-100° vorteilhaft verwendet werden mit dem Vorzug der größeren Geruchreinheit des Endproduktes."

8) Kleinere Verwendungsgebiete

Für Benzinfeuerzeuge: das gereinigte Synthesebenzin läßt sich leicht in den Stufen der Siedepunkte der n-Paraffine fraktionieren, da die vorliegenden Isoparaffine ganz nahe bei den n-Paraffinen gleicher C-Anzahl sieden. Es können demnach je nach den gewünschten Flüchtigkeiten und Flammpunkten die um 98°, 126°, 150° liegenden Fraktion herausgeschnitten werden.

Für analytische Zwecke: Zur Asphaltbestimmung, zur Nachweis und Untersuchung des Ricinusöles³⁾, zur refraktometrischen Fettbestimmung⁴⁾, u.a., sofern n-Heptan zu kostspielig ist. In allen diesen Fällen sind möglichst nephtenfreie Benzine erwünscht.

3) s. Leithe u. Heinz, Fette u. Seifen 1937

4) s. Leithe u. Lamel, " " " "

Jahresverbrauch von Benzinprodukten.

Auf unsere Anfrage teilte uns die Volkswirtschaftliche Abteilung, I.G. Berlin, folgende Zahlen mit, die eine annähernde Abschätzung des vorliegenden Bedarfs an Benzin - abgesehen von Motortreibstoffen - gestatten, wenn auch eine weitergehende Aufteilung des Verbrauchs im Sinne der früher genannten einzelnen Verwendungszwecke nicht möglich ist.

Im Jahre 1938 wurde in Deutschland (ausschließlich Ostmark) 187 000 to Benzin zum Lösen, Reinigen, Ausziehen verbraucht, für sonstige gewerbliche und Haushaltzwecke 16 000 to. Die Produktion an Testbenzin (130-210°) betrug im gleichen Jahr (einschließlich Ostmark) 122 866 to, die Produktion an Siedegrenzenbenzin (bis 140°) 63 584 to.

Leithe

gez. G. Wietzel

Ø Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi

Ø " Dr. Wietzel

Ø " Krastel, I.G. Berlin

Ø " Dr. Jahrstorfer

Ø " Dr. Czetsch

Ø Patentabteilung Lu. (Herrn Dr. Rhein-
felder)

Bag No 1928

700000290

Target No 30/4-03

VII Ethylene absorption
from Coke Oven gas

22. 11. 39.

1

700000291

Betrifft: Bericht des Herrn Direktor Dr. Keller
über die Gewinnung von Äthylen aus
Koksofengas / Versuchsanlage Sodingen.

Die bei der Gewinnung von Koks anfallenden grossen Mengen Koksofengas enthalten neben Wasserstoff und Methan einen geringen Prozentsatz an ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Im ganzen sind im Koksofengas etwa 1,5 bis 2 % Äthylen und 0,5 bis 0,8 % Propylen einschliesslich höherer ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten. Der Anteil an Äthan und höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen - Propan und Butan - beträgt meistens etwa 1,2 bis 1,5 % insgesamt. Bei der Zerlegung der Koksofengase durch Tiefkühlung zur Gewinnung von Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen bzw. Wasserstoff werden die ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffe in einer Fraktion auf etwa 30 % Äthylen, 2 - 3 % Propylen und 10 bis 20 % Äthan und Homologe angereichert. Aus dieser Fraktion werden seit Jahren Reinäthylen (95 bis 100 %ig), Reinäthan (95 bis 100 %ig) und auch Propylen (70 bis 80 %ig) durch weitere Zerlegung dieser Fraktion unter Druck und Tiefkühlung gewonnen.

Die Gewinnung einer Reinäthylenfraktion aus dem Koksofengas ohne gleichzeitige Verwertung des Stickstoff-Wasserstoffes oder Wasserstoffs ist nach den bekannten Verfahren unwirtschaftlich, es musste daher für den grossen Bedarf an Äthylen, für den mehrere Milliarden cbm Koksofengas zerlegt werden sollen, nach einer vereinfachten Aufarbeitung des Koksofengases gesucht werden, die bei geringerem Energieverbrauch die Äthylengewinnung für besondere Fälle noch wirtschaftlich tragbar macht.

Bekanntlich werden im rheinisch-westfälischen Industriegebiet ca. 2 bis 3 Milliarden cbm Koksofengas jährlich unter Druck an viele Verbrauchsstellen innerhalb und ausserhalb des Gebietes geleitet.

Mit Hilfe einer geringen weiteren Druckerhöhung können aus diesem unter Druck stehenden Koksofengas unter Zwischenschaltung von Tiefkühlanlagen die gewünschten Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden. In diesem Falle ist eine nicht unwesentliche Energieersparnis gegenüber einer Kompression vom Anfangsdruck auf Zerlegungsdruck zu erzielen, da der grösste Teil der Kompressionsarbeit ohnehin schon geleistet ist.

Weiterhin werden bei den bekannten Verfahren die Kohlensäure und andere Stoffe mittels Wasser aus dem Koksofengas vor Eintritt in die Zerlegung ausgewaschen. Diese Druckabsorption beansprucht ebenfalls einen erheblichen Energieaufwand. Zur weitgehenden Einsparung dieses Energieverbrauchs sollte die Kohlensäure zum grössten Teil vor der Verflüssigung des Aethylens in Regeneratoren abgeschieden werden.

Die Lösung des Problems schien jedoch ausserordentlich erschwert, insofern als neben der Kohlensäure im Koksofengas Wasser und leicht verflüssigbare und bei tieferer Temperatur ebenfalls sich festausscheidende Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, die zu Schwierigkeiten in den Regeneratoren führen konnten. Zur Untersuchung der Verhältnisse wurde daher die Erstellung einer Versuchsanlage im ehemaligen Stickstoffwerk Sodingen der I. G. Farbenindustrie A. G. geplant, da hier noch eine Reihe geeigneter Maschinen und Apparate vorhanden waren. Die I. G. konnte sämtliche erforderlichen Maschinen nach Instandsetzung zur Verfügung stellen, während der eigentliche Gaszerleger von Linde neu erbaut werden musste.

Die Aufstellung der Anlage erfolgte unter der Nummer WH / 82 / 11466 / KP / IV / 38. Mit den Vorarbeiten wurde Mitte 1938 begonnen und die Bauarbeiten teilweise noch in 1938 beendet. Die Instandsetzung der Maschinen und die Montage der Anlagen wurden gleichfalls in 1938 in Angriff genommen und die Arbeiten Ende Mai 1939 im wesentlichen abgeschlossen.

Anfang Juni d. J. konnten die ersten Versuche angestellt werden, die jedoch infolge einer Reihe technischer Schwierigkeiten zunächst noch nicht zum gewünschten Erfolg führten. Nach der Durchführung von Ergänzungsarbeiten und nachdem Erfahrungen im Betrieb gesammelt worden waren, konnten Anfang Juli die ersten günstigen Ergebnisse erzielt werden.

Die Versuche wurden grundsätzlich in zwei Richtungen geführt :

a) Mit Äthylenkreislauf.

Der grösste Teil der Kohlensäure wurde in den Regeneratoren abgeschieden und der Rest mit Hilfe eines Äthylenkreislaufes ausgewaschen. Die Versuche sind bei Drücken von 6 bis 10 atü durchgeführt worden und erbrachten das Ergebnis, dass 80 % der Kohlensäure sowie sonstige Bestandteile wie Wasser, Benzol u.ä. in den Regeneratoren zurückgehalten werden können, die dann in der anschliessenden Wärmerperiode mit dem Restgas absublimieren. In einem an die Regeneratoren anschliessenden Gegenströmer konnte das Äthylen aus dem Koksogas als 20 bis 25 %ige Äthylenfraktion abgeschieden werden.

Die Entfernung der in der Äthylenfraktion enthaltenen Kohlensäure erfolgte mittels Natronlauge. Zur Deckung der erforderlichen Wärme und Erzielung der Spitztemperatur diente ein Stickstoffkreislauf. Die Versuche wurden im Monat Juni begonnen und während der Monate Juli und August zu Ende geführt.

b) Ohne Äthylenkreislauf.

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Äthylenabscheidung in der Weise geleitet, dass die Regeneratoren unter Zuhilfenahme eines Stickstoffkreislaufes an ihrem unteren Ende so tief abgekühlt wurden, dass neben der Kohlensäure und den sonstigen Bestandteilen sich auch das Äthylen in den Regeneratoren verflüssigte. In der anschliessenden Anwärmerperiode wurde zunächst das Äthylen nebst der Kohlensäure während

einer kurzen Schaltperiode aus dem Regenerator entnommen und während einer längeren Schaltperiode mit den Restgasen die Bestandteile wie Wasser, Benzol u.ä. verdampft. Bei dieser Arbeitsweise konnten Aethylenfraktionen mit 6 bis 10 % Aethylengehalt und ebenso hohem Kohlensäuregehalt gewonnen werden. Aus diesen Gasen konnte der Aethylengehalt in einem zweiten Anreicherungsversuch in gleicher Weise auf 15 bis 20 % neben gleichhohem Kohlensäuregehalt erhöht werden.

In einer weiteren Versuchsanordnung wurde die Aethylenfraktion aus dem Regenerator im Vakuum entnommen und hierbei bereits in einem Arbeitsgang ein Gas mit etwa 16 bis 20 % Aethylen neben gleichhohem Gehalt an Kohlensäure erhalten.

Bei der Arbeitsweise unter b) fällt nahezu die gesamte Kohlensäure mit dem Aethylen zusammen an. Vor der weiteren Zerlegung auf Reineäthylen muss die Kohlensäure daher nach einem der bekannten Verfahren entfernt werden. Die Versuche wurden in den Monaten September und Oktober durchgeführt.

In beiden Fällen wurden die Arbeiten mit Erfolg abgeschlossen und das Aethylen aus dem Koksofengas nach der einen oder anderen Methode in einer Konzentration von etwa 20 % gewonnen. Der Energieverbrauch für die Arbeitsweise unter a) stellt sich per 100 cbm Aethylen 20 %ig, 100 % gerechnet, auf etwa 340 kWh; für die Arbeitsweise unter b) bei zweifacher Anreicherung auf etwa 450 kWh, bei Anreicherung im Vakuum auf etwa 385 kWh. Der Mehrverbrauch an Energie im Falle b) gegenüber a) ist durch die Entfernung der Kohlensäure aus der angereicherten Aethylenfraktion bedingt, in der etwa 80 % der Kohlensäure aus dem Koksofengas enthalten sind, während nach der Arbeitsweise a) nur 20 % der Kohlensäure aus dem Koksofengas aus der Aethylenfraktion entfernt werden müssen.

Chemische Fabrik Holten

G. m. b. H.
Oberhausen-Holten

700000295

- 5 -

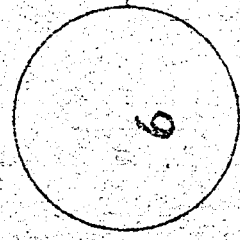
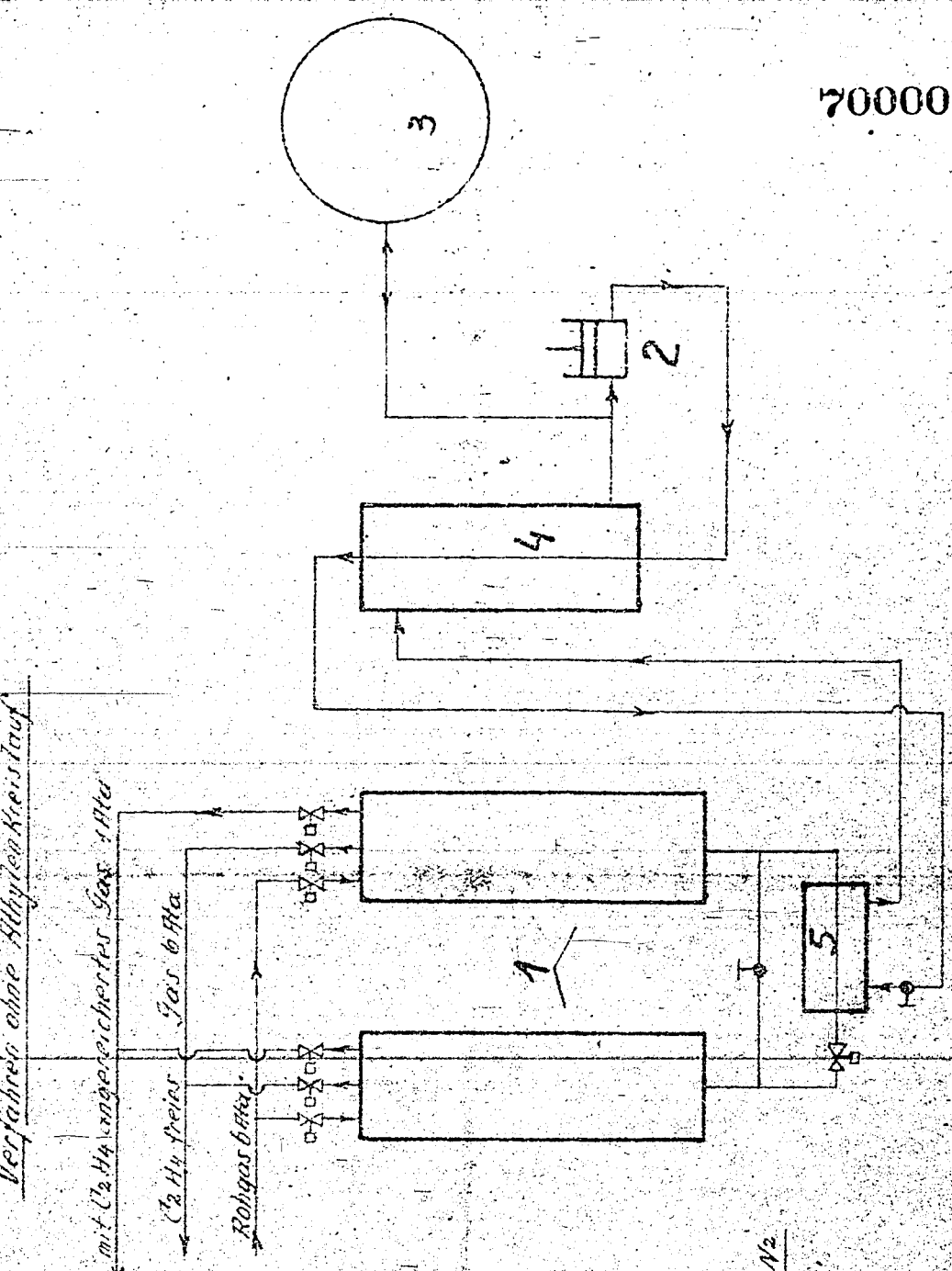
Der Überführung des einen oder anderen
Verfahrens in den grosstechnischen Maßstab stehen keine
Bedenken entgegen.

Oberhausen-Holten, den 22. November 1939.

J. J. J.

700000296

Verfahren ohne Äthylenkreislauf



- 1 Regeneratoren
- 2 Hochdruck-Ne-Kompressor
- 3 Stickstoff-Gasometer
- 4 Gegenströmer für Hochdruck-Ne₂
- 5 Ne-Verdampfer
- 6 Gasometer für Äthylen
- ⊘ Drosselventil
- ⊞ gewisses Umschaltventil

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein

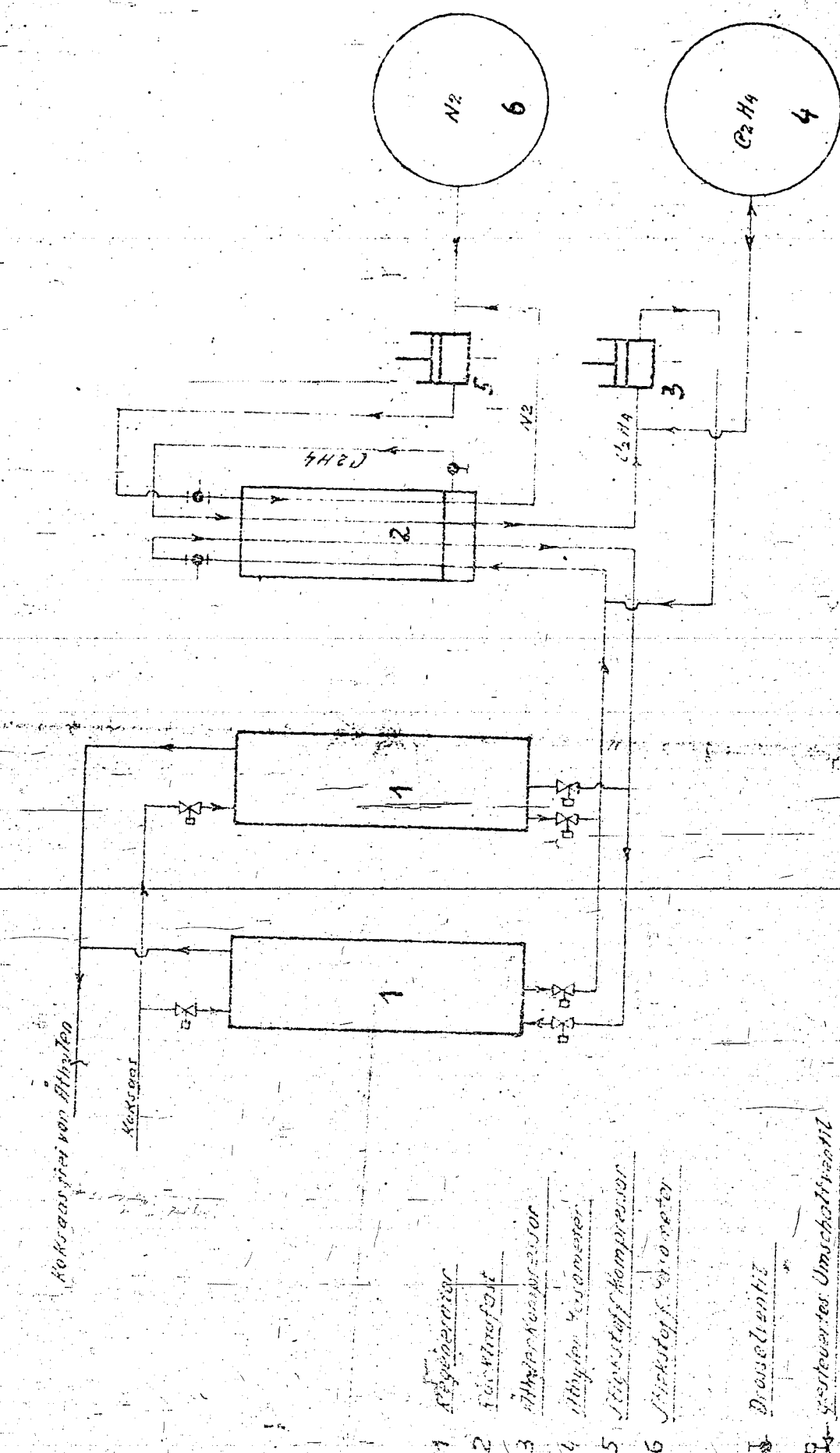
Tag 28.11.29. Name *W. Böling*

Maßst.

Urheberrechtsschutz nach DIN 56

700000297

Verfahren mit Regenerator und Athylen Kreislauf



Koksoxyd

Koksoxyd

- 1 Regenerator
- 2 Athylen-Kompressor
- 3 Athylen-Kompressor
- 4 Stickstoff-Kompressor
- 5 Stickstoff-Kompressor
- 6 Stickstoff-Kompressor

Druckventil
systembetriebs Umschaltventil

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 2. 11.33

Blatt

Verfahrenszeichnung nach DIN 28

I. G. Ludwigshafen
Zwischenprodukten-Gruppe

706000298

Vertraulich

An

Herrn
Direktor Dr. Müller-Cunradi
Op 190

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
		L.K.-Abt. Dr.B/G	25.11.1940

Betreff Aethylen aus Koksofengas. / Ihre Besprechung mit Dr. Aurbas.

Ihrem Wunsch entsprechend übersende ich Ihnen in der Anlage

- 1.) Bericht des Herrn Direktor Dr. Feller über die Gewinnung von Aethylen aus Koksofengas / Versuchsanlage Sodingen vom 22.11.39
- 2.) Aktennotiz Dr. Kiesskalt, Höchst, betreffend Aethylen-Gewinnung vom 1.2.1940
- 3.) Bericht Direktor Dr. Feller über Gewinnung von Aethylen aus Stadtgas vom 6.2.1940
- 4.) Bericht Direktor Dr.-Feller betreffend Aethylen aus Koksofengas vom 3.2.1940
- 5.) Aktennotiz über Besprechung in Höchst betreffend Aethylen-Gewinnung aus Kokereigasen durch Adsorption an Kohle vom 2.2.40
- 6.) Kurven etc. über Isothermen des Aethylens an Aktivkohle usw.

Die Schriftstücke 1 bis 5 sind für Ihre Akten, Anlage Nr. 6 (E) erbitte ich zurück.

Müller

Anlagen.

Dr. Müller Dr. Aurbas (ohne Anlagen)

Geheim!

Zwischenprodukten-Gruppe

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.
2. Übergabe nur an Personen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Unfeinwahrung unter Verantwortung des Empfängers unter strengstem Verschluss.

Dr. Wi/Ka. 2.2.40

A k t e n n o t i z

Besprechung in Höchst über Aethylengewinnung aus Kokereigasen durch Adsorption an Kohle.

Anwesend: von Höchst:

Herr Dr. Möller

von Hüls:

" Dr. Kiskalt 4 3 weitere Herren

" Dr. Hoffmann

" Dr. Beckmann

von Lurgi:

" Dr. Schilling 7 Herren 1. Kalk

" Dr. Engelhard

von Ludwigshafen:

" Dr. Bülow

" Dr. Wittwer

Höchst beabsichtigt in der Kokerei der städtischen Gasfabrik Frankfurt eine Aethylengewinnungsanlage für 120 moto Aethylen durch Adsorption an Kohle nach dem Kiskalt-Verfahren zu errichten; es stehen 12.500 cbm Gas pro Stde mit einem C_2H_4 -Gehalt von rd 1.5 % zur Verfügung. Die Arbeitsweise ist folgende:

Das Gas wird auf 4 ata komprimiert, in der Benzorben-Anlage vom restlichen Benzol befreit, dann mit Silicagel getrocknet und im Wärmeaustauscher auf minus 20° abgekühlt, (Die Kälte wird durch Entschmelzen des vom Aethylen befreiten Gases in einer Gasturbine auf 1,5 ata bei -30° erhalten) und dann in umschaltbaren Adsorbern das Aethylen mit SK-Kohle adsorbiert.

Die Adsorptionenmengen von Aethylen an Kohle sind folgende:

+ 20°	1 ata	13,4	ccm Aethylen
" "	4 "	32,5	" "
- 20°	1 "	47	" "
" "	4 "	72,5	" "

Es werden alle schweren Kohlenwasserstoffe ausser CH_4 adsorbiert. Das daraus desorbierte Gas enthält etwa 45 % C_2H_4

10 % höhere Olefine

35 % gesättigte Kohlenwasserstoffe hauptsächlich C_3H_8

10 % CO_2 , CH_4 , CO

Geheim

700000500

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Zwischenprodukten-Gruppe

Dr. Wi/Ko.

2.2.40

-3-

Die Anlage für die Aethylengewinnung, die in diesem Fall bei + 20° und ca. 5 atü arbeiten sollte, würde für Nordstern etwa 1,5 Mill. für Alma etwa 1 Mill. RM betragen; der Materialbedarf wird von Dr. E. auf 900 to, bezw. 600 to Eisen, ohne das Baueisen, geschätzt.

Nach Angabe von Dr. Engelhard errechnen sich für das angereicherte 30-40 %ige Aethylen Betriebskosten von 9 - 10 Pfennig pro kg für Nordstern, und 13 - 14 Pf. für Alma. Hierzu kommen 8 - 10 Pf. Linde-Kosten, sodass sich das Aethylen bei Heizwertkosten von 8 Ffg. pro kg auf etwa 30 - 35 Ffg. pro kg stellen würde. Der A-Kohlebedarf beträgt ca 500 to.

Die Diskussion ergab, dass das Verfahren der Aethylengewinnung durch Kohleabsorption, wenn es auch im grossen Massstab noch nicht technisch durchprobiert ist, doch unter Umständen sehr interessant sein kann. Es wurde beschlossen, dass Höchst und Lurgi auf Grund der Aussprache neue Kalkulationen mit genauen Unterlagen an Herrn Dr. Feller zur Prüfung schicken, der dann seinerseits sowohl für die Anlage Höchst wie für Nordstern / Alma eine Durchrechnung der Anlage- und Betriebskosten nach dem Linde-Fränkell-Verfahren ausführt. Auf Grund dieser Gegenüberstellung muss dann eine Entscheidung getroffen werden, welches der beiden Verfahren für die Aethylengewinnung aus Koks gas im Ruhrgebiet durchgeführt werden soll.

gez. Wittwer

Dr. Herrn Dir. Dr. Ambros
" Dir. Dr. Feller
" Dr. Bülow

700000301

Chemische Fabrik Holten
G. m. b. H.
Oberhausen-Holten

Dr. F./S.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Chefingenieurbüro,

Frankfurt (Main) - Höchst.

6. Februar 1940.

Betrifft: Aethylengewinnung.

Ich bestätige dankend den Erhalt Ihres Schreibens vom 1. Februar 1940 nebst den anliegenden Kalkulationsunterlagen für die Gewinnung von Aethylen aus Stadtgas. Wie schon anlässlich der Besprechung am 1./2. zum Ausdruck kam, fehlten in Ihrer Kostenaufstellung vom 29./1.40 für Reinäthylen eine Reihe Positionen gegenüber dem üblichen Kalkulationsaufbau. Ebenso dürfte die Ausbeute mit 95 % an Reinäthylen sehr hoch gegriffen sein. Entgegen Ihren Angaben rechnet Herr Dr. Engelhardt von der Lurgi nur mit 66 % Endausbeute an Reinäthylen. Im vorliegenden Fall habe ich jedoch mit 75 % gewinnbarem Reinäthylen gerechnet, eine Ausbeute, wie ich sie für die totale Abscheidung nach dem Tiefkühlverfahren zugrunde lege.

Was den Verbrauch an Energien anbelangt, so möchte ich ergänzend zu den Ausführungen vom 1./2. an dieser Stelle noch folgendes anschließen. In Ihrer Aufstellung über den Dampf fehlt m. E. der Dampfverbrauch für die Benzorbonanlage. Ferner ist der Dampfverbrauch für Gastrennung und den allgemeinen Betrieb der Anlage zu berücksichtigen. Mit Rücksicht darauf, dass in der A-Kohle neben Aethylen auch Aethan und sonstige Kohlenwasserstoffe absorbiert werden, wird sich auch der Dampfverbrauch für die Desorption gegenüber Ihrer Rechnung

erhöhen. Vorsichtshalber sollte daher mit der achtfachen Menge, bezogen auf das Aethylen, für die Desorption gerechnet werden. Aus den vorerwähnten Gründen ist die Dampfmenge in der anliegenden Aufstellung um 1 t pro Stunde über Ihre Angabe hinaus erhöht worden.

Ebenso ist der Stromverbrauch der Gastrennung für die Reinäthylengewinnung nach meinen hiesigen Betriebszahlen korrigiert. Für die Trennung eines etwa gleich zusammengesetzten Rohgases werden pro cbm Reinäthylen effektiv 1,25 kWh benötigt. Hieraus ergibt sich der berichtigte Stromverbrauch.

Für die Anlagekosten der Reinäthylengewinnung ist die schon anlässlich der Besprechung angedeutete Erhöhung vorgenommen, woraus sich ein gesamtes Anlagekapital von $\text{RM } 1.000.000,-$ ergibt. Nach I. G.-Grundsätzen ist die Verzinsung des Anlagekapitals in die Selbstkostenrechnung mit aufgenommen. Im übrigen sind alle Positionen auf der gleichen Basis und im gleichen Verhältnis, wie von mir üblicher Weise für die Aethylengewinnung vor-kalkuliert wird, behandelt. Unter diesen Umständen ergibt sich für das Aethylen aus dem Stadtgas ein Gestehungspreis von $\text{RM } 56,86 / \text{kg}$ gegenüber Ihrer Aufstellung von $\text{RM } 30,- / \text{kg}$.

Für die Durchrechnung der Kosten der Grossanlage Hamborn können Sie folgende Zahlen verwerten:

Jahresdurchsatz 1 Milliarde cbm Koksgas
mit 1,8 % C_2H_4

Strompreis = $\text{RM } 2,- / \text{kWh}$

Dampfpreis = $\text{RM } 3,50 \text{ p.t.}$

Im übrigen liegt der Fall in Hamborn so, dass die Gase unter Druck stehen und unter Druck weiter benötigt werden. Eine Entspannung, wie sie von Ihnen zur Erzielung einer erhöhten Aufnahme des Aethylens in der A-Kohle vorgeschlagen wird, kommt hier nicht infrage.

Wie Herr Dr. Engelhardt gelegentlich der Besprechung mitteilte, könnten im Anschluss an zwei

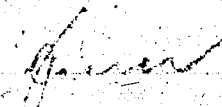
Chemische Fabrik Holten
G. m. b. H.
Oberhausen-Holten.

- 3 -

700000303

Benzorbonanlagen auf den Zechen Nordstern und Alma
Aethylengewinnungen eingerichtet werden. Hier stehen die
Gase unter dem Druck des Ruhrgasnetzes von 4 bis 6 atü.
Für diesen Fall habe ich die Gegenüberstellung der Aethyl-
lengewinnung nach dem Tiefkühlverfahren und der beabsich-
tigten Arbeitsweise der Lurgi über Aktiv-Kohle durchge-
rechnet und diese Aufstellung am 3./2. d.J. nebst Begleit-
schreiben an die L.K.-Abteilung Ludwigshafen weiter geleit-
tet. Sie werden diese Unterlagen von dort erhalten.

Mit Deutschem Gruss !


Chemische Fabrik Holten G.m.b.H.

Dd. L.K.-Abt. Lu.
Dir. Dr. Hoffmann, Hüls.

Aethylen aus Stadtgas
über Aktiv-Kohle

12 500 m³/h mit 1,31% Aethylen = 164 m³/h, hiervon gewinnbar als reines Aethylen 95%ig
= 75% = ca. 123 m³/h, 100%ig gerechnet, = 154 kg/h.

A. Betriebskosten	pro Stunde RM
1.) Löhne und Gehälter 3 Arbeiter = 3 Stunden à RM 2,-	6,-
2.) Energien	
a) Dampf 6 t à RM 3,20	RM 19,20
b) Strom 245 kWh à RM 2,70/kWh (Linde 150, sonst. 95)	6,62
25,82	
3.) Materialien	
a) A-Kohle: Verbrauch = 1 kg Kohle für 150 kg C ₂ H ₄ à RM 2,- / kg	RM 2,-
b) Silicagel + Kohle Benzorbornanlage: Verbrauch für ca. RM 1,- / h	1,-
c) Öl und sonstige Kleinmaterialien	0,75
3,75	
4.) Laboratoriumskosten: 10% von Lohn und Gehalt	0,60
5.) Verwaltungskosten: 15% von Lohn und Gehalt	0,90
6.) Abschreibung: 10% von Anlagekapital von ca. RM 1 000 000,- = RM 100 000,- : 8 000	12,50
7.) Verzinsung: 3,5% über 10 Jahre gleichbleibend gerechnet = RM 35 000,- : 8 000	4,38
8.) Reparaturen: 5% von Anlagekapital : 8 000	6,25
9.) Feuerrecht, Steuern und Versicherungen: 1,3% von Anlagekapital : 8 000	1,63
10.) Sonstige unvorhergesehene Kosten	5,-
Summe Betriebskosten	66,84

B. Rohmaterial

1.) Aethylen: 123 m ³ /h à 15 290 RE Ho. 1000 RE = 0,72 Pfg., d.h. 1 m ³ C ₂ H ₄ = 11 Pfg.	RM 13,53
2.) Gasverlust: 2% von 12 500 m ³ /h = 250 m ³ /h & 4000 RE, d.h. 1 m ³ = 2,88 Pfg.	7,20
	20,73

Gestehungskosten für 154 kg C₂H₄ 100%ig gerechnet = 87,57

Gestehungskosten für 100 kg C₂H₄ 100%ig gerechnet = 56,86

Oberhausen - Holten, den 6. Februar 1940.

Heuer

I. G. Höchst
Chofingenleurbéro

Unsere Zeichen

Dr.Ki/N.

1. Februar 1940

Aktennotiz

betr.: Aethylen - Gewinnung.

Besprechung am Donnerstag, den 1. Februar 1940 in Mainz

<u>Anwesend:</u>	Dr. Baumann,	Höls.
	Dr. Hoffmann,	Höls.
	Dr. Schilling,	Höls.
	Dr. Feller,	Holten.
	Dr. Bülow,	Ludwigshafen.
	Dr. Wittwer,	Ludwigshafen.
	Dr. Engelhardt,	CBN Frankfurt a.M.
	Dr. Lange,	Höchst.
	Dr. Kiesskalt,	Höchst.
	Dr. Kruta,	Höchst.
	Dr. Möller,	Höchst.
	Dr. Patat,	Höchst.
	Dr. Quednan,	Höchst.

Einleitend trägt Dr. Kruta das Aethylen-Gewinnungsverfahren aus Stadtgas durch das Druck-Kühl-Verfahren nach den IG-Patentanmeldungen 7412, 7412a und 7412b vor. Es bezieht sich auf einen Maschinendurchsatz von 12.500 Nm³ Stadtgas mit zunächst nur 1,3% Aethylengehalt. Die vorgelegte Kalkulations-Schätzung führt zu einem Preis von RM 300.— /t Reineäthylen und enthält in den Positionen Heizwertvergütungen und Dampfkosten die Gewinnmöglichkeiten der Main-Gaswerke. Diese Punkte sind bei einem Vergleich mit Ruhr-Anlagen der IG oder Gemeinschaftsunternehmungen zu beachten.

Dr. Feller macht zunächst darauf aufmerksam, dass die Trennkosten für Reineäthylen aus einem 45%igen Rongasgemisch, das noch Kohlendioxyd, Wasserstoff und andere Kohlenwasserstoffe enthält, mit 3 Pf. nach dem Lindae-Vorschlag zu gering eingesetzt sind. Er rechnet mit 9 - 10 Pf./kg Aethylen und weist auf die besonderen Schwierigkeiten der CO₂-Trennung hin. Es ergibt sich aber, dass für den Fall Main-Gaswerke Frankfurt a.M. und IG Höchst wahrscheinlich so scharfe Reinheitsbedingungen nicht zu stellen sind und dass vor allem der Propylen-Gehalt für die Höchster Waschmittel wahrscheinlich auch nicht stört. Die Höchster Reklamation gegen frühere Aethylen-Lieferungen von Holten hat sich auf den Acetaldehyd-Gehalt bezogen.

I. G. Höchst
Chemingenieurbüro

Unser Zeichen
Dr.Ki./N.

Tag
1. 2. 1940

-2-

In früheren Auseinandersetzungen über die Schädigung bzw. die
Leistungsfähigkeit der A-Kohle bei Koksofen-Gas-Behandlung diskutiert
Dr. Engelhardt. Man kommt übereinstimmend zu dem Standpunkt, dass
die Kohle bei den vorliegenden Verwendungsfällen nicht zum Glühen
kommen kann.

Schliesslich wird die Frage von Dr. Hoffmann, ob bei den in Frage
kommenden Betriebsbedingungen eine Dimerisierung des Aethylens
oder Butylens eintreten kann, verneint.

Die Kosten der Linde-Anlage selbst sollen nach Dr. Feller nicht
mit RM 40.000.—, sondern mit etwa RM 160.000.— eingesetzt werden,
wobei aber für das Höchstler Projekt zu berücksichtigen ist, dass
die Antriebsmaschinen in dem Preis der Maschinen-Station an sich
bereits enthalten sind.

Dr. Engelhardt berichtet über die Projekte auf „Nordstern“ und
„Alma“, die aus Druckgasleitungen (5 atü) täglich 2,2 Mio Nm³ bzw.
1 Mio Nm³ Aethylen aufarbeiten sollen. Die Spesen für ein 40%iges
Rohäthylen betragen für diese beiden Anlagen 10 Pfg. bzw. 13 bis
14 Pfg./kg Aethylen. Mit Heizwertvergütung und Linde-Trennkosten
errechnet sich ein Preis von maximal 28 Pfg./kg Reinaethylen bei
66% Ausbringen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Voranlagen
auf „Nordstern“ bzw. „Alma“ bereits stehen.

Linde-Fränkels Brennung. Dr. Feller berichtet über die Versuchs-
anlage Solingen, die 5.000 Nm³/h durchsetzt und nach CO₂-, Naphtalin-
und Wasserabtrennung in Regeneratoren die gesamten Kohlenwasserstoffe
abscheidet und durch eine Partial-Entspannung ebenfalls ein 45%iges
Rohäthylen gewinnt. Mit den Betriebserfahrungen dieser Anlage er-
rechnet sich ein Preis von 35 Pfg./kg Reinaethylen (95%/ig) und
ein Anlage-Preis von etwa 10 Mio RM für 15.000 Jato Aethylen.
Energienässig sind für 126 kg Reinaethylen 380 kWh nötig. Die Heiz-
wertvergütung wäre in Hamborn mit RM 4.40/10⁶ cal. einzusetzen.

I. G. Höchst
Cheffingenleitere

Unser Zeichen

Tag

Dr. Ki./N.

1. 8. 1940

Aethylen aus Aethan. Es wird darauf hingewiesen, dass die Höchster Schätzung sich bei der Weiterverarbeitung von Aethan auf Aethylen und der Herausnahme der flüchtigen schweren Kohlenwasserstoffe noch verbilligen würde, da jetzt die gesamten Trennapparate nur das Aethylen belegt sind. Nach Beurteilung Dr. Keller kommt aber für so kleine Aethan-Mengen (60 Tonne, entsprechend 30 Tonne Aethylen Gewinnung) eine Krackungsanlage nicht in Frage. Die Anlagenkosten hierfür werden mit RM 200.000.— geschätzt.

Abschliessend wird noch darauf hingewiesen, dass die Rechnung für den Ruhr mit 2% Gasverlust rechnet.

Dr. Wittwer weist auf die bevorstehende Entschelung von Kirsch wegen des Ausbaues der grossen Ruhrenanlage hin. Hier ist die Entscheidung zweifellos nur zwischen dem normalen A-Kohlensauerstoff unter Betriebsdruck gegenüber Lindo-Frankfurter Verfahren zu treffen. Die Beide in Prinzip fertig durchkonstruiert vorliegen. Es wird abgeprochen, dass die Höchster Kalkulation auf die Unterlagen von Holten übertragen wird und dementsprechend Höchst in seinem Projekt weiterarbeitet, da hierfür andere Verfahren nicht in Frage kommen können.

NS! Nachträglich wird festgestellt, dass bei der für Kriegsdauer geplanten Entnahme von ausschliesslich Rein-Aethylen aus dem Frankfurter Stadtgas die Verhältnisse doch einfacher liegen als in Holten. Den Siedepunkten nach werden aus dem 45%igen Rohgasgemisch lediglich Methan, wenig Kohlenwasserstoffe und Aethylen übergehen, da alle anderen Kohlenwasserstoffe einschliesslich Aethan höher siedend. Der Destillationsrückstand von Aethan ab würde an sich zurückbleiben. Es ist also nur die Abtrennung des CO₂ erforderlich, sodass die Trennkosten voraussichtlich nur mit 5 bis 6 Pf. einzusetzen sind. Höchst richtet sich entsprechende Anfrage an Lindo.

Chemische Fabrik Holten
G. m. B. H.
Oberhausen-Holten



L.H.-Abteilung
Empf. - 5. FEB. 1940
No. 1121/11

- Original
1. Dies ist die Originalurkunde im Sinne des § 13 S. 2 BGB. in Verbindung mit Gesetz vom 24. 4. 1924 (RGBl. I S. 177).
 2. Übergabe nur nachfolgender Urkunde (S. 3. Seite) als „Gegenschein“.
 3. Empfänger haftet für sichere Aufbewahrung.

700000308

Einschreiben!

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
L.K.-Abteilung,

Ludwigshafen am Rhein.

Dr. F/St.

3. Februar 1940.

Betrifft: Aethylen aus Koksofengas

Auf Grund der Unterhaltungen in Höchst am 1. d. M. erhalten Sie in der Anlage eine Gegenüberstellung über die Selbstkosten der Gewinnung von reinem Aethylen aus Koksofengas nach dem in Sodingen durchgearbeiteten Verfahren und nach den Angaben, die Herr Dr. Engelhardt und Höchst auf Grund ihrer Laborversuche machten. Von einer Gutschrift für die Gasole ist in jedem Falle abgesehen. Anhand einer nicht ganz vollkommenen Kalkulation errechnete Höchst einen Gestehungspreis von $\text{RM } 30,-$ /kg Aethylen, wobei der Wert für die höheren Kohlenwasserstoffe nicht in Abzug gebracht worden war. Herr Dr. Engelhardt gab dem entgegen nach Vornahme einer Gutschrift im Werte von $\text{RM } 20,-$ /kg für die Gasole Gestehungskosten von $\text{RM } 27,-$ /kg für das Aethylen an. Rechnet man mit einer gleichzeitigen Gasolgewinnung von etwa 60 kg auf 100 kg gewonnenes Aethylen, so ergibt sich nach Dr. Engelhardt ohne gleichzeitige Gutschrift für die Gasole ein Gestehungspreis von $\text{RM } 39,-$ für 100 kg Aethylen. Die anliegende Kalkulation für das Verfahren mit A-Kohle schliesst selbstkostenmässig unter diesem Betrag ab, was

700000309

Chemische Fabrik Holten

G. m. b. H.

Oberhausen-Holten

I.G. L.K.-Abt. Lu.

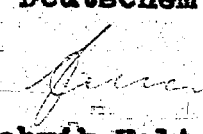
3./2.1940

2

vermutlich auf noch höheren Dampf- und Stromverbrauch als hier gerechnet für dieses Verfahren hindeutet. Grundsätzlich wird sich das Verfahren der Aethylengewinnung mittels Adsorption um etwa die Kosten für den A-Kohle-Verbrauch teurer stellen als das Tiefkühlverfahren, da hinsichtlich der Anlagekosten und des Energieaufwandes -Strom bzw. Dampf- für die Anreicherung des Aethylens keine oder nur kleine Abweichungen bestehen dürften. Zu den Anlagekosten kommen als einmalige Anschaffungskosten für das A-Kohle-Verfahren der Ankaufswert für die A-Kohle in Höhe von etwa M 1.000.000,-- hinzu. Für eine etwaige Übertragung der beiden Verfahren in den grosstechnischen Massstab für den vorgesehenen Zweck ist ausserdem zu berücksichtigen, dass für das Tiefkühlverfahren die Ergebnisse der Sodinger Versuchsanlage vorliegen, während das Verfahren der Anreicherung des Aethylens mittels A-Kohle bisher nur im Laboratoriumsmassstab durchgeführt wurde.

Ein weiterer grosser Nachteil des A-Kohle-Verfahrens liegt darin, dass bei den riesigen A-Kohle-Räumen ganz erhebliche Schwankungen im Heizwert der entäthylerten Gase eintreten. Diesen Umstand kann die gasabnehmende Eisenindustrie bestimmt nicht in Kauf nehmen.

Mit Deutschem Gruss


Chemische Fabrik Holten G.m.b.H.Anlagen.

Chemische Fabrik Holfen
G. m. b. H.
Oberhausen-Holfen

700000310

Aethylen aus Koksofengas

durch Adsorption in A-Kohle
und anschließender Zorlegung der angereicherten Aethylenfraktion

Gestehungskosten für 100 kg Aethylen bei einer stündlichen Erzeugung von 1.800 kg Reinaethylen

Leistung:

- 1.000.000.000 cbm Koksofengas pro Jahr, nach Dr. Engelhardt 66 % des C_2H_4 gewinnbar, somit $1,8\% \times 66 = 1,2\%$
- 12.000.000 cbm Aethylen pro Jahr = 14.400 t / Jahr
- ca. 1.800 kg pro Stunde.

	<u>pro Stunde</u>	
	RM	
A. Betriebskosten		
1) Löhne und Gehälter	27,80	
2) Energien:		
a) Strom		
1. für Gaszerlegung Reinaethylen	: 3.800 kWh	
2. für Umlaufwasser und Sonstiges	: 500 kWh	
3. für Gasbewegung zum Trocknen der A-Kohle	: 400 kWh	
	4.700 kWh; % RM 2,--	94,--
b) Dampf		
für die Adsorption ca. 8-fache Dampfmenge, $1,8 \times 8 = 14,4$ t		
sonstiger Dampfverbrauch	1,6 t	
	16,0 t; je RM 3,50	56,--
c) Wasser		
3.000 cbm im Umlauf, 10 % Verlust = 300 cbm; % RM 6,--		18,--
		168,--
3) Materialien:		
a) A-Kohle: laufender Verbrauch für 100 kg $C_2H_4 = 1$ kg, für 1.800 kg C_2H_4 , somit 18 kg A-Kohle; je kg RM 2,--		36,--
b) Stickstoff: 200 cbm; % RM 6,--		12,--
c) Öl und Sonstiges RM 3.500 / Monat : 700		5,--
		53,--
4) Laborunkosten: 10 % vom Lohn und Gehalt		2,78
5) Verwaltungskosten: 15 % vom Lohn und Gehalt		4,17
6) Abschreibung: 10 % von RM 9.580.000 Anlagekapital = RM 958.000 : 8.000		119,50
7) Reparaturen: 4 % vom Anlagekapital		47,80
8) Feuerschutz, Versicherungen und Steuern: 1,3 % vom Anlagekapital		15,54
9) Sonstige unvorhergesehene Kosten		50,--
		488,59
<u>Betriebskosten:</u>		
		488,59
B. Rohmaterial		
1) Aethylen: 1.440 cbm à 14.900 ME; je cbm 7,2 Pfg.		103,68
2) Gasverlust: 2 % von 125.000 cbm Koksofengas = 2.500 cbm à 4.800 ME = 2.300 cbm à 5.000 ME; je cbm 2,4 Pfg.		55,20
		158,88
<u>Gestehungskosten:</u>	für 1.800 kg Aethylen 100 %iger in 95 %iger Reinheit	647,47
	für 100 kg Aethylen somit	RM 35,97

A n l a g e k o s t e n

1) Anlage für die Anreicherung	RM 2.280.000,--
2) 3 Trenner für Reinalthylen à 600 cbm pro Stunde Athylen 100 % ger. à Trenner RM 600.000,--	RM 1.800.000,--
3) Alle sonstigen Anlageteile wie elektrischer Antrieb, Schaltanlagen, Wasserversorgung, Rohrleitungen, Gasometer, Gebäude, insgesamt	RM 4.500.000,--
4) Erste A-Kohlefüllung 500.000 kg; à kg RM 2,--	RM 1.000.000,--
<u>S u m m e :</u>	<u>RM 9.580.000,--</u>

M a t e r i a l b e d a r f

1) Anlage für Anreicherung (Angabe Dr. Engelhardt)	1.500 t
2) für 3 Trenner, je Trenner ca. 300 t	900 t
3) für die übrigen Anlageteile	2.000 t
<u>S u m m e :</u>	<u>4.400 t</u>

Anmerkung : Die in Position 1, sowohl unter Anlagekosten, wie unter Materialbedarf angegebenen Zahlen treffen nach Dr. Engelhardt nur für die Gewinnung des Athylens im Anschluss an die vorgesehenen Reinigungsanlagen auf Nordstern und Alma zu. Müssen diese Reinigungsanlagen noch erstellt werden, so erhöhen sich die Anlagekosten schätzungsweise um etwa 1 1/2 Millionen Reichsmark, der Eisenbedarf um etwa 1.000 t.
Hinsichtlich der Höhe des Anlagekapitals und des Materialbedarfs bestehen alsdann zwischen dem Tiefkühlverfahren und der Arbeitsweise mit A-Kohle kleine Abweichungen zu Gunsten des Tiefkühlverfahrens.

700000312

Chemische Fabrik Holten
G. m. b. H.
Oberhausen-Holten

Aethylen aus Koksofengas

nach dem Tiefkühlverfahren

Gestehungskosten für 100 kg Aethylen bei einer stündlichen Erzeugung von 2.000 kg Reinaethylen

Leistung:

- 1.000.000.000 cbm Koksofengas pro Jahr; gewinnbar 75% von 1,8% = 1,35%
- = 13.500.000 cbm Aethylen pro Jahr = 16.000 t / Jahr
- = ca. 2.000 kg pro Stunde.

	<u>pro Stunde</u>
	RM
A. Betriebskosten	
1) Löhne und Gehälter	27,80
2) Energien :	
a) Gaszerlegung	
1. für Anreicherung des Aethylens : 3.200 kWh	
2. für Gewinnung des Reinaethylens : 3.800 kWh	
b) für Umlaufwasser und Sonstiges : 500 kWh	
Strom a) + b) 7.500 kWh; % RM 2,--	150,--
c) Dampf 2 t; je t RM 3,50	7,--
d) Wasser 3.000 cbm in Umlauf, 10% Verlust = 300 cbm; % RM 6,--	18,--
	<u>175,--</u>
3) Materialien :	
a) Stickstoff 200 cbm; % RM 6,--	12,--
b) Öl und Sonstiges RM 3.500 / Monat : 700	<u>5,--</u>
	17,--
4) Laborunkosten : 10% vom Lohn und Gehalt	2,78
5) Verwaltungskosten : 15% vom Lohn und Gehalt	4,17
6) Abschreibung Anlagekapital: RM 10.000.000; 10% = RM 1.000.000 : 8.000	125,--
7) Reparaturen : 4% vom Anlagekapital	50,--
8) Feuerschutz, Versicherungen und Steuern : 1,3% vom Anlagekapital	16,25
9) Sonstige unvorhergesehene Kosten	<u>50,--</u>
	468,--
<u>Betriebskosten :</u>	
B. Rohmaterial	
1) Aethylen: 1.600 cbm à 14.900 ME; je cbm 7,2 Pfg.	115,20
2) Gasverlust: 2% von 125.000 cbm Koksofengas = 2.500 cbm à 4.600 ME = 2.300 cbm à 5.000 ME; je cbm 2,4 Pfg.	<u>55,20</u>
	170,40
<u>Gestehungskosten :</u> für 2.000 kg Aethylen 100%ger. in 95%iger Reinheit	<u>638,40</u>
	für 100 kg Aethylen somit <u>RM 31,92</u>

Anlagekosten für die Tiefkühlanlage

1) 5 Trenner einschliesslich Maschinen für eine Anreicherung des Acetylens aus je 25.000 cbm Koksstoffgas à Trenner RM 600.000,--	RM 3.000.000,--
2) 3 Trenner für Reinaethylen à 600 cbm C ₂ H ₄ 100% pro Stunde à Trenner RM 600.000,--	RM 1.800.000,--
3) alle sonstigen Anlageteile wie elektrischer Antrieb, Schaltanlagen, Wasserversorgung, Rohrleitungen, Gasometer, Gebäude, insgesamt	RM 5.200.000,--
<u>Summe:</u>	<u>RM 10.000.000,--</u>

Materialbedarf für die Tiefkühlanlage

1) für 5 Trenner, je Trenner ca. 300 t	- 1.500 t
2) für 3 Trenner, je Trenner ca. 300 t	- 900 t
3) für die übrigen Anlageteile	ca. 2.600 t
<u>Summe:</u>	<u>5.000 t</u>

aklepa!

Aethylenfermyng. nael.

17. Kienart Ho

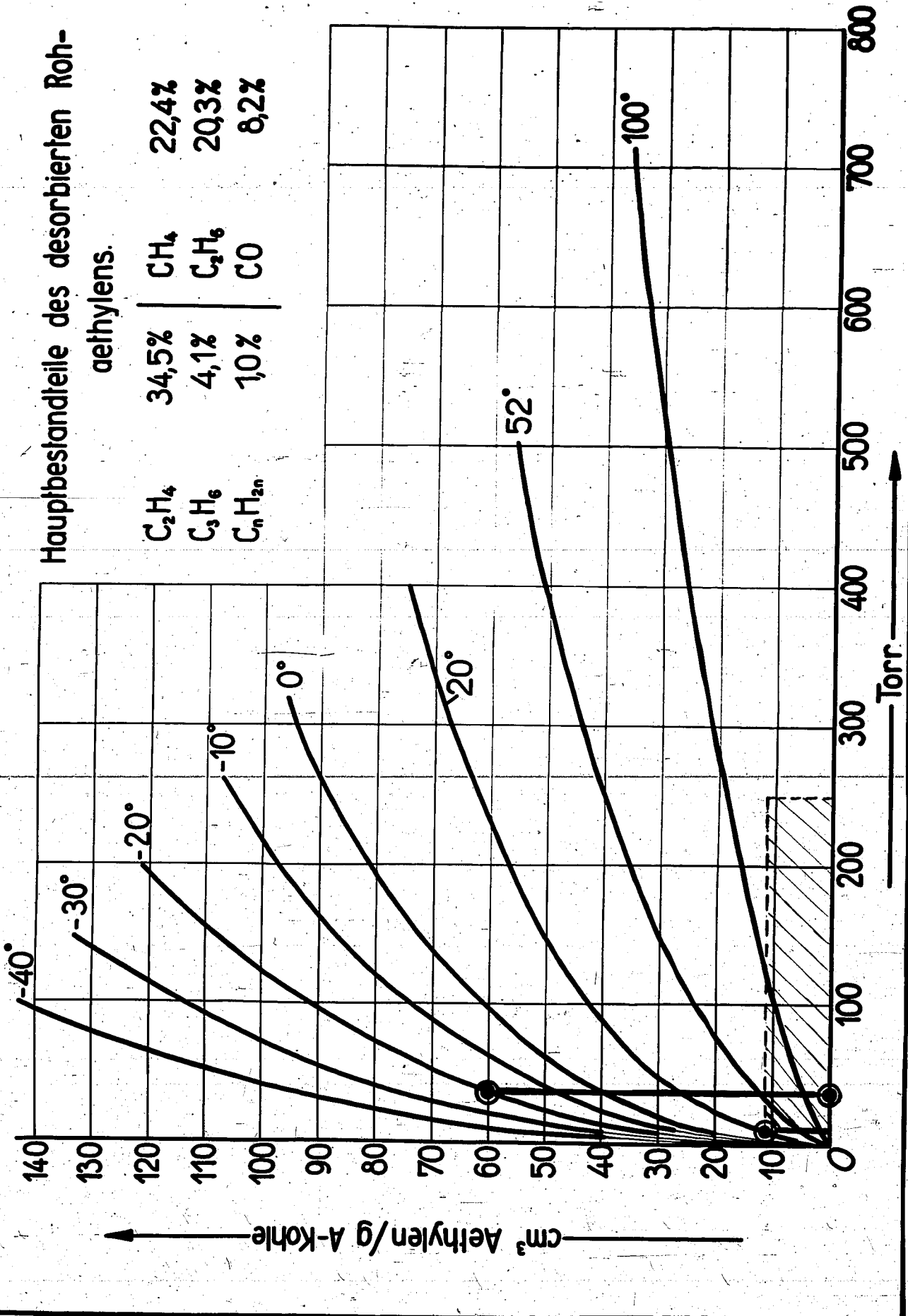
(Aktivkohle-Karf.)

700000314

E

700000015

Isothermen des Aethylens an Aktivkohle SKLN 271.

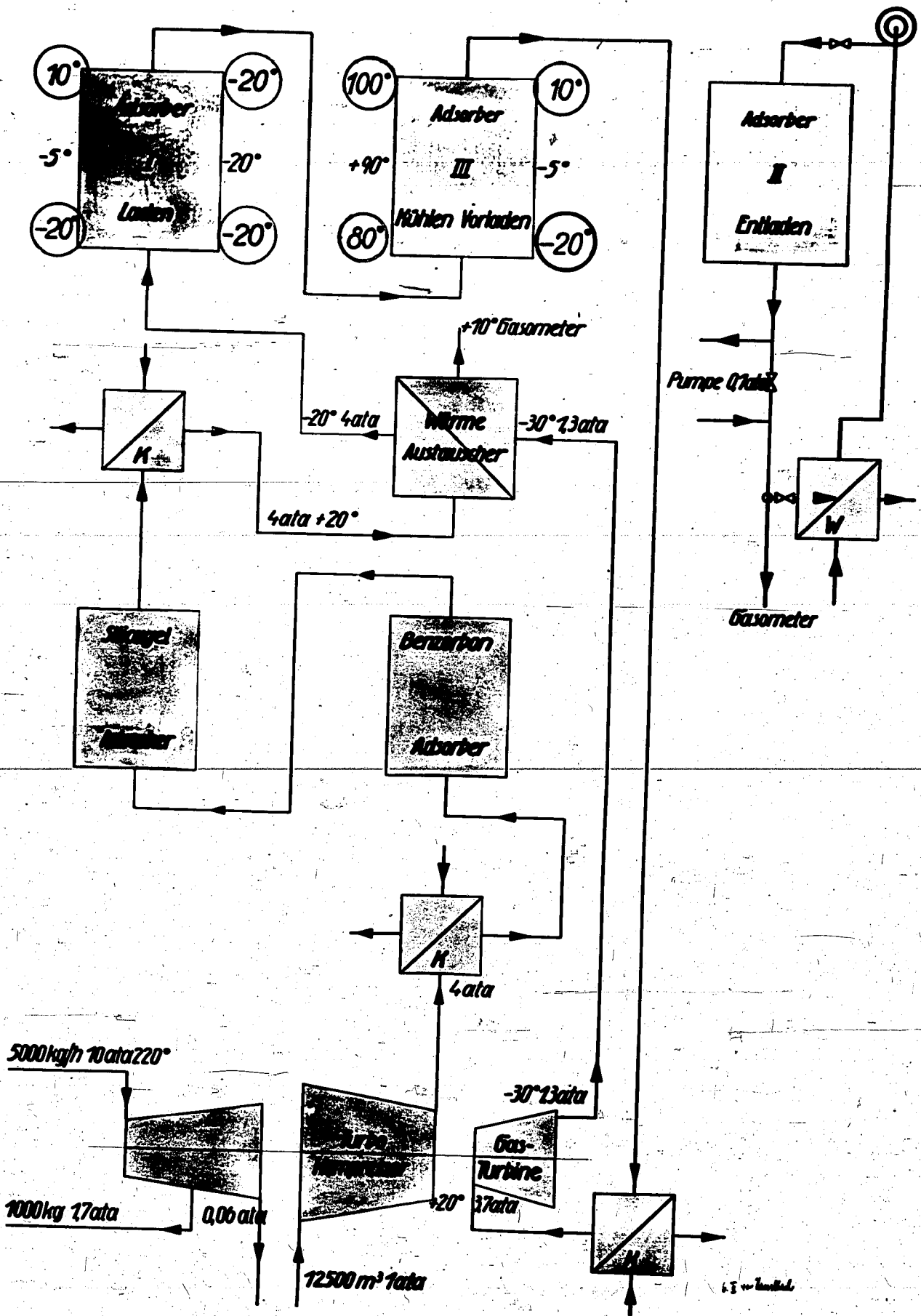


Hauptbestandteile des desorbierten Roh-aethylens.

C_2H_4	34,5%	CH_4	22,4%
C_3H_6	4,1%	C_2H_6	20,3%
C_nH_{2n}	1,0%	CO	8,2%

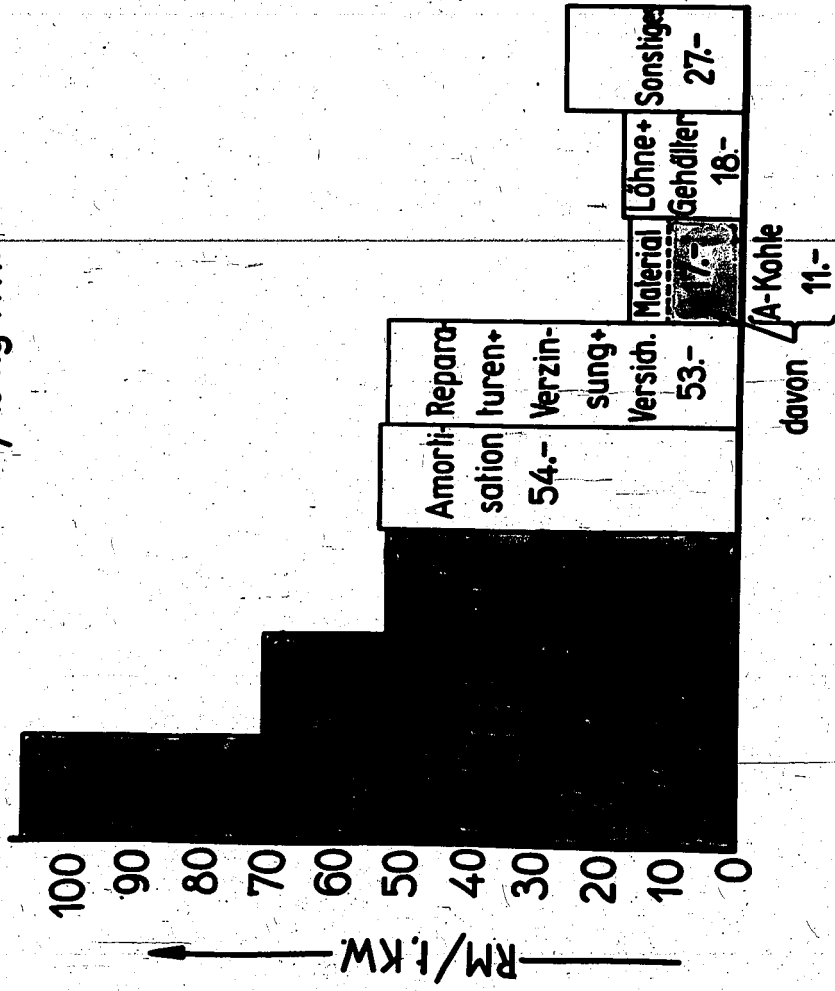
700000316

Druck-Kälte Adsorpt. Verfahren z. Gewinnung von Äthylen aus Leuchtgas.

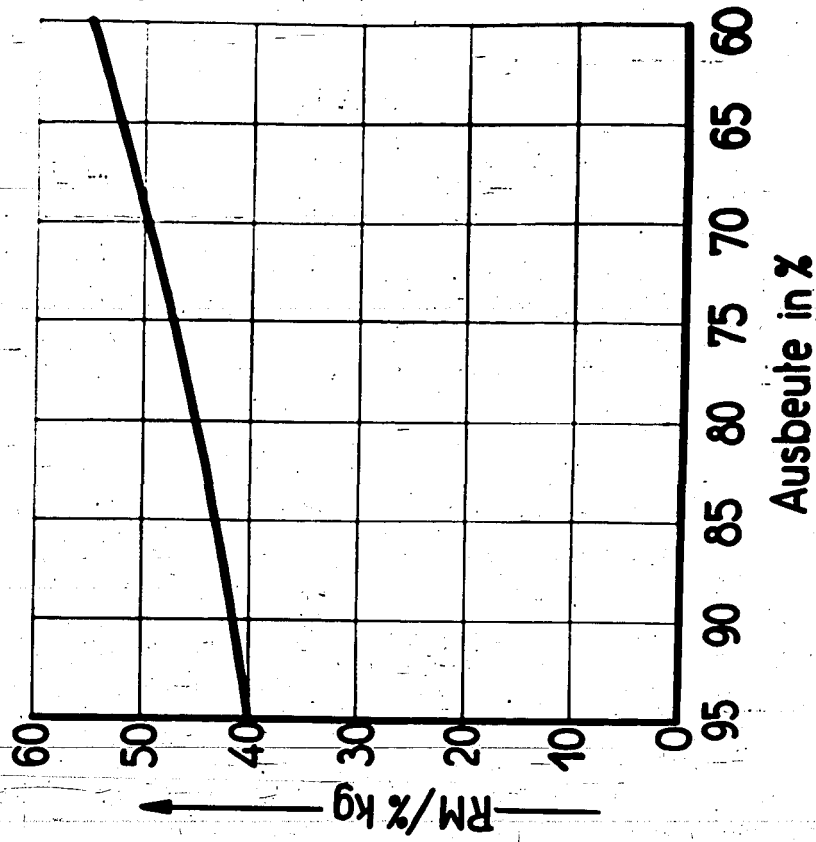


Gewinnung von 132 Moto $C_2H_4 + 30$ Moto C_3H_6
 aus 12 500 m^3/h Frankfurter Stadtgas.

RM 40.- / % kg KW.



Ausbeute und Aethylenpreis.



700000217

800000318

Bag No 1926

Target 30/4/03

VIII - Electrodes for
Al manufacture

Elektrodenmaterial für die Aluminium-
fabrikation.

Für die Qualität des Aluminiums ist die Beschaffenheit des Elektrodenmaterials von ausschlaggebender Bedeutung. Neben Petrolkoks ist Steinkohlenpech wichtigstes Ausgangsmaterial. Trotz stark erhöhtem Pechanfall ist es aber nicht möglich, den Bedarf an Elektrodenkoks daran zu decken; zur Herstellung von Reinstaluminium ist außerdem der Aschengehalt des Pechkoks mit 0,4 - 0,6 % meist zu hoch.

Hier konnte die Hydrierung erfolgreich eingreifen. Durch eine besonders schonende Aufhydrierung unter Beschränkung des Wasserstoffverbrauches und Verwendung von Mittelöl zum Anpasten gelingt es, die Kohle mit einer Ausbeute von 50 - 70 % in ein schmelzbares, lösliches Bitumen umzuwandeln, das gut filtrierbar ist und nach Abtrennung des Lösungöls nur 0,1 % Asche und darunter enthält.

Dieses aschefreie pechartige Hydrierbitumen ist wie ein ungesättigter Körper an der Luft und in der Hitze polymerisierbar und wird unlöslich. Es hat deshalb als Bindemittel für die Elektrodenfabrikation insbesondere für die kontinuierliche Soderbergelektrode besondere Bedeutung, da es leichter härtet und mit nur geringer Gas- und Teerbildung verkocht, gegenüber dem seither verwendeten Teerbindemittel also weniger Verluste und härtere, längere haltende Elektroden ergibt. Der Bindemittelanteil in den Elektroden beläuft sich auf 20-25 %.

Darüberhinaus ist aber das Hydrierbitumen das Ausgangsmaterial zur Herstellung von besonders aschearmen Elektrodenkoks.

Das Bitumen wird, abweichend von der Pechkoksherstellung, in 2 Stufen verkocht, wobei in der ersten Stufe das Bitumen unter Druck vorgeschwelt wird. Die Druckverschmelzung ermöglicht die Gewinnung eines hochwertigen, asphaltarmen Schwelöls, das sehr reich an Aromaten ist und direkt als Heizöl Verwendung finden kann, aber auch zur Gewinnung aromatischer Zwischenkörper Bedeutung erlangen wird. Der Druckkoks selbst wird durch die Druckverschmelzung dichter und erhält dicke Zellwände, was zur Herstellung dichter Elektroden von hoher Festigkeit wesentlich ist. Zur Druckverschmelzung ist das Hydrierbitumen besonders geeignet, da es schon bei 450 - 475° genügend schnell in Koks umgewandelt werden kann.

Der vorgeschwelte Koks wird bei ca. 1100° fertig geglüht und besitzt nun die gewünschte Dichte und Leitfähigkeit; der Aschengehalt schwankt zwischen 0,1 - 0,25, beträgt also nur noch 1/3 - 1/4 des Pechkoks.

Da die Aluminiumgewinnung stark gefördert wird, steigt auch der Elektrodenkoksbedarf fortwährend. Es wird auf 1 t Aluminium etwa 0,5 t Elektrodenkoks verbraucht. Um den Bedarf sicherzustellen, wurden außer Hydrierprodukte auch andere Bituminas zur Untersuchung herangezogen. So konnten die mit Hydrierbitumen gemachten Erfahrungen

bei der Feinfiltration und Druckverkokung auch auf Schmelzeere, Ölschiefer und dem in Zukunft besonders wichtigen Erdölbitumen ausgedehnt werden. Die Schwierigkeiten bei der Filtration sind hier insofern größer, als der Bitumengehalt nur $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{4}$ so groß wie bei Hydrierbitumen ist, wodurch sich der Filtrat-Aschengehalt im Endprodukt, dem Elektrodenkoks sich wieder um ein mehrfaches anreichert. Trotzdem ist es gelungen, auch aus solchen Naturbituminas einen Elektrodenkoks mit Aschengehalt von 0,2 - 0,4 % herzustellen und so die Rohmaterialbasis zu erweitern.

gez. Pfirrmann

900000321

BAG 1935

30/4 03

~~A~~

Synthetic

Arcebutol

Hochdruckversuche
In 558

TEA - Mulhry
NH₃

900000322

9. November 1942

J. Müller
AMMR

Kurzes Referat des Vortrages von Dr. W. Pier
auf der VMA-Sitzung in Frankfurt a.M. am 28. Oktober 1942:

"Entwicklung der Methanol-Synthese und der katalytischen
Hochdruckhydrierung anschliessend an die Ammoniaksynthese
bis zum heutigen Stand."

Nach ersten Druckversuchen und Berechnungen über die Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktionen vor dem Weltkrieg im Kernstischen Laboratorium gelang Dr. Pier im Ammoniaklaboratorium der BASF, bei der die technische Ammoniak-Synthese sowie Vorarbeiten mit Kohlenoxyd-Wasserstoff ausgeführt waren, 1923 nach wenigen grundsätzlichen Versuchen die Hochdrucksynthese von Methanol. Mit Hilfe von Katalysatoren wurde bei einer Temperatur von etwa 400° zuerst bei 1.000 und dann bei 200 atm ein praktisch quantitativer Umsatz des Wassergases zu Methanol erreicht. Innerhalb eines halben Jahres wurde die Synthese von der Auffindung im Laboratorium über den halbertechnischen Versuch in weitem Massstabe verwirklicht. Infolge der Franzosenbesetzung des Werkes Ludwigshafen-Opbau wurde die Produktion nicht dort, sondern in Leuna aufgenommen. Gleichzeitig wurde die Isobutyl-Synthese gefunden. Auf beiden Synthesen, deren Kostenentwicklung günstig verlief, baute sich eine umfangreiche Entwicklung von Kunststoffen, Treibstoffen, Waschmitteln, Lösungsmitteln und anderen wichtigen Produkten der organischen Chemie auf.

Im Anschluss an die Methanol-Synthese wurde die Hochdruckhydrierung von Kohle und Öl zu Benzin mit giftfesten Katalysatoren verwirklicht. Der grundlegende Versuch, der unter Verwendung eines schwefel-festen Molybdän-Katalysators aus 1 Vol. Teil Braunkohlen-Generatorgas 1 Vol. Teil Benzin lieferte, gelang im Januar 1925. Es folgte die Erkenntnis, dass das Verfahren in zwei Stufen, die Sumpffase und die Gasphase, zerlegt werden muss, um genügende Kontakthalbarkeit und technische Durchsätze zu ermöglichen.

Mitte 1926 wurde aufgrund von kleinen, kontinuierlichen und halbertechnischen Versuchen beschlossen, eine Grossversuchsanlage für 100.000 to/Jahr Benzin in Leuna zu bauen, die schon am 1. April 1927 in Betrieb genommen wurde. Sie hatte ausser mit Problemen in der Aufheizung und der Regeneration, bei der Beschaffung von Hochdruckmaterialien u. dergl., besonders in der Sumpffase und bei der Rückstandsaufarbeitung mit grossen Schwierigkeiten technischer Art zu kämpfen, die 1929 bis 1932 zur Umstellung von der unmittelbaren Kohlehydrierung zur Teer- und Ölhydrierung führten. Infolge der technischen Schwierigkeiten und der erforderlichen hohen finanziellen Zuschüsse drohten mehrfach in dieser Zeit der wirtschaftlichen Depression die vollständige Abstellung. 1932 war die unmittelbare Kohlehydrierung durch Verbesserung des Abbaus und dadurch bedingte erhebliche Verkleinerung der Rückstandsaufarbeitung technisch gelöst. Man wagte mit Erfolg ihre Neueinführung. Mit dem Jahre 1933 kam die Produktionserhöhung auf 300.000 to, ab 1940 nochmals auf das Doppelte. Es gelang dies ohne Kammernubau; die ursprünglich vorausberechneten Kosten wurden erreicht.

Gleichzeitig entstanden ab 1934 in allen Teilen Deutschlands neue Hydrierwerke, die teils Braunkohlenteer und Braunkohle, teils Steinkohle, daneben auch Steinkohlenteer und Erdöl, verarbeiten. Denn inzwischen war auch die Steinkohlehydrierung durchgearbeitet und in zwei Grossversuchen in Ludwigshafen, 1932 mit englischer Kohle und 1934 für das Hydrierwerk Scholven, die technischen Unterlagen geschaffen worden. Um den Kreis der Rohstoffe zu erweitern und die Asphalt-Verarbeitung zu vervollständigen, wurde die Sumpfhasehydrierung bei 700 atm entwickelt. Ausser Bensen werden Dieselloil, Schmieröl und Paraffin, insbesondere in den Braunkohle- und Braunkohlenteer-Anlagen, Heizöl, besonders in den Steinkohle- und Pech-verarbeitenden Werken hergestellt.

Für die technische Durchführung des Verfahrens waren nicht allein verfahrensmässige Verbesserungen, sondern auch die technische und apparative Durchbildung und Vereinheitlichung, die Entwicklung widerstandsfähiger Stähle gemeinsam mit der Stahlindustrie, die Entwicklung neuer Maschinen und Messinstrumente, mitentscheidend.

Die Hydrierung wurde im Konkurrenzkampf gegen das Fischer-Verfahren, die Kohleextraktion und ähnliches, die breite Basis für die deutsche Treibstoffversorgung. Besonders liefert sie praktisch das ganze Fliegerbenzin.

Auf dem Fliegerbenzin-Gebiet ging die deutsche Entwicklung grösstenteils andere Wege als sie in den ölreichen Ländern beschränkten wurden. Isooktan wird synthetisch aus Kohlenoxyd-Wasserstoff über das Isobutylöl hergestellt und ausserdem wie das Alkyloktan aus den Hydrierabgasen gewonnen. Die Hauptmenge der heute verwendeten Hochleistungskraftstoffe besteht jedoch aus aromatenreichen Benzinen, die nach dem DHD-Verfahren hergestellt werden. Über die Herstellung und Eigenschaften der Fliegerbenzine wurde eingehend berichtet.

Mit dem DHD-Verfahren können besonders aromatenreiche DHD-Produkte erzeugt werden, aus denen z.B. Toluol gewonnen werden kann. Es ist möglich, mit der Steinkohlehydrierung wesentlich mehr Toluol zu erzeugen, als bei der Verkokung. Ähnlich kann man aus den Hydrierprodukten auch Phenol gewinnen.

Einen besonderen Hinweis für die Bedeutung der Steinkohlehydrierung als Rohstoffbasis für die Chemie geben die bei der heutigen Fahrweise beim Abbau der Kohle in hoher Reinheit anfallenden festen Aromaten. Es zeichnen sich auch Zusammenhänge zwischen diesen zyklischen Aromaten und den Asphaltteilen ab. Die festen Aromaten sind durch ihre symmetrische Struktur gekennzeichnet, wie Pyren, Coronen, Homologen des Pyrens, Carbazol und Benzperylene. Die in der Anlage aufgeführten Proben sind die Ergebnisse der ersten Tastversuche.

Da der Anteil der I.G. an der Treibstoffherzeugung verhältnismässig klein ist und sich, abgesehen von einer Beteiligung an Pöhlitz, auf die Braunkohle beschränkt, wurde schon seit 1933 wiederholt darauf hingewiesen, dass die Steinkohle für die Chemie noch interessanter ist als die Braunkohle und vor allem als das Erdöl. In Leuna hat es sich gezeigt, dass der Wert der chemischen Produkte, die neben Treibstoff aus der Braunkohle gewonnen werden, dauernd ansteigt. Es ist zu bedauern, dass die I.G. nicht auch bei der Steinkohle wie bei der Braunkohle die erste Hydrieranlage selbst errichten konnte, zumal sich die Gestehkosten in Scholven - auch ohne Anschluss an ein Stickstoffwerk - günstig entwickelt haben. Noch heute ist die Verwertung

der chemischen Nebenprodukte der Steinkohlenhydrierung für die chemische Industrie dringend. In Anlehnung an das Stickstoffwerk Oppau wäre die billigste und eisensparendste Errichtung einer Anlage von verhältnismässig bescheidenem Umfang möglich, in der die Probleme der Steinkohlehydrierung im Zusammenhang mit den Versuchen gefördert werden könnten. Von ganz besonderem Wert wäre die enge Zusammenarbeit mit den Laboratorien in Ludwigshafen und Oppau, die die grösste Möglichkeit und die sicherste Gewähr für eine chemische Ausnutzung der Steinkohlehydrierung bietet.

900000325

Verzeichnis der Proben

von der TEA-Sitzung in Frankfurt a.M.

am 28.10.1942.

I.) Feste Aromaten aus der Hydrierung, insbesondere der Steinkohle:

1. Carbazol
2. 1,2-Dihydropyren
3. symmetrisches Hexahydropyren
4. Pyren
5. 4-Methylpyren
6. 4,9-Dimethylpyren
7. 1,12-Benzpyren
8. Roh-Coronen subl.
9. Coronen
10. Chrysofen des Coronens
11. Perhydriertes Coronen
12. Phosphoreszierende Substanz auf Coronen-Basis

II.) Produktproben:

- a) aus der Steinkohlehydrierung
- b) aus der Braunkohlehydrierung
- c) aus der Erdölhydrierung

III.) Kontaktmuster

IV.) Proben aus der Erdölverarbeitung mit dem Propanverfahren und anschließender Extraktion.

Herrn

Stickstoff-Abteilung

Ormau 25.11.35
Storn

- Dir Krauch
- Durchpausen an.
- Dir. Schneider Luuna
- " Bietefisch "
- " Grimm Op.
- " Pier Lu
- Dr. Fr. Winkler Op.

Untersuchung über Wassergasdrucköle.

Es sind in Tafel I die Zusammensetzung einer Reihe aus CO+H₂ unter Druck mit verschiedenen Kontakten und unter verschiedenen Bedingungen ge-

- 7 " Müller-Car. gewonnen Öle einander gegenübergestellt. Die Methoden nach denen diese
- " Link-Duffelun.
- " Herold. Me möglichst vollständigen Analysenwerte erhalten wurden, sind als Beilagen
- " Giesen "
- " Kinger Op. zugegeben. Die drei mittleren Säulen zeigen die Drucköle. Die einzelnen
- " Nietzel "

4/12/36
St.

Bestandteile sind durch verschiedene Schraffierung von einander unterschie-
den. Die zweite Säule zeigt als Hauptbestandteil Aethanol, daneben Acet-
aldehyd und Aceton, sehr wenig höhere C-Verbindungen. Die zeigt viele höhere
Kw., besonders Säuren und Alkohole, beide verestert und frei. An Säuren,
deren Reihe sich bis über C₁₀ hinaus bestimmen ließ, treten nur die gerad-
kettigen in bestimmbarer Menge auf. Sowohl bei diesen wie auch bei den
Alkoholen über C₁₁ sind verzweigte C-Ketten nicht festgestellt. Sekundäre
Alkohole wurden hier nicht festgestellt. Dafür wurde hier - und das scheint für
diesen Kontakt kennzeichnend - tert. Butylalkohol als Ester ^{gefunden}. Das
auch nur in diesem Öl in etwas größerer Menge gefundene Isobutylen
ist wohl aus dem Zerfall von Ester in freie Säure und Olefin entstanden.
Das in der vierten Säule dargestellte Öl ist wieder weniger mannigfaltig zu-
sammengesetzt. Es enthält keine freien Säuren, nur als Ester gebunden da-
gegen freie Alkohole, auch hier tritt nur die grade Kette bei beiden Verbin-
dungen auf. Sekundärer Alkohol ist in geringer Menge als Isopropylalkohol
nachzuweisen. Überwiegend treten hier die Olefine hervor. Auch hier

Beilage
§ 8-20

25.11.36 2.
Stirn

überwiegen über C_6 die gradkettigen. Bei C_5 tritt, kennzeichnend für dieses Öl, Isopentyläthylen vor den andern Isopentenen auf, während Trimethyläthylen nur wenig und Isobutylene nur in ganz geringen Mengen gefunden wird. Ein fünftes Wassergasdrucköl: das Isobutylöl von Leuna ist hier noch nicht aufgeführt, seine Untersuchung ist mit der zwischen Methanol und dem Isobutylalkohol liegenden Fraktion, dem Isobutylvorlauföl, begonnen. Aus den bisherigen Ergebnissen ersieht man, daß darin in den andern Ölen nicht vorhandene Verbindungen: Isobutyron - $-i-o-i-$ und Olefine, die neben einem quaternären C am benachbarten C eine // besitzen, in größerer Menge vorhanden sind. Vermutlich eines oder beide Diisobutylene. Als Grenzweite dieser Wassergasöle ist als einfachstes Drucköl das Methanol und, als drucklos gewonnenes, Öl ein sehr weitgehend gesättigtes Öl wiedergegeben, das im Ammonlabor analog dem Synthol von Fr. Fischer gewonnen wurde. Das technisch gewonnene Synthol unterscheidet sich von diesem wesentlich durch die viel höher siedenden Anteile, beim techn. Synthol siedet ein merklicher Anteil über 200° während dies fast ganz bis 100° übergeht.

Diese Übersicht über die Drucköle zeigt außer dem an zweiter Stelle stehenden Öl, das ganz überwiegend Methanol enthält, stets Gemische sehr verschiedenartiger Zusammensetzung. Der Wunsch vorwiegend Isobutylene, Tertiärbutylalkohol, oder Isobutylalkohol als Ausgangsstoff für Flugöl mit hoher Oktanzahl und unabhängiger Rohstoffgrundlage zu erhalten, ist auf diesem Wege, soweit

25. 11. 36

Stern.

benzin 30%) verhält es sich etwas ungünstiger. Ganz besonders überlegen ist dem Isopropyläther und dem „Isoktan“ in seiner Rohstoffbasis! Siehe Tafel II
Man geht von Aceton (Äthylalkohol, Essigsäure) aus. Man ist dadurch in der Wahl des Standorts seiner Herstellung weitgehend auch von Kohlelagern unabhängig, da Holz und Säurungsalkohol Ausgangsstoffe sein können.

Sein Zwischenprodukt, das Pinakon ist im Weltkrieg im Großen aus Ausgangsstoff für den Methylkautschuk hergestellt worden. Durch H_2O -Abspaltung bei Soguaart von Säure erhält man aus Pinakon Pinakolin. Beide werden z. Z. noch in Leerküfen in kleineren Mengen gewonnen. Wir wollen mit dem dort hergestellten Material die Prüfungsversuche mit größeren Mengen wiederholen.

Die zweite hier noch neu als Antiklopfmittel gefundene Verbindung, deren Bleimföndlichkeit aber gering ist: Methyltertiäramyläther kann Bedeutung gewinnen, wenn es sich darum handelt Amylen oder Amylalkohol, der anfällt, im Benzin zu verweilen.

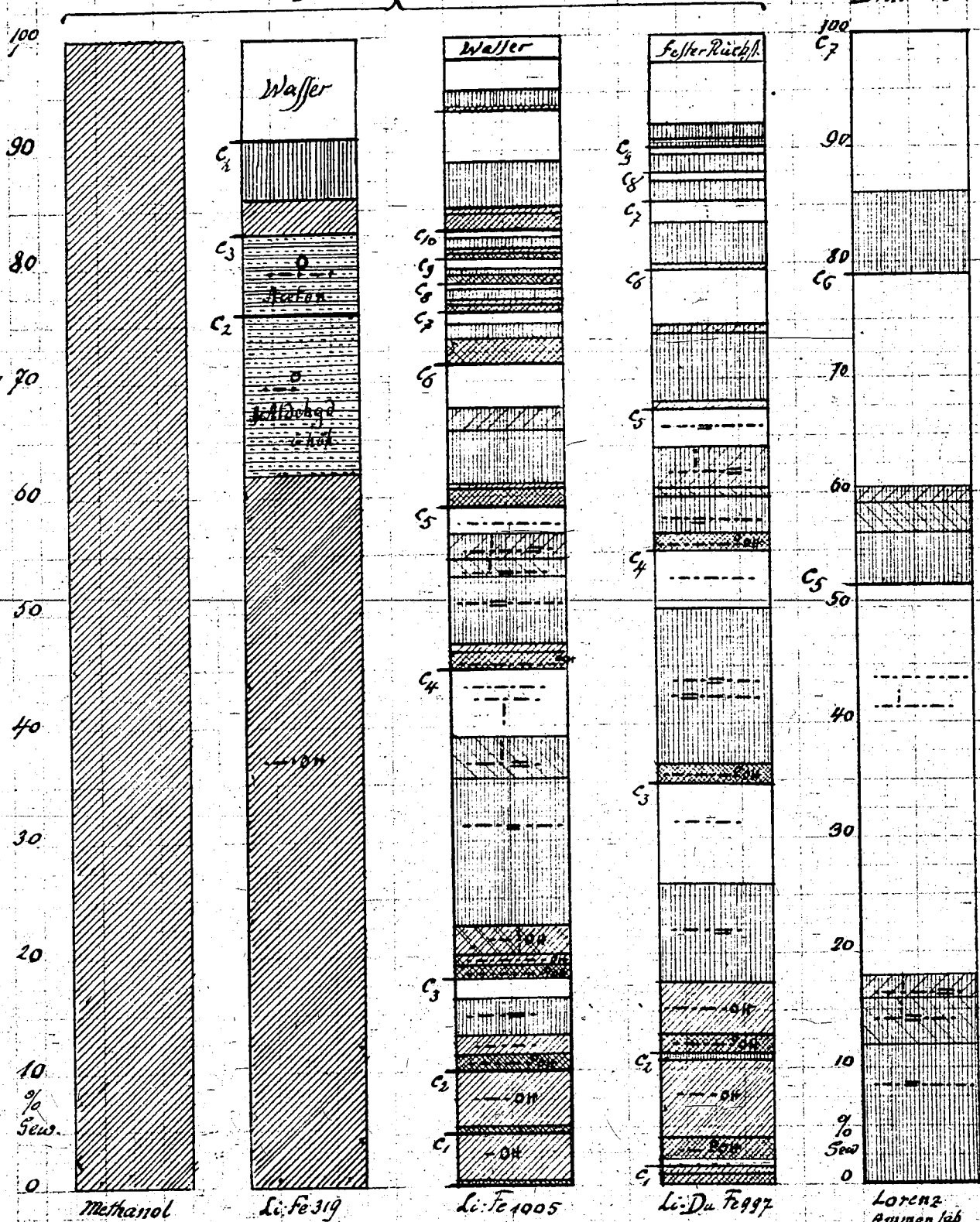
Stern

900000330

5

Wassergas-Drucköl

Wassergasöl Drucklos



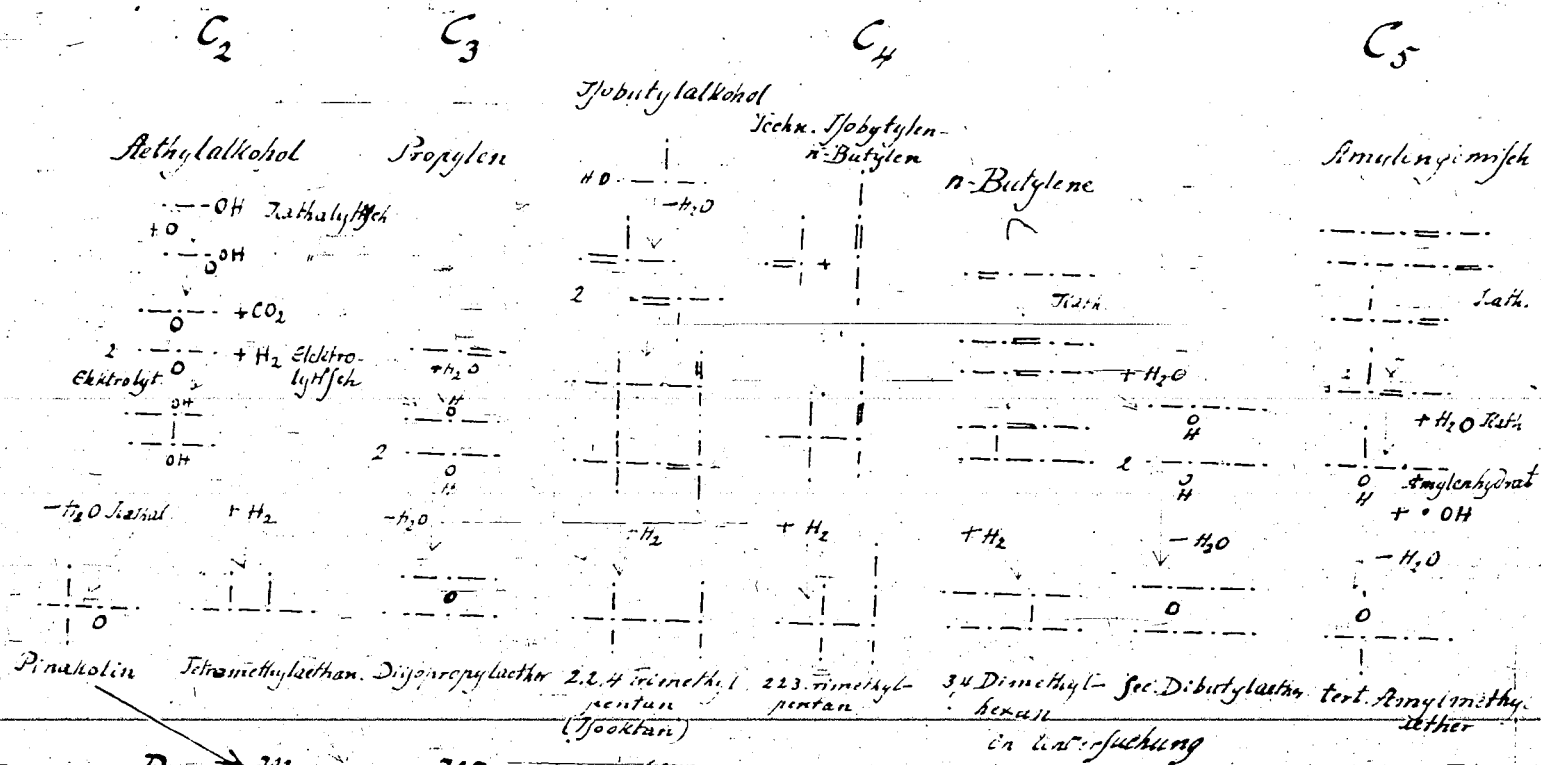
Zusammenstellung aller untersuchter Wassergasdrucköle

Zum Bericht v. 25.11.36

Stern

Vertraulich!

Konstitution und Oktanzahl
von KW u. Ohaltigen KW



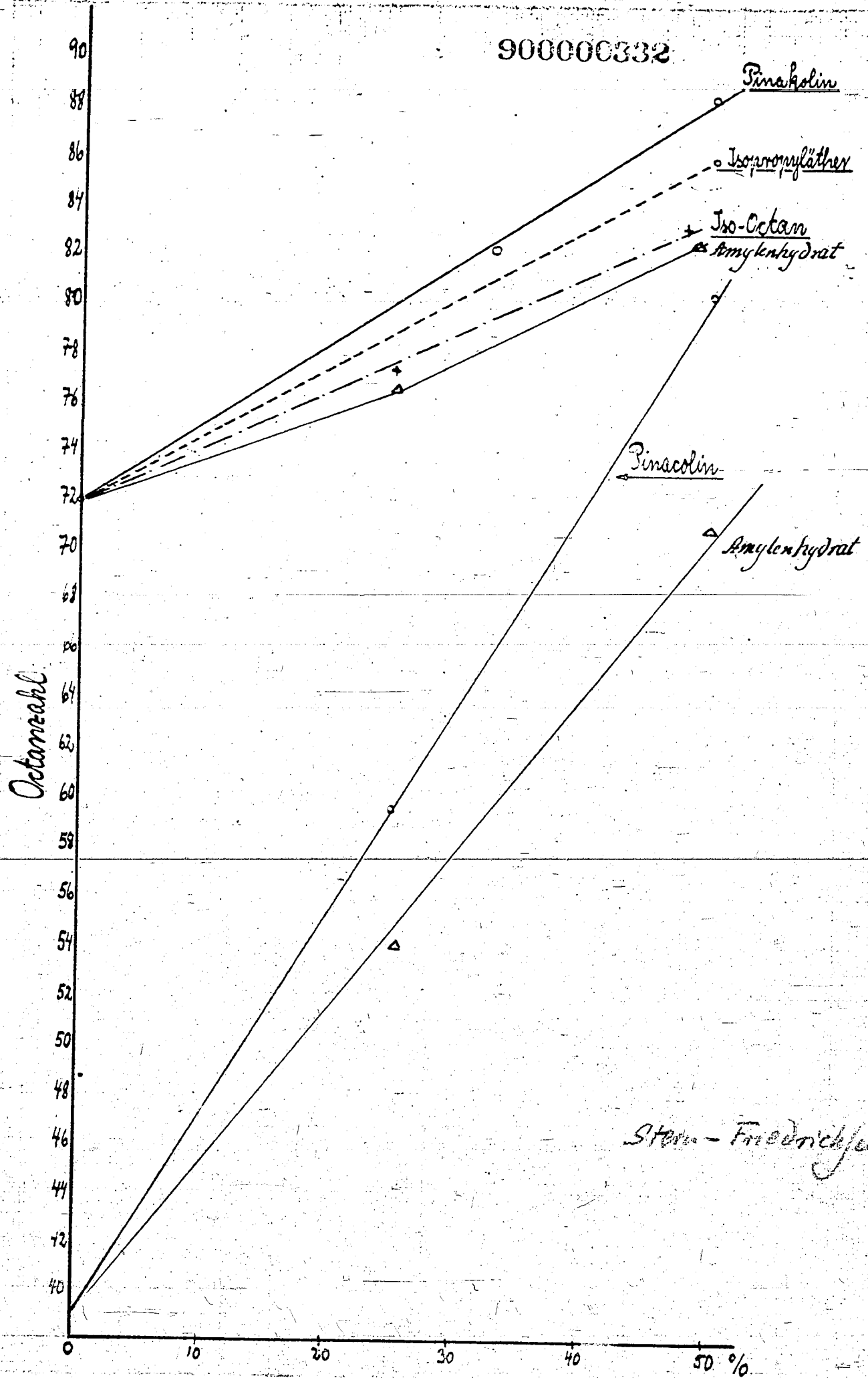
D ₂₀ → 793	715	691	691	77	812
Smp -52,5	-51,6	-72	-	4-79	-12
T _{sp} +105	+68	+100	-	+85	+102
Oktan. rein 111	97	100	105		103
30% Gemisch mit Stanso	4-65				zählf.
Oktan zahl 122	100	115	100	124	86/100
Pkwert 1) 33%	43%	+8%			48%
Volanzu. näherte d. H ₂ O bei 20: 80	+0,5	+0,42	0		
H ₂ O aufnahme bei 20°C	.170 2)	.090 3)	0	+0,02	
H ₂ O abgabe bei -30°	.111	.034	0	.075	
O-Bombent wie Stanso (Ca-fähig)	0			.025	

1) Oktanzahl 100 (Fugbenzin 72) wird erreicht bei 0 1% Bleitetraäthyl + % im Gemisch
2) 30% Gemisch. 3) 40% Gemisch

Oktan zahl im Gemisch	42	101	80	103	69
2,2,3,3 Tetramethylbutan	Dimethyl- butyl(äthyl)	Methyl- tetramethyl- methylester	2,2 Dimethyl- butan	2,4 Dimethyl- butan	Tjobutyron
					2,5 Dimethyl- hexan

900000332

7



Stam-Friedrichsen

Stanavo-Flugbenzin mit Zusätzen Motor-meth. Zusammenstellung
 unter Deleo-Meth. nach Ergebnissen des techn. Prüfstandes
 Stern.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Bilanz
Nr. 7
20
4/12/36
Jk.

Untersuchungsmethoden

Das Drucköl von 1005 wurde zuerst untersucht und hierüber schon im Bericht vom 3. 12. 35 ein Teil der Ergebnisse und die angewandten Methoden angegeben. Es enthält, sowohl freie Säuren und Alkohole als auch Ester. Die Säuren, Alkohole und Ester wurden zusammen verestert und dann von einander getrennt. Das Drucköl von 997 wurde erst feinfraktioniert. Die kleineren Zwischenfraktionen zu den Hauptfraktionen geschlagen, in diesen Fraktionen für sich jeweils die freien Alkohole durch Erhitzen mit einem kleinen Überschuß an Phthaläureanhydrid, entweder 6 h Kochen am Rückflußkühler oder bei etwa 120° im eingesehnmobrem Rohr, in die Estersäure übergeführt. Die bis 150° leicht übergehenden Fraktionen wurden durch Destillation von den Phthaläureestersäuren getrennt. Die höher siedenden Fraktionen wurden, um eine Zersetzung der entstandenen Estersäuren zu vermeiden; bei kleinen Mengen durch Diazomethan in die gemischten Ester der Phthaläure übergeführt, die sich unzerlegt destillieren und so auch bei hohen Fraktionen leicht durch Fraktionieren trennen lassen, bei größeren Mengen (mehr als 10g) durch Ca-Metall in die Ca-Salze der Phthaläureestersäure umgesetzt. Die Ca-Salze fallen hierbei fest aus und werden nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther mit Wasser zerlegt und die Alkohole für sich gewonnen. Die gemischten Methyl Ester werden mit NaOH zerlegt und die mit Methanol gemischten Alkohole gewonnen. Bei der Diazomethan-Methode läßt sich vorhandenes Methanol natürlich nicht bestimmen, wir haben daher im weiteren Verlauf der Untersuchung die Ca-Methode vorgezogen. Nach Abtrennung der freien Alkohole wurden die Ester, die nun noch im Öl vorhanden waren mit NaOH verseift und die Lauge mit Pentan vom Öl befreit. Die Lauge angesäuert und die Säuren ausgeäthert. Der Pentanteil

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

enthält nun neben Olefin und Paraffin die Sphärolkohole als freie Alkohole, diese werden wie vorher bestimmt. Nun wurden die erhaltenen Olefin- und Paraffinfraktionen, die von 100° aufwärts siedeten vereinigt und nochmals fraktioniert. In den nun erhaltenen Fraktionen wurden die Olefine durch Sättigen bei -80° mit HBr -gas und Siedlangsam erwärmen lassen in die Bromide übergeführt und durch Fraktionieren von den Paraffinen getrennt. Die Fraktionen unter 80° wurden nach der früher (20.1.35) beschriebenen V-Rohr Methode untersucht. Unsere Untersuchung mit dieser Methode; erst $4,5\text{ m } HBr$ und Waschen mit H_2O , dann $8\text{ m } HBr$, Abdampfen des Paraffins, Waschen mit H_2O und Bestimmen des zerfällbaren Br , haben ergeben, daß von den Heptenen an aufwärts die Br -Anlagerung mit $4,5\text{ m } HBr$ nicht mehr vollständig genug verläuft. Man muß gleich $8\text{ m } HBr$ oder gasförmige verwenden. Man findet daher die Isobutylengruppe und die Isopropyläthylengruppe zusammen. Die Umlagerung des Tertiärbutyläthylens und die Zersetzung des daraus entstehenden tert. Alkohols in Olefin und H_2O bei Zimmertemperatur bleiben bei den Oxylenen noch erhalten. Dies ist für die Auffindung des Diisobutylens in Fraktionen wichtig, von den Heptenen an aufwärts ist es, da die Siedepunkte der Bromide näher an die der Paraffine herandrücken, auch zweckmäßig zur Trennung eines Fraktionsaufsatzes zu verwenden.

Die Identifizierung: (vgl. den Bericht v. 3.12.35.)

Alkohole: die niederen bis C_5 Trennung nach den hierfür bekannten Methoden und Kennzeichnung durch die α -Naphthylisocyanate. Zur Feststellung des prim-n-Hexylalkohol benutzten wir den Vergleich der Raman-Spektren von synthetisch hergestellten

und dem mit Kontakt Fe 997 erhalten Produkt. Diese für kleine Mengen von Dr. Timm bei Dr. Hochheim auf Anregung von Dr. F. Winkler ausgearbeitete Methode ermöglichte es auch festzustellen, daß keine anderen insbesondere Johanylalkohole vorhanden waren.

Säuren: Die niederen bis C₈ durch Fraktionen der freien Säuren getrennt, als Ag-salze identifiziert und analysiert. Kein Hinweis auf Iso-säuren. Die höheren als Methyl ester (Diazomethan) fraktioniert und analysiert.

Olefine: Bis zu den Heptenen Trennung durch V-Rohranalyse und Elementaranalyse der erhaltenen Bromide. Die höheren: Trennung von Olefin und Paraffin mit HBr und Fraktionieren und Analyse der Bromide. Hier lassen sich die Bestimmungsmethoden voraussichtlich durch Raman-spektren aufnahmen noch weiter vervollständigen, wenn eine genügend große Anzahl synthetisch hergestellter Verbindungen in ihren Spektren bekannt sind. Bromide sind hierfür nicht ungeeignet, sie zerfallen im Licht und lassen dann durch ein kontinuierliches Spektrum die Raman-linsen aus. Acetate eignen sich besser für diesen Zweck.

900000337

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Beilage. 1a.

Wassergasdrucköl Li

Analyse der Säuren (freie und veresterte zusammen bestimmt) aus Öl über 100°C
I Als freie Säuren fraktioniert, als Fig-salz analysiert. = 38,5% - 225 + 9.0 = üb.

Säurefrakt.	% C	% Fig	
9	19.9	59.4	theor. C ₃ Propionsäure
-125	6.3	21.05	46% C ₄ berechnet aus C-gehalt
-144	9.8	21.31	46. "
-155	5.7	22.3	50. "
	24.6	56.0	theor. C ₄ Butteräure

II Als Methyl ester fraktioniert u. analysiert.

Esterfrakt.	% C	% O	Molgew.	
-84	.34	-	-	
-95	4.66	63.08	24.6	82 als C ₃ berechnet (noch ätherhaltig)
-104	.4	-	-	
(102)	-	58.8	31.3	102 theor. C ₄ Butteräure methyl ester
-120	1.39	59.46	30.38	100 20% C ₅
(127)	-	62.0	27.8	116 theor. C ₅ Valeriansäure-ester
-135	14.73	62.95	28.81	114 40% C ₆
-148	.67	-	-	
-156	2.83	64.49	24.69	125 95% "
(150)	-	64.6	24.6	130 theor. C ₆ Capronsäure-ester
-165	.62	-	-	
-170	.72	-	-	
-176	6.97	65.69	23.08	131 50% C ₇
-182	2.31	66.45	22.62	137 90% "
-185	.79	-	-	
(170)	-	66.7	22.2	144 theor. C ₇ Oenanthäure-ester
-195	4.08	67.69	21.3	145 60% C ₈
-200	.72	68.12	20.59	150 85% "
(190)	-	68.4	20.3	158 theor. C ₈ Caprylsäure-ester
-208	3.34	69.04	20.01	165 45% C ₉
10 mm 127	4.2	69.8	18.6	172 theor. C ₉ Palargonsäure-ester
" 130	2.0	70.45	18.15	165 60% C ₁₀
" 157	4.15	70.9	17.3	186 theor. C ₁₀ Caprinsäure-ester
" 175	1.8	72.23	15.68	186 30% C ₁₁
" 182	7.5	72.0	16.0	200 theor. C ₁₁ Undecylsäure-ester
" 187	1.8	72.8	14.95	214 theor. C ₁₂ Laurinsäure-ester
" 193	.6	73.4	14.65	212 30% C ₁₂
" 208	4.3	73.2	14.0	228 theor. C ₁₃ Tridecansäure-ester
2" 180	2.45	75.05	13.0	255 theor. C ₁₃ Pentadecansäure-ester
0.4 208	3.65	75.0	12.48	260 theor. C ₁₄
" 72	5.9	76.48	11.58	301
		77.73	10.29	330

Durchschlag

Versuche Li
28.10.36
Stem

III Als Säure abgetrennt als Ag-salz analysiert. (aus Öl über 200° = 9%)

Fraktion des Oles	Menge g	C %	Ag %		
20 mm 75-102	4.7	32.3	48.2	theor. C6	Capronsäure
		33.75	46.7	45% C7	
		35.4	45.4	theor. C7	Senanthsäure

IV Als Säure abgetrennt als solche analysiert

20 mm	Fraktion	Menge g	% C	% O	Molgew.	
02-107		1.96	61.07	27.8	-	70% C6
-115		2.1	61.48	28.08	112	85% "
-125		3.45	62.0	27.5	116	theor. C8 Hexadecansäure Capronsäure
-162		7.0	63.28	25.76	126	50% C7
		-	64.46	24.81	138	95% "
		-	64.6	24.6	130	theor. C7 Senanthsäure
-180		3.23	65.87	23.39	149	60% C8
-186		2.13	65.21	24.1	-	30% "
			66.7	22.2	144	theor. C8 Caprylsäure

V Als Säure abgetrennt als Methyl ester fraktioniert.

Esterfrakt.

14 mm -120	.8	66.7	24.1	144	theor. C7 Senanthsäure methyl ester
	-	66.65	21.97	-	1.0% C8
	-	68.4	20.3	158	theor. C8 Caprylsäure methyl ester
" -130	1.37	69.8	18.6	172	" C9 Pelargonsäure methyl ester
	-	70.33	17.97	-	ca 50%
	-	70.9	17.3	186	theor. C10 Caprinsäure methyl ester
" -147	.72	71.52	16.91	-	ca 50%
	-	72.0	16.0	200	theor. C11 Undecansäure methyl ester
	-	73.2	14	228	theor. C13 Tridecansäure methyl ester
" -155	.89	74.03	14.04	-	
	-	74.5	13.2	242	theor. C14 Myristinsäure
" -165	.35	75.0	12.48	256	" C15 Pentadecansäure
	-	75.32	12.73	-	
-180	.30	76.6	11.12	-	
	-	76.6	10.75	298	theor. C18 Stearinsäure
R	1.4				fest asphaltartig.

Versuche Li

28.10.36

Streu

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Beilage 2

Wasserdampfdrucköl Li

Zusammenstellung der Alkohole

I primäre

Fraktion der höheren Alkohole

% bez. auf Gesamtöl

2.76 Methanol

5.23 Ethanol

1.0 Propanol

.2 n-Butanol

.2 n-Amylalk.

.23 Alk. -200°/760

.30 " - 140/3

3.2 höhere

II sekundäre ?

III tertiäre

2.36 Tertiärbutylalkohol
als Ester

°C	g	g	% C	O %	
105-115	.01	.03	61.84	24.88	Propyl-Butyl-gemisch
138-142	.03	.02	62.88	23.63	
	-	-	65.0	21.6	C ₄ n-Butyl-
	-	-	70.8	15.6	C ₆ n-Hexyl-
-163	.01	.02	70.85	15.52	
	-	-	72.6	13.8	C ₇ n-Heptyl-
177-195	.08	.07	73.56	12.62	
	-	-	73.9	12.3	C ₈ n-Octyl-
	-	-	76.1	10.15	C ₁₀ n-Decyl-
190-200	.07	.06	76.25	10.06	
	-	-	77.0	9.35	C ₁₁ n-Undecyl-
	-	-	80.0	5.92	C ₁₂ n-Dodecyl-

I. II

I aus Fraktion über 200 bei 20mm 102-185 °C
II " " " " " 20 " 75-102 "

III Wasser in Alkoholen

3.88%

Versuche Li

28.10.36

Stern

Wassergasdrucköl Li.

Analyse der Sauerstofffreien K.W.

Fraktion	Anteil bez. auf Sef-öl	Esther %	Olefin %	Isolat. %	Isolat. %	Paraffin %
°C						
-20	20,6 { C ₃ C ₄	-	16,3 36,0	- 9,0	-	10,3 23,5
-25	10,0 { C ₄ C ₅	-	37 13	12,5 3,5	- 6,5	20,7 6,8
-30a	5,4 { C ₄ C ₅	-	5,5 16,0	14,5 4,5	- 10	-
-30b	3,6 C ₅	-	55	10	10	25
-36	2,3 } C ₅	-	150	15	10	25
-40	.07 }					
-48	.39 }					
-50	.6 } C ₆	20	45	-	10	25
-55	.87 }					
-57	.45 }					
-60	2,7 } C ₆	35	25	-	10	30
-62	1,3 }					
-66	.07 }					
-67	.11 }					
-68	1,8 }					
-70	.19 }					
-74	.35 }					
-78	.23 }					
-80	.26 }					
-84	3,62 } C ₆₊₇					
-85	.43 }	50	30	-	-	20
-86	.09 } einseh.					
-87	.03 } Atk. u. S.					
-89	.3 }					
-102	4,65 } C ₇					

Versuche Li
28.10.36
Stern

900000341

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Beilage 3b.

Wassergasdrucköl Li

Analyse der Sauerstofffreien K.W. Fraktion 100-200 °C = 38%

T-Frakt. °C	II Frakt. °C	Jac. %	Fraktionieren	mm	g	% C	% Br	Mol.	% Olefin	% Paraffin
100-160	-	5,32	nicht getrennt.	-	-	-	-	-	1,32	4
150-176	150-181	2,8	}	122,20	2,85	65,02	22,9	-	-	60% Bromid
-176	80,15			4,55	-	-	-	150	-	-
-181	96,7			10,30	54,8	35,2	-	-	30% C ₁₁	-
R	R			1,53	-	-	-	-	-	142
186-187	181-89	1,9	}	80,10	7,97	-	-	ca 13	-	30% Bromid
-186	104, "			5,49	55,16	35,3	-	-	50% C ₁₁	-
-187	110, "			2,55	55,6	34,8	-	-	75% C ₁₁	-
-189	124, "			-	56,1	34,1	156	-	theor. C ₁₂	-
R	R			1,02	-	-	-	-	-	-
202-204	189-208	2,82	}	90,10	5,52	-	-	168	-	-
-195	104, "			2,25	65,49	22,7	-	-	P. 66% Brd C ₁₂	-
-208	110, "			1,73	-	-	-	-	-	-
R	R			57,8	32,2	170	-	-	theor. C ₁₂	-
-	117, "			5,51	58,15	32,0	-	-	20% C ₁₃	-
-	125,5			4,52	58,76	31,0	-	-	60% "	-

Fraktion über 200 (225) = 9%

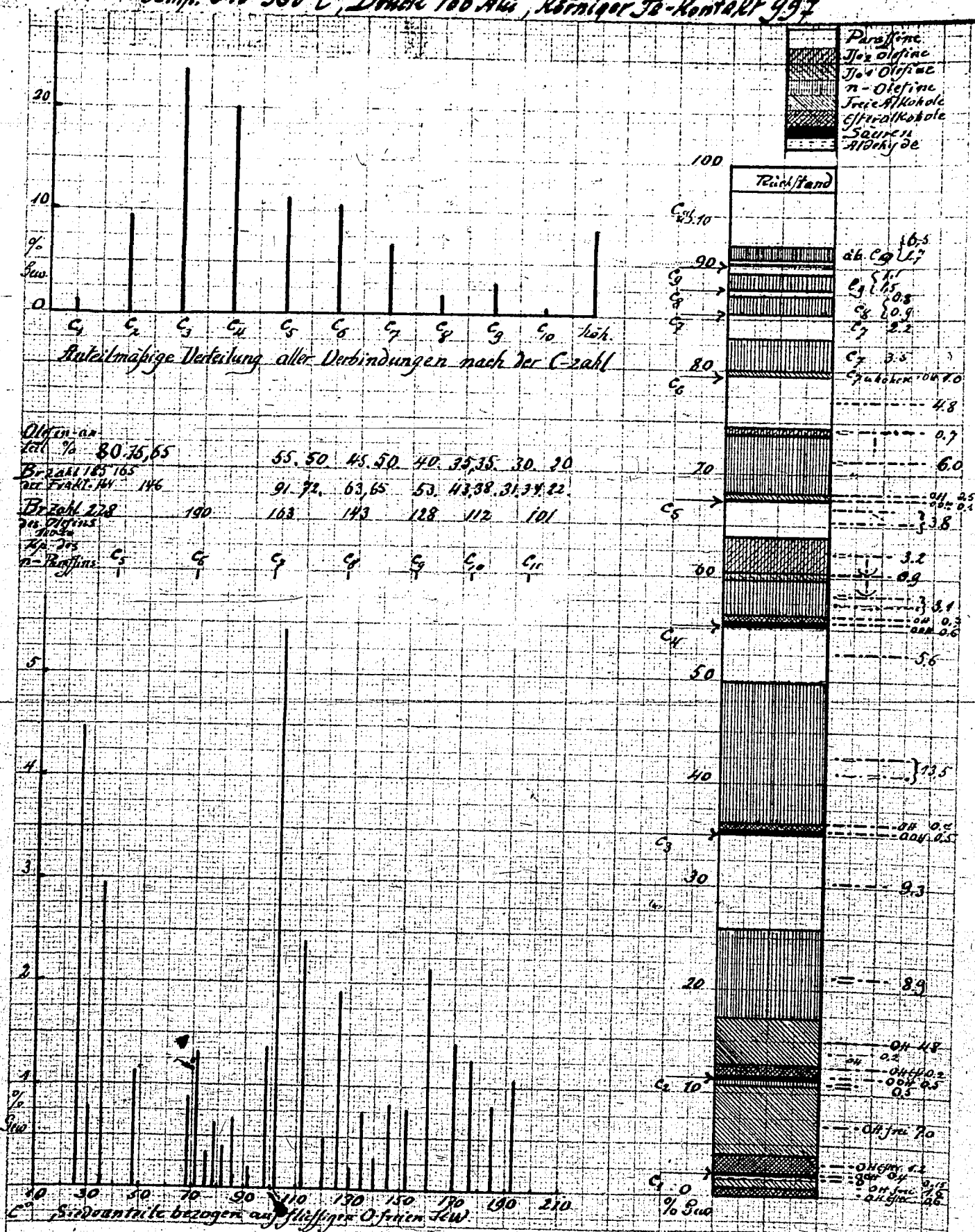
°C mm	g	Br-zahl	
-94,22	3,65	48	Ein Teil des mit HBr erhaltenen Bromids ist in HBr löslich.
-111, "	2,75	48	
-120, "	3,20	48	
-90,7	12,70	48	
-109,1	8,4	44	
-111,6	7,7	42	
-123,6	3,65	44	Das mit HBr erhaltene Brd ist in HBr löslich. 12%
-123,06	10,55	32	
-125, "	2,55	30	
-145, "	21,1	23	
-190, "	1,7	7	ca 50% Olefin 50% Paraffin.
R	37,3	-	6% Säure 10,6% Paraffin 5,7% Asphalt 4% Unlösliches

28.10.36

Stern

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Übersicht der Zusammensetzung von Wassergasdrucköl D
Temp. 340-360°C, Druck 100 Atm, körniger Fe-Kontakt 997



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.
Wassergasdrucköl, flüssig-Dampf-Katalyse, körniger Fe-Kontakt No. 997
Versuchs I-1-Du
19. Okt. 36 Stern

900000314

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl D

Beilage 2a

Analyse der Sauerstofffreien KW
Fraktionen 60-160

No	Z. mm.	Menge, g.	Elementaranalyse		Anteil	Schmelz	
		Fraktion	% C	% H	%	pt. Brd	
Fr. 65-98							
1	82	185	22	78.45	6.56	87 P	20 Hexan mit Hexen 13%
2	"	100	32.6	48.71	42.88	87 Ol.	16 57% n-Hexen 30% Hexen
			43.5	48.4	theor. n-Hexen Kp. 69		
3	"	80	54.05	45.12	47.00	55% C ₆	9 55% n-Hexen 45% Hepten etwas
			49.0	44.7	theor. n-Hepten Kp. 98		
4	"	56	21.58	47.68	43.88	75% C ₇	12 75% n-Hepten 25% Octen etwas Isoolefin
5	R		14.4	-	-		
Fr. 98-102							
1	60	200	12.38	-	-		
2	72	"	29.05	83.63	.32	99%	- 99% Heptan
3	82	"	1.20	-	-		
4	"	90	2.75	-	-		
5	"	55	3.15	-	-		
6	65	11	62.00	47.37	44.13	99%	16.5 99% Hepten(n) mit Isohepten
7	75	11	31.35	47.03	44.53	100	6.7 fast reines n-Hepten
8	R		10.55	-	-		
Fr. 102-118							
1	80	145	9.55	80.56	4.73	90%	19. Heptan-Octan. Iso-haltig
2	"	125	2.55	-	-		
3	"	24	2.88	-	-		
4	"	17	8.88	49.5	41.63		6.9 n-Octen etwas Iso-haltig
			49.8	41.5	theor. n-Octen Kp. 125		
5	"	15	9.38	50.98	40.92	50%	11.5 Octen 50% Nonen
Fr. 118-158 I Br-zahl 65-66							
1	"	160	2.15	-	46.3		16. Nonan
2	"	120	13.05	82.3	2.62	95%	
3	"	70	2.55	-	47		57
4	"	15	2.0	-	6.1		41.
			52.2	38.6	theor. Nonan Kp. 151 or-Nonan		
5	91	10	26.58	52.18	38.54	100	3.6 n-Nonen
6	R		2.2	-	-		
Fr. 118-158 II Br-zahl 56-50							
1	80	45	18.1	83.84	.88	98%	Nonan-Decan
2	"	15	2.45	-	-		
3	92	15	.60	-	-		
4	80	10	6.8	52.7	38.1	75%	8.6
5	87	"	13.7	53.4	37.22	60%	2.4 n-Decen
6	R		.45	-	-		
			54.2	36.2	theor. Decen Kp. 173 n-Decan		

Versuche Li-Du
19. Okt 1936
Sturm

Durchschlag

Wassergasdrucköl D

Beilage 23

Analyse der Sauerstofffreien Kld

Fraktion 160 - 250.

No.	°C.	mm	Menge g	Elementaranalyse		Mol-gew							
				% C	% Br	(Benzol)							
Fraktion (über 158) - 160													
1	56	15	5.95	-	-	127	Paraffin: Nonan?						
2	80	"	1.25	-	-								
3	95	"	6.48	59.6	29.68	182							
Fraktion - 170													
1	55	15	3.55	-	-	127							
2	65	"	6.55	-	-	132							
3	"	2	9	-	-								
4	80	"	8.20	55.78	34.41	195	80% Undecen mit Decen verunr. ??						
<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td>54.2</td> <td>36.2</td> <td>thier. Decen Kp. 173 Decan Cn</td> </tr> <tr> <td>55.1</td> <td>34.1</td> <td>Undecen " 195 Undecan Cn</td> </tr> </table>								54.2	36.2	thier. Decen Kp. 173 Decan Cn	55.1	34.1	Undecen " 195 Undecan Cn
54.2	36.2	thier. Decen Kp. 173 Decan Cn											
55.1	34.1	Undecen " 195 Undecan Cn											
Fraktion - 177													
1	65	25	1.7	-	-								
2	70	15	7.88	-	-	137	Paraffin						
3	80	15	6.5	60.11	29.92	194	Olefin mit Paraffin verunreinigt						
Fraktion - 186													
1	70	15	3.55	-	-	142	Paraffin						
2	80	"	1.05	-	-								
3	"	1	4.25	63.64	25.26	187	Olefin mit Paraffin verunreinigt						
Rückstand													
1	"	15	4.75	-	-	150	} vorwiegend Paraffin						
2	"	6	4.75	81.3	4.53	159							
3	90	5	4.73	60.69	28.70	208		Olefin und Paraffin.					
Fraktion über 205													
1-8	88	22	4.2	enthält nur sehr wenig Olefin = 1% Br									
			-138										
9-11	142	"	4.5	" ca 20% Olefin = 6% Br									
			-150										
12	üb. 150	"	18	wenig Bod, z.T. festes Paraffin.									

Die Analysen über 158° stimmen mit dem Kp der betreffenden Fraktion und den Molgew. schlecht überein, die Analysen ergeben infolge mangelhafter Färbung der Bromide von den Paraffinen zu hohe Czahlen. Hier kann man den Olefingehalt nur noch schätzen. Auffällig ist das Wiederauftreten von Olefin über 205° in einer Fraktion während vor- und nachher die Paraffine ständig zunehmen.

Versuche Li-Du

19. Okt. 36

Hern

Durchschlag

900000346

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Herrn Dir. Krauch

Durchgesehen:

Dir. Müller-Conrad
Dr. F. Winckler
Ammonlabor.
Dr. Duffschmitt

Untersuchung von Wassergasdrucköl
Nachtrag z. Ber. v. 25. 11. 36

M Oppau 30. 7. 37
Op. 200

Vertraulich.

JH

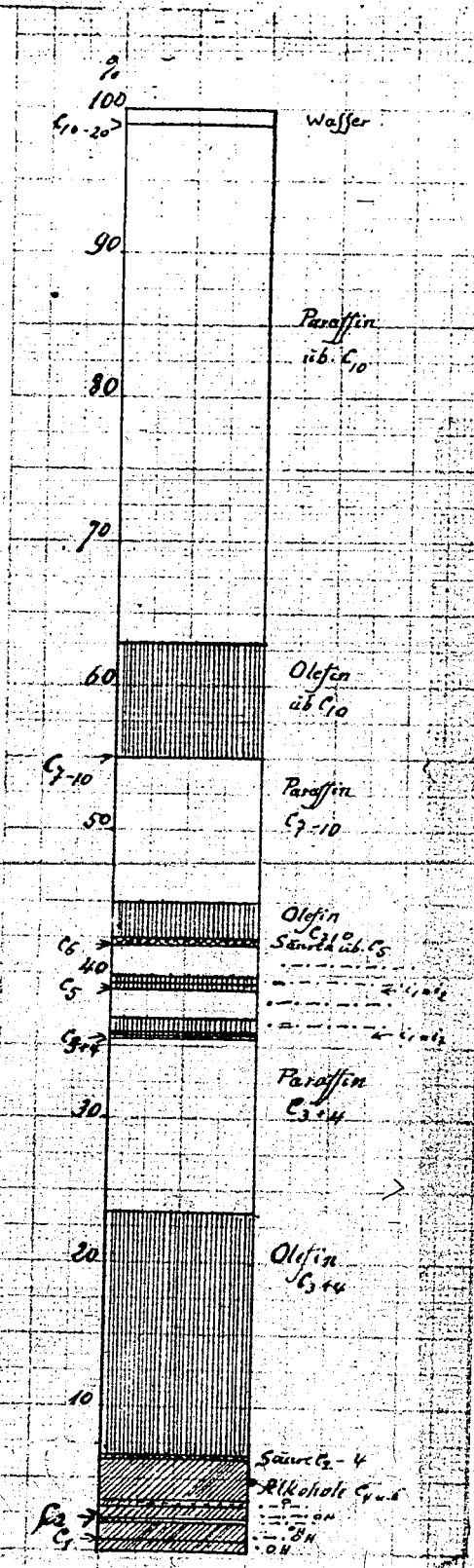


Tabelle:

C. Zahl	Säure	Alkoh. prim.	Alkoh. sec.	Aktion	Olefin			Paraffin	Wasser
					1	2	3		
1		7							2.0
2		1.4							
3	0.3	8	4	5	} 17	} 11.4			
4									
5		} 2.9			0.7	37.10	2.02		
6	0.5					0.6	34.26	2.2	
7-10						2.5	10.2		
ü. 10						8.2	25.6		

Anteil in Gew. %

Nebenstehende Zusammenstellung zeigt in gleicher Weise wie im Bericht v. 25. 11. 37 die Zusammensetzung eines Wassergasdrucköles aus größern Versuchen von Dr. Linckh Duffschmitt mit Fe-Kontakt 997 und Ölkreislauf. S. 2 zeigt die Feinfraktionierung des zwischen 20 - 150° siedenden Anteils. S. 3 stellt diesen Versuch den früheren gegenüber:

Es tritt durch den Ölkreislauf eine starke Verschiebung von den aus C₄-C₁₀ bestehenden Anteilen zu höher polymeren auf: Anteil ü. C₁₀ steigt 0.8% auf 53% gleichzeitig fällt der Anteil der O-haltigen Verbindungen zu Gunsten des Anteils der Paraffine.

Stern

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rh.

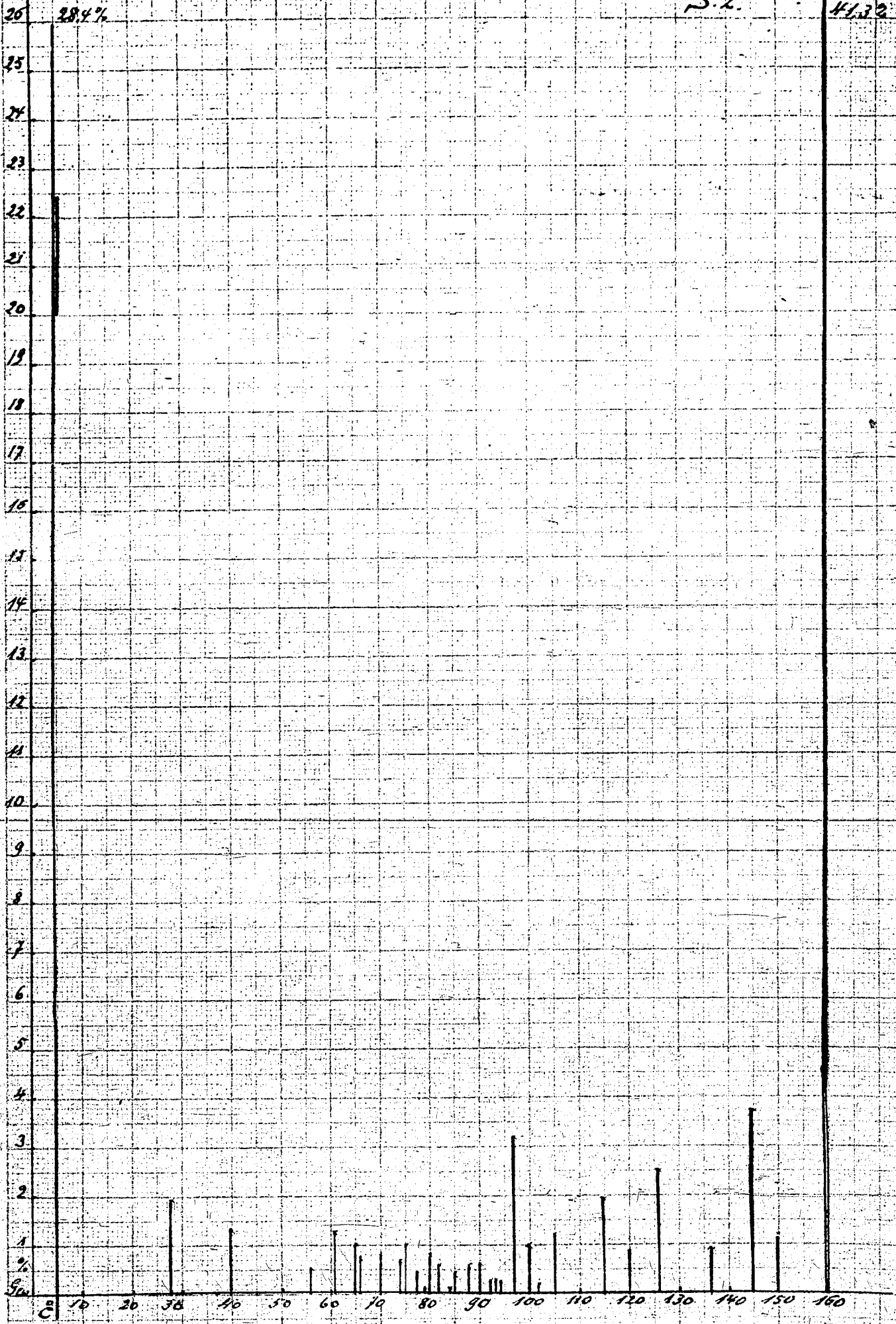
Zusammensetzung des Wassergasdrucköls Bericht 30. 6. 37
Li-Du 997 Ölkreislauf Stern

900000347

S. 2.

41.32

28.4%



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

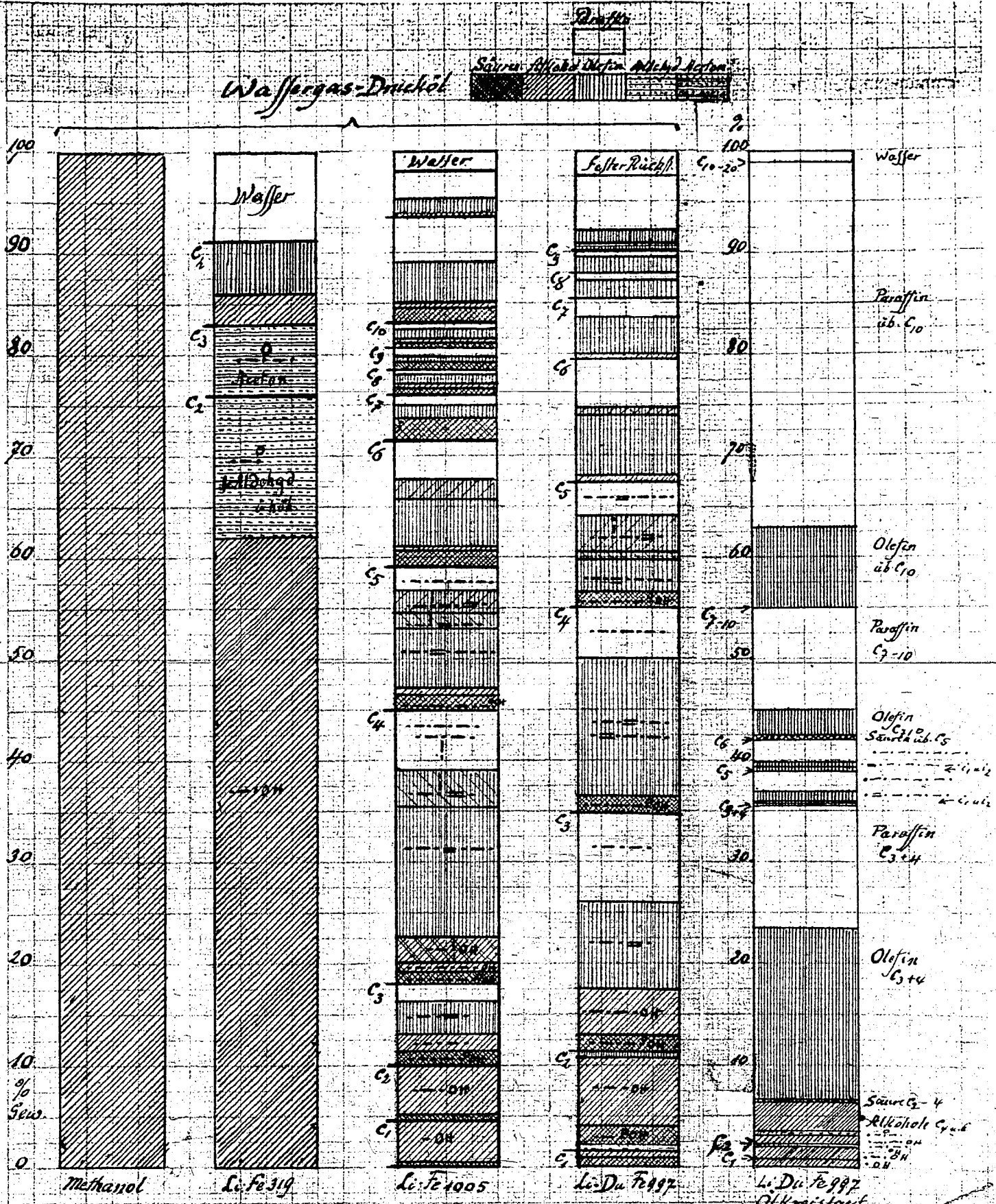
Feinfraktionierung der v. 10-150° siedenden Öl- Bericht
 und Alkoholanteile des Wassergasdrucköl
 Li-Du Fe 997 Ölkreislauf

Stern.

900000318

Zusammenstellung aller Wassergasdrucköle

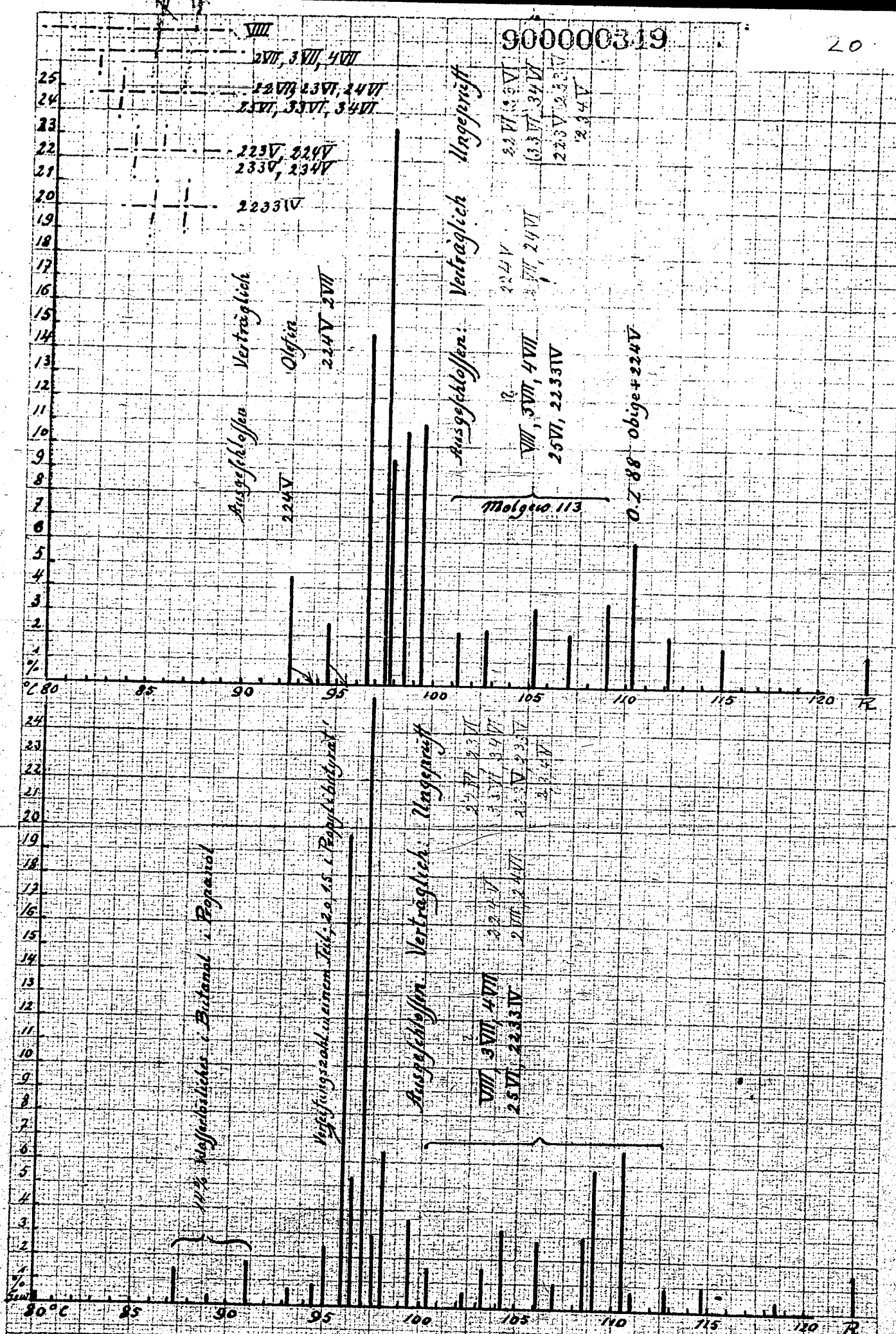
Nachtr. z. Ber. 25. 11. 36 Stern



I. G. F. A. ...
L. W. G. ...

Zusammenstellung aller unterfuchter
Wassergasdrucköle.

Farbenindustriek...
L. W. G. ...

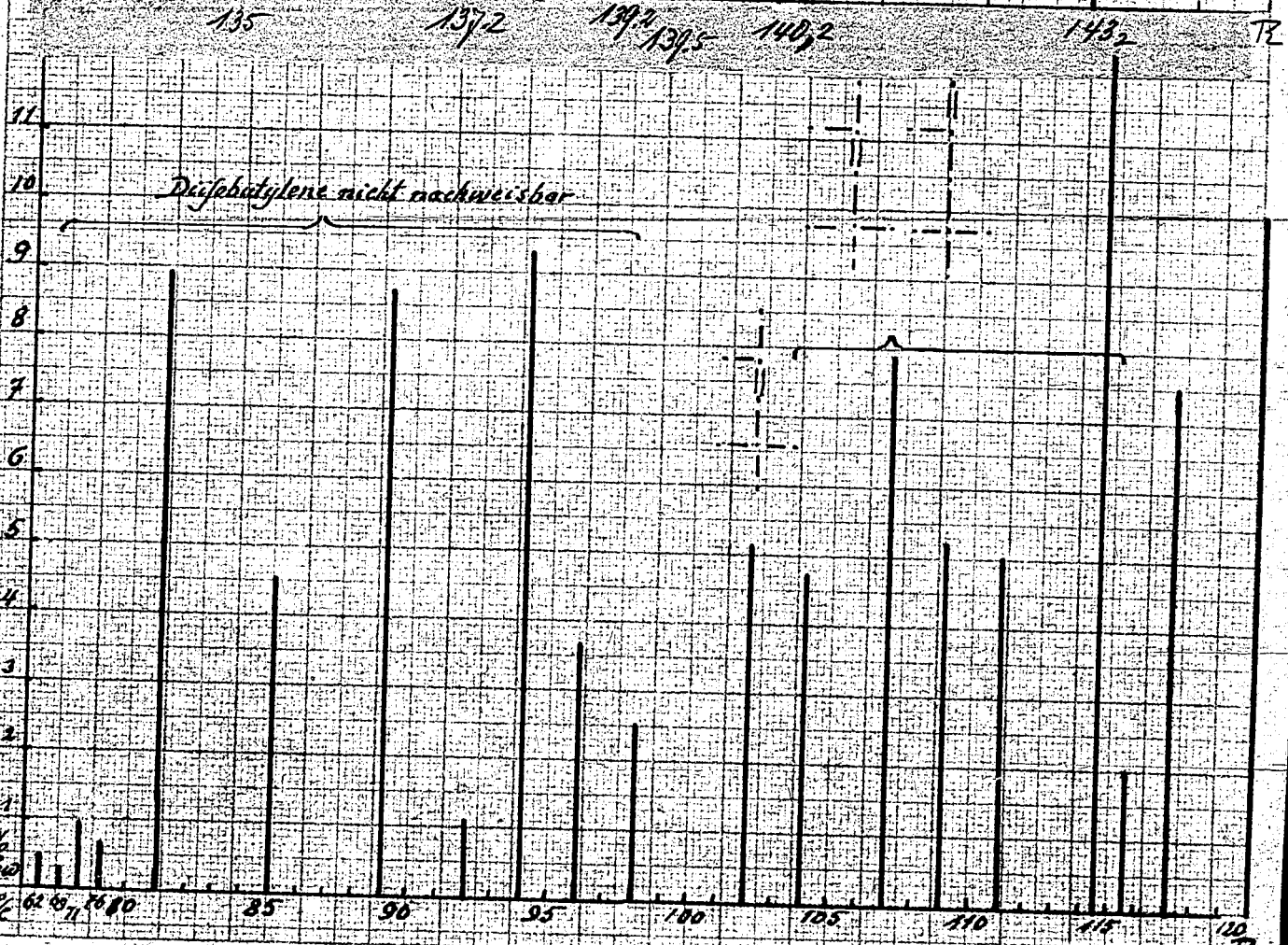
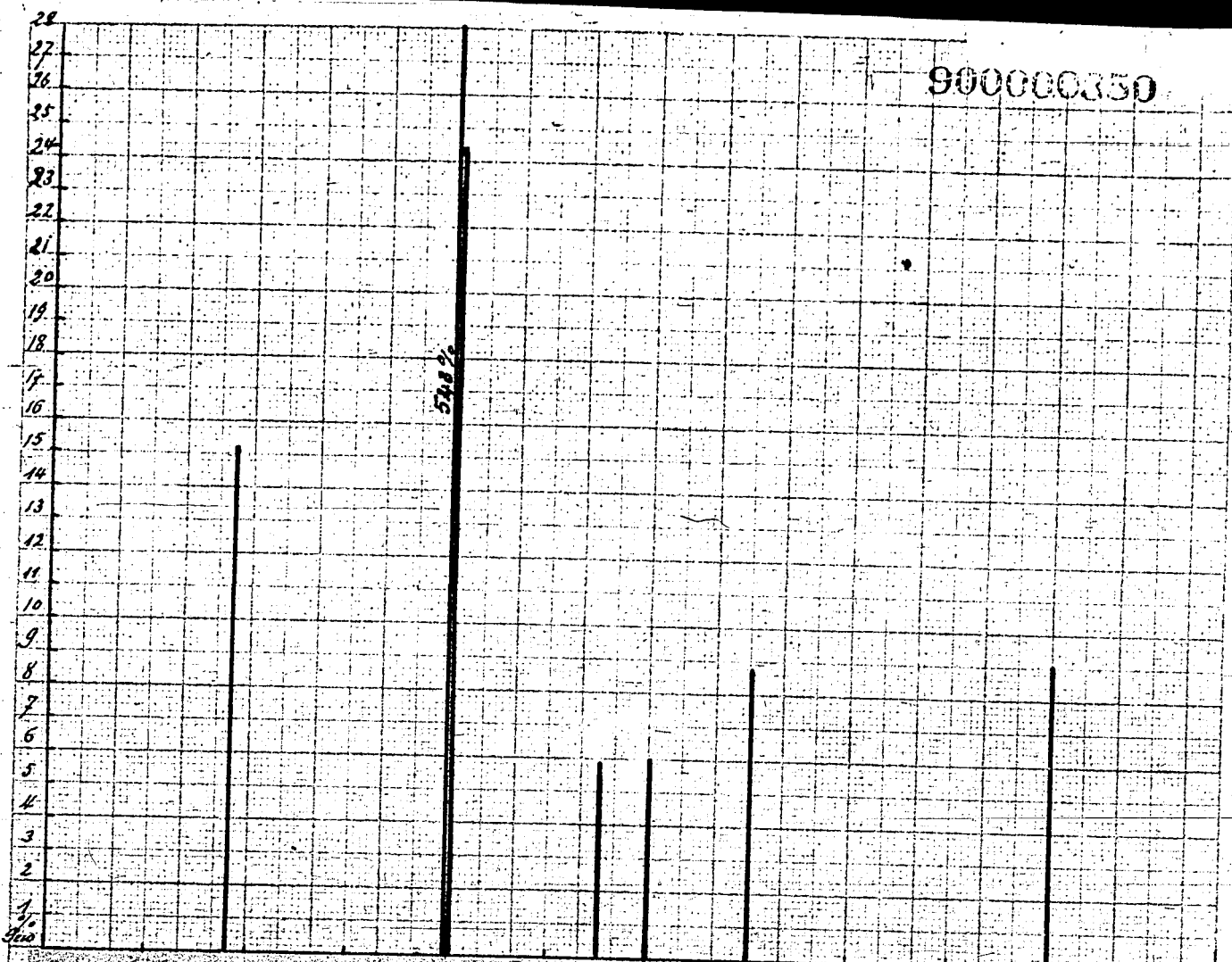


900000319

20

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.
 Oben: ET 100 Probe. 3.3.37. Op. 105. C 02 98
 Unten: " " " 18.1.37 " " S " 955
 Siedeanzeige i. Sow. %
 Zu Bericht Stern
 Timm-Friedrichsen

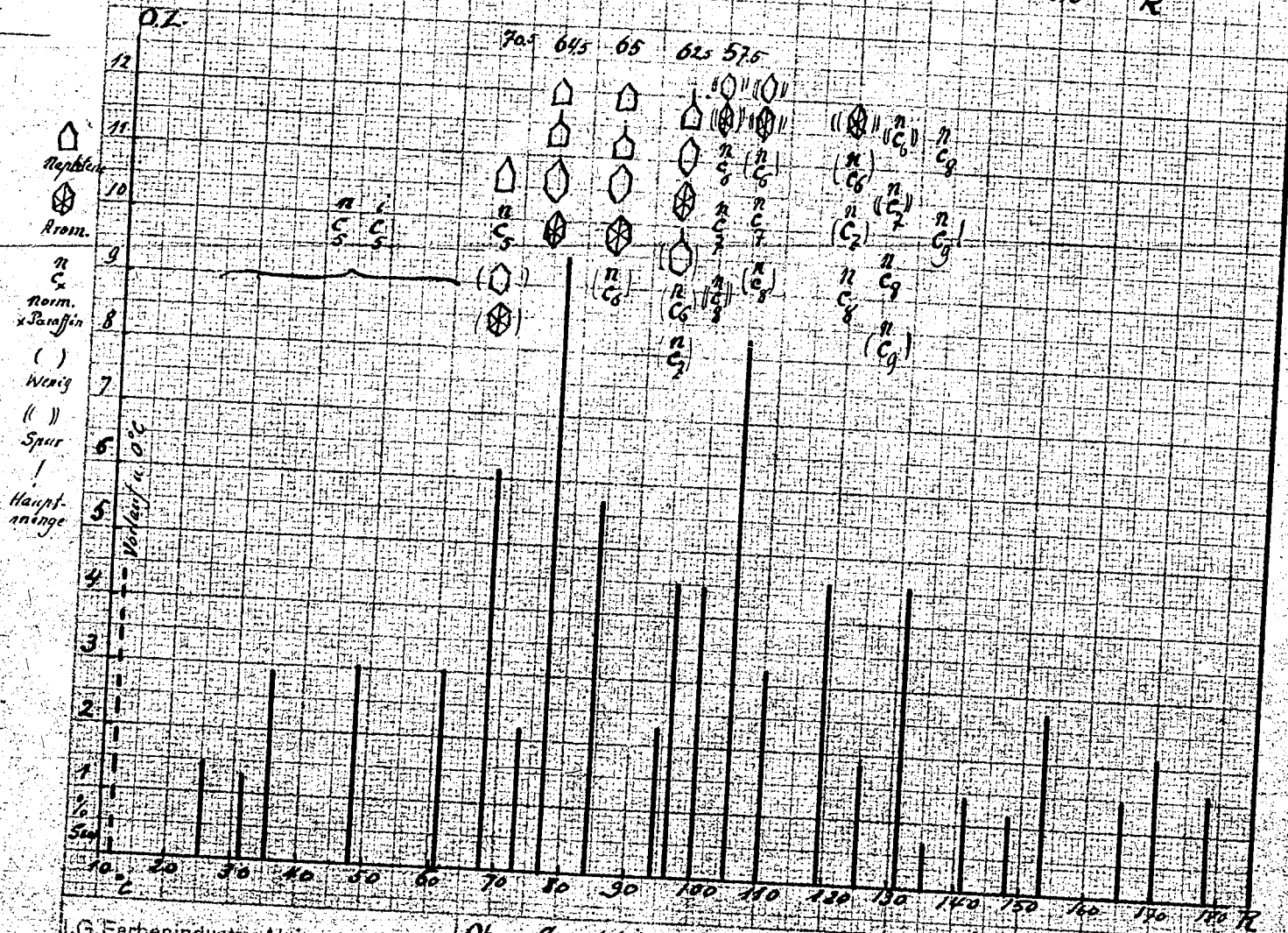
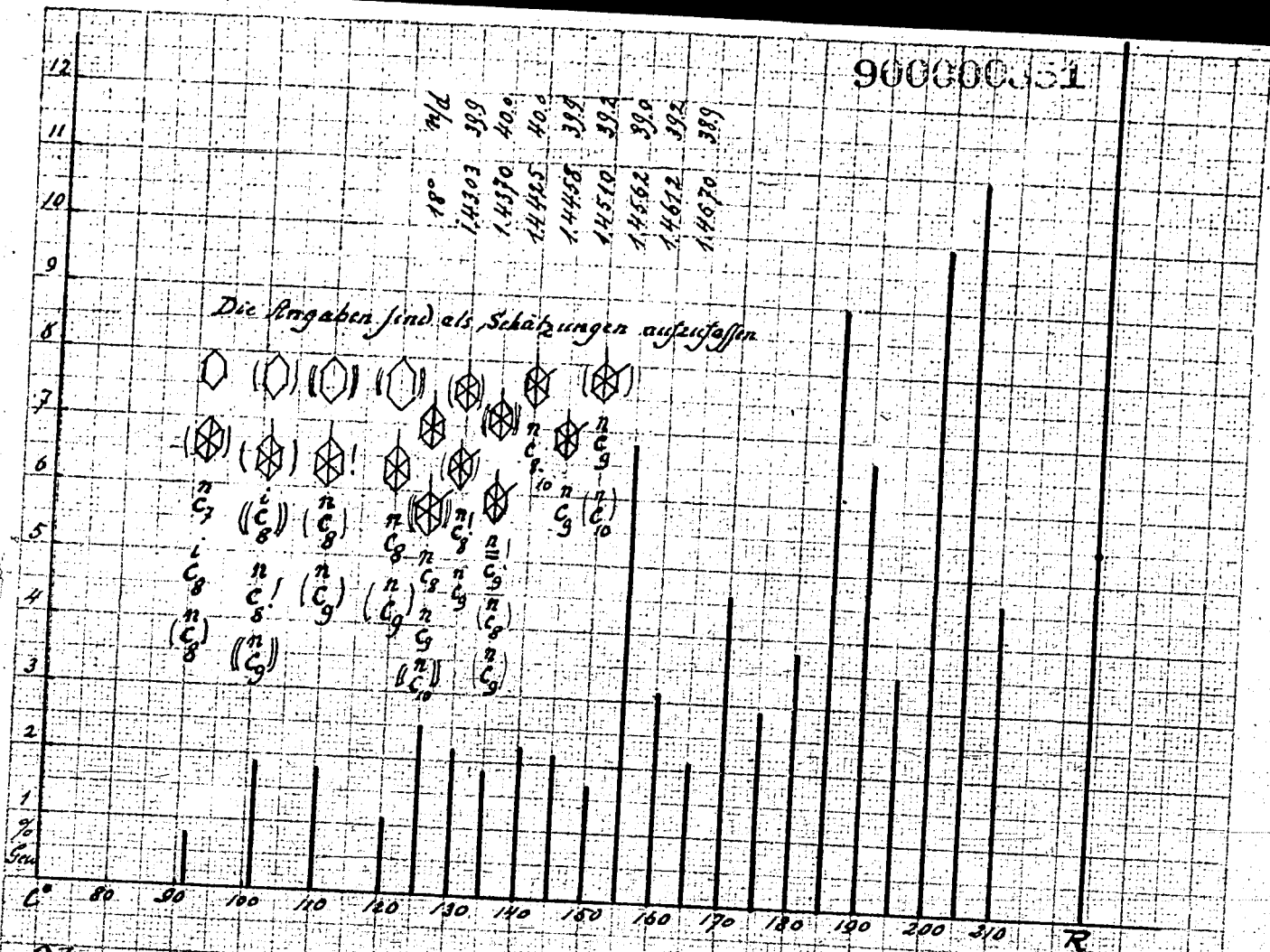
900000350



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

oben: o-m-p-Xylolgemisch 1:1:1 3x stufenförmig mit Siedeanzeige in % Sied
unten: Diisobutylöl-Vorlauf (ketonfrei) Zu Bericht Stern
Jimm., Friedrichsen

90000051



⬆️ Neben-
 Arom.
 n
 C
 Norm.
 x Paraffin
 ()
 Wenig
 ()
 Spur
 !
 Haupt-
 anlage

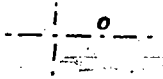

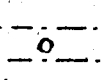
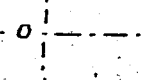
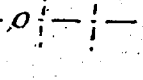
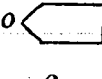

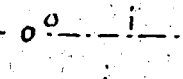
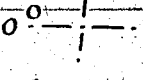
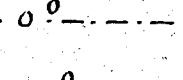
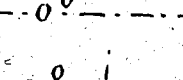



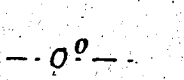
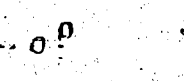

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Oben: Sumpfschwefel-Schwerbenzol-Staßkohlenhydrierg.
Pils. 28.2.35.14.35
Unten: Polymer-Benzolhyd. Häuber Pils. 1400/36

Siedearzteil in % Sd.
zu Bericht: Stern
Timm-Friedrichsen

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Um OZ 100 bei 0.08% Pb. in Staravo-Flugbenzin zu erreichen
sind im Gemisch nötig %:

Ketone: 1. Pinakolin		! 33% 0.1 Pb statt 0.08
2. Cyclopentanon		53.
Aether: 3. Diisopropyläther		43.
4. Amylenhydrat-methyläther		50.
5. 1.1.1.2. Penta-methyläthyläther		80.
6. Cyclopentanol-methyläther		bei 53% erst OZ 78
7. tert. Butylcarbinol-methyläther		ohne Pb OZ 40 im Gemisch
Aether u. 100 ccm Pinakolin Keton gem. 15. Amylenhydrat-methyläther		! 43,5% enthält dabei 37% Pinakolin
Ester 8. i. Valeriansf. Methyl		70% Ester sind wegen starker
9. Trimethyläthyläther		53. Versuchs ungeeignet!
10. n. Buttersf.		! 30 "
11. " Aethyl		61.
12. i. Buttersf. Methyl		53.
13. " i. Propyl		60.
14. Propionsf. n. Propyl		60.
15. Essigsf. i. Propyl		60.
16. " n. Butyl		77.5.
17. Ameisensf. i. Butyl		53.

Dr. Steinheil
Dr. Grafhof
Butylfabrik Oppau

900000353

Oppau, den 29. November 1943.

Endkreislaufschaltung für die Methanolsynthese unter
Ausnutzung der KW-Synthesogasanlage.

Die Erzeugung von Methanol aus dem Entspannungsgas der Butylfabrik ist von Dr. Bossert durch Kleinversuche geprüft worden, ¹⁾ die eine möglichst vollständige Ausnutzung des Butylentspannungsgases zum Zwecke hatten. - Die Auswertung der im Kleinversuch (Kilofen) gewonnenen Erkenntnisse im technischen Maßstab unterblieb damals.

Der Plan wurde in veränderter Form d.h. unter Beibehaltung der normalen Kreislaufentspannung in die K.W.-Synthesogasanlage mit einem in der Zeit vom 3. - 9.11.43 durchgeführten Großversuch noch wieder aufgegriffen, weil er beachtliche Vorteile für die Butylsynthese versprach.

Butyl- und Methanolkreislauf in Op.37 wurden dazu druckseitig verbunden, die Entspannung aus dem Butylkreislauf und die Methanolfrischgasleitung geschlossen. (Anl.1). Das Frischgas für Butyl- und Methanolsynthese trat gemeinsam in den Butylkreislauf ein. In die KW-Synthesogasanlage wurden zunächst 7000 m³/Std. aus dem Methanolkreislauf entspannt, entsprechend einer Entspannung von 6000 m³/Std. aus dem Butyl- und 1000 m³/Std. aus dem Methanolkreislauf vor der Umstellung. Da sich hierbei der CO-Gehalt des Methanolkreislaufs zu hoch, auf etwa 22% einstellte, wurde die Entspannung auf 3000 m³/Std. zurückgenommen und 4000 m³/Std. zusätzlich aus dem Butylkreislauf in Op.633 entspannt, wodurch die Leistung des 1200er-Ofens ebenfalls gesteigert wurde. Dies ist leistungs- und bedienungsmäßig günstiger als eine zusätzliche Entspannung aus dem Butylkreislauf in Op.37, wie sie teilweise während der Versuche vorgenommen wurde, denn man erhält die größte Gesamtleistung, wenn das Verhältnis Entspannung/Produktion in beiden Butylkreisläufen etwa gleich groß ist. Da bei Endkreislaufschaltung aus dem Butylkreislauf Op.37 etwa 11 000 m³/Std. für die Methanolsynthese entnommen wird, ist es in den meisten Fällen am günstigsten, Op.633 möglichst viel Entspannung zukommen zu lassen.

Die neue Fahrweise bietet Vorteile in Bezug auf die chemischen Reaktionsvorgänge, die Leistungsfähigkeit der Butylfabrik und die Betriebsführung.

A. Günstige Ergänzung der Reaktionen in beiden Kreisläufen.

- 1.) Im Butylkreislauf wird der H₂- und CO-Teildruck erhöht (Anl.2), damit auch die Rohölmenge.
- 2.) Der CO₂-Gehalt im Butylkreislauf wird gesenkt. Damit wird die Wassergasreaktion und dadurch wiederum die Entfernung von Reaktionswasser aus dem Kreislauf verstärkt, die Bildung höherer Alkohole begünstigt.

¹⁾ Bericht Dr. Bossert I. Teil vom 6.10.39
II. " 1942.

- 3.) Im Methanofen wird, wie schon bekannt war, ein Teil des CO_2 unter Umkehrung der Wassergasreaktion in CO und H_2O umgesetzt. (Diese Betrachtungsweise ist sicher richtiger als die summarische Annahme einer Methanolbildung aus CO_2 und 3H_2 .) Man schiebt also bei der Endkreislaufschaltung unter für beide Kreisläufe günstiger, gegenläufiger Ausnützung der Wassergasreaktion das Reaktionswasser aus dem Butyl- in den Methanolkreislauf, wo es ohne merklichen Nachteil für die Synthese ist und mit dem Rohmethanol abgeschieden wird.
- 4.) Die Methanolbildung im Methanolkreislauf, vermutlich nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$,¹⁾ wird durch den erhöhten Wassergehalt zurückgedrängt. Bei der großen Entspannung und der raschen Durchströmung durch den Ofen ist sie so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenze der Analysen liegt.
- 5.) Aus diesen Gründen wird im Gegensatz zu den Kleinversuchen der CO - und H_2 -Teildruck im Methanolkreislauf nicht gesenkt gegenüber der Fahrweise mit getrennten Kreisläufen. Die Rohmethanolerzeugung nahm sogar bei den Versuchen etwas zu, was jedoch durch den erhöhten Wassergehalt ungefähr ausgeglichen werden dürfte.

B. Leistungssteigerung der Butylfabrik.

Das schematische, auf den Versuchsergebnissen aufgebaute Beispiel der Anl. 2 gibt eine übersichtliche Darstellung der Möglichkeiten, die die neue Fahrweise bietet. Dabei sind mittlere spezifische Gewichte eingesetzt (Frischgas 0,45; Butyl-entspannung 0,50 bei 6000, 0,48 bei 10 700, 0,52 bei 3500 $\text{m}^3/\text{Std.}$ Entspannung; Methanolentspannung 0,45; Abgas aus Rohöl und Rohmethanol 1,25, 55 m^3 aus 1 m^3 Produkt.) Die Zunahme der Rohölherzeugung bei Steigerung der Entspannung auf das 1,7 fache ist zu 10% angenommen. Dies ist vom jeweiligen Betriebszustand der Ofen abhängig. Die C_4 -Erzeugung dürfte im allgemeinen um mehr als 10% ansteigen. Die Leistung des Methanofens wird als unverändert betrachtet.

Fall a: stellt ein Beispiel für den bisherigen Zustand dar. Die Endkreislaufschaltung kann nach 2 Richtungen ausgewertet werden:

Fall b: Ist die Butylfabrik an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit und steht genügend Frischgas oder Einspritzmethanol zur Verfügung, so erreicht man bei gleicher Gesamtentspannung und bei einer Zunahme des Frischgasverbrauches um etwa 11% eine Erhöhung der gesamten Rohölherzeugung um etwa 10%. Die Entspannung in Op. 633 wird dabei von 6000 auf 10 000 $\text{m}^3/\text{Std.}$ erhöht.

Fall c: Bei Gasmangel läßt sich ohne Verminderung der Gesamterzeugung der gesamte Frischgasbedarf um etwa 14% senken, wobei die Entspannung von 13 000 auf 6500 $\text{m}^3/\text{Std.}$ zurückgenommen wird. Dadurch wird wiederum die KV -Synthese für 6500 $\text{m}^3/\text{Std.}$ Entspannungsgas und dessen nochmalige Kompression für die NH_3 -Synthese gespart. Die Zunahme der Erzeugung wird durch Rücknahme der Entspannung in Op. 633 ausgeglichen.

Diese beiden Grenzfälle zeigen die großen Vorteile der Endkreislaufschaltung und die gute Anpassungsfähigkeit an die Erfordernisse des Betriebs.

C. Vereinfachung der Betriebsführung.

- 1.) Durch Änderung der Entspannung aus dem Methanolkreislauf läßt sich der CO -Gehalt dort einfacher und zuverlässiger regeln als bisher. Anlage 1 zeigt die Zusammenhänge. Damit wird sowohl die bisherige Einstellung des CO -Spiegels im Methanolkreislauf mit Rein- CO als auch die in Erwägung gezogene Einstellung mit

¹⁾ Bericht Dr. Steinheil vom 1.11.45.

- Müllrohrgas überflüssig. Die unangenehme Abhängigkeit von anderen Betrieben entfällt. Der Kreislaufführer braucht nur den CO-Gehalt im Butylkreislauf sauber zu halten, denn ändert sich bei gleichbleibender Entspannung auch der CO-Gehalt im Methanolkreislauf nicht.
- 2.) Da das Frischgas nicht mehr auf den tieferen CO-Gehalt des Methanolkreislaufs abgestimmt werden muß, kann die Konvertierung unmittelbar den CO-Spiegel für den Butylkreislauf in Op.37 einstellen. Damit wird Rein-CO gespart und für andere Zwecke frei gemacht.
 - 3.) Der CO-Gehalt im Butylkreislauf kann ohne Rein-CO-Zumischung gesteigert werden. Wegen des vermehrten Durchsatzes steigt nämlich der CO-Gehalt im Butylkreislauf bei gleichbleibendem CO-Gehalt des Frischgases von selbst an, auch wenn dieser wegen der Schwierigkeiten der Kontaktwasserstoffabrik nicht weiter gesteigert werden kann. Damit steigt der C₁-Gehalt des Rohöls. ¹⁾
 - 4.) Da die Druckseite beider Kreisläufe in Op.37 verbunden ist, stellt sich hier immer derselbe Druck ein. Der Druck braucht deshalb nur an einer Stelle gehalten zu werden. Beim Fahren mit verschiedener Druckdifferenz in beiden Kreisläufen ist keine Frischgasdrosselung mehr erforderlich.
 - 5.) Die Fahrweise in Op.37 wird vereinfacht: Es ist nur eine Frischgasleitung und im allgemeinen nur eine Entspannung geöffnet (Vorteil bei Luftangriffen). Letztere wird nur wenig zur Einstellung des CO-Gehalts im Methanolkreislauf verändert, sodaß Op.37 ruhiger fährt als bisher. Die Anpassung an den Frischgaszugang und an die Leistungsfähigkeit der KW-Synthese übernimmt Op.633.

B. Beschaffenheit des Endkreislauf-Methanols.

Diesen erheblichen Vorteilen steht die Verschlechterung des Rohmethanols entgegen. Die Kleinversuche von Dr. Bossert ergaben Bromzahlen von 30 bis 60 je nach dem Kohlenoxydgehalt des Kreislaufgases, und Wassergehalte von 12 bis 19 Gew.%. Z.B. wurde bei einem Kohlenoxydgehalt von 15,3% ein Methanol mit der Bromzahl 47 und einem Wassergehalt von 13,5 Gew.% erhalten. Beim Großversuch stieg die Bromzahl, die bei normaler Fahrweise des Ofens C16 etwa 8 betrug, nach der Umstellung auf 45 bis 50 bei 3000 m³/Std. Entspannung (14% Kohlenoxyd im Kreislauf), auf etwa 70 bei 7000 m³/Std. Entspannung (22,5% Kohlenoxyd im Kreislauf). Der Wassergehalt erhöhte sich von etwa 7,5 auf 11 bis 13,5 Gew.%.

Während bei den vorliegenden Großversuch die Bromzahlen den erwarteten Wert hatten, zeigten die Extrakte unterschiedliche Werte. Das Methanol aus den Kleinversuch mit der Bromzahl 47 enthielt 1,5 Gew.%, das Methanol aus dem Großversuch mit der Bromzahl 50 jedoch 3,2 Gew.% Gesamtextrakt, wobei unter Gesamtextrakt derjenige Extrakt zu verstehen ist, der durch Extraktion mittels Pentan unter Kaliumkarbonatzusatz erhalten wurde. ²⁾ Man kann nun bei der Extraktion auch so vorgehen, daß man zunächst ohne Zusatz des Methanol erschöpfend mit Pentan extrahiert und dann erst mit neuem Pentan eine Extraktion unter Kaliumkarbonatzusatz vornimmt. Man erhält so zwei Extrakte (Extrakt I und II), die zusammen den Gesamtextrakt ergeben. Das Methanol aus den Kleinversuch mit der Bromzahl 47 enthält 0,73 Gew.% Extrakt I und 0,77 Gew.% Extrakt II, das Methanol aus dem Großversuch mit der Bromzahl 50 2,67 Gew.% Extrakt I und 0,49 Gew.% Extrakt II. Der Extrakt I stellt diejenigen Verunreinigungen des Methanols dar, die auch in der projektierten Extraktionsanlage in Op.557 entfernt wird, da dort auch nur mit Pentan ohne Zusatz gearbeitet werden wird. Die Verunreinigungen, die dem Extrakt II entsprechen und hauptsächlich aus höheren Alkoholen bestehen, müssen durch Rektifikation entfernt werden. Da diese bei beiden Methanolen in fast gleicher Menge vorhanden sind, dürfte also das vorliegende Endkreislaufmethanol sich durch Extraktion und nachfolgende Destillation

¹⁾ Atemnotiz Dr. Steinheil vom 29.11.43

²⁾ Bericht Dr. Grahn vom 1.11.38 und 10.10.40.

genau so leicht zu Reilmethanol weiterarbeiten lassen wie des Methanol der Versuch von Dr. Bossert, von dem dies bereits nachgewiesen wurde).

Daß in Endkreislaufmethanol wesentlich mehr Verunreinigungen vorhanden sind als in normalem Rohmethanol dürfte seinen Grund darin haben, daß im Butylkreislauf gasförmige Stoffe vorhanden sind, die sich mit Kohlenoxyd unsetzen. Hierfür spricht die Beobachtung, daß die Menge an Verunreinigungen mit steigendem Kohlenoxydgehalt zunimmt. Das Vorhandensein von gasförmigen Stoffen wie Isobutylen, Propylen war bereits nachgewiesen worden¹⁾. Daß der hohe Stickstoffgehalt nicht schadet, ist mehrfach festgestellt worden (Kleinversuche, Waldenburg, Heydebreck). Nachdem beim Großversuch noch mehr Verunreinigungen als bei den Kleinversuchen erhalten wurden, war zu prüfen, ob nicht flüchtige Stoffe übergerissen würden, da keine Abscheideflasche im Übergang vom Butyl- in den Methanolkreislauf eingebaut war. Dem wurde vorübergehend dadurch abgeholfen, daß die Entspannung aus dem Butylkreislauf über das Druckventil der leer mitlaufenden Umlaufpumpe 3 durch deren geeignet gedrosselten Wegung in die Saugleitung des Methanolkreislaufs gegeben wurde. So waren die Druck- und Saugflasche der Pumpe als Abstreifer eingeschaltet. Durch diese Flaschen strömten dabei nur etwa 12 000 m³/Std. Gas, viel weniger als durch die Produktionsflaschen der Kammern oder durch die Flaschen der in Betrieb befindlichen Umlaufpumpen, die Abscheidung dürfte also bemerkbar sein. Ergebnis: Die Bromzahl änderte sich nicht, auf diesem Wege ist also keine merkliche Verbesserung zu erwarten.

Bei dem 6 Tage dauernden Versuch zeigte sich keine bleibende Schädigung des Methanolkontakts. Die Bromzahl fiel schon 1 Stunde nach der Eröffnung der Kreisläufe von 40 auf 25, nach 2 Stunden auf 12,0 und nach 3 Stunden auf 8,9, womit die Verhältnisse vor dem Versuch wieder erreicht waren.

Zusammenfassung.

Die in vorstehendem Bericht behandelte Methanolerzeugung im Endkreislaufschaltung hat die folgenden Vorteile:

- 1.) Günstige Ergänzung der Reaktionen in beiden Kreisläufen,
- 2.) Leistungssteigerung der Butylfabrik.
- 3.) Vereinfachung der Betriebsführung,
- 4.) Einsparung von Holz - CO.

Ein großer Nachteil jedoch ist das Absinken der Methanolqualität (d.h. in erster Linie zu hohe Bromzahl). Aber auch dieser Nachteil kann beseitigt werden, wenn das so erzeugte Methanol nach dem Extraktionsverfahren von Dr. Graßhof gereinigt wird. Damit rückt diese Anlage in den Mittelpunkt der vordringlichen Arbeiten. Die einzige uns bekannte Schwierigkeit, sowohl die Leistungsfähigkeit der Butylfabrik hinanzunutzen und ohne irgend welche zusätzlichen Arbeiten zu steigern, oder bei Verzicht auf weitere Steigerung Gasfabrik, Kontaktwasserstoff und Gaskompressoren zu erhalten, ist an die Fertigstellung dieser bereits in Angriff genommenen Anlage geknüpft. Dies würde auch der Methanol-Destillation, zugute kommen, deren Vorlaufbehälter dadurch für andere Zwecke frei werden würde.

Die Fertigstellung der Extraktionsanlage ist deshalb mit allen Mitteln zu beschleunigen.

¹⁾ Arternote Dr. Graßhof vom 7.7.45 "Herstellung von Reilmethanol aus Endkreislaufmethanol".

²⁾ Labor. Mitt. Nr. 75 von Dr. Zähler, 29.7.36.

Mittelwerte aus den Verbrennungsanalysen des Betriebs.

900000357

		CO ₂	CO	H ₂	CO+H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	
Methanol-Kreislauf Op. 37.	Kreisläufe getrennt 1. - 2.11.43	Ofeneingang	1,5	16,0	67,2	85,2	2,3	0,7	10,3
	Entspannung 2500m ³ /h Endkreislaufschaltg. 6. - 8.11.45	Ofenausgang	2,0	16,6	66,0	82,6	3,1	0,7	11,6
		Ofeneingang	2,5	13,9	70,8	84,7	2,3	1,0	9,5
	Entspannung 3000m ³ /h	Ofenausgang	2,0	12,5	71,7	84,2	2,7	0,9	10,2
Butyl-Kreislauf Op. 37	Kreisläufe getrennt 1. - 2.11.43	Ofeneingang	5,1	22,5	62,6	85,1	4,1	1,1	4,6
	Entspannung 7000m ³ /h Endkreislaufschaltg. 6. - 8.11.45	Ofenausgang	5,9	20,6	62,4	83,0	4,3	1,1	5,7
		Ofeneingang	4,5	23,5	64,4	87,9	2,4	1,2	4,0
	Entsp. a. Meth. Kreisl. 3000m ³ /h. a. Butyl- Kreisl. 4000 m ³ /h.	Ofenausgang	5,2	22,4	64,2	86,6	2,8	1,2	4,2

Beispiel für die Leistungssteigerung der Butylfabrik bei Endkreislaufschaltung.

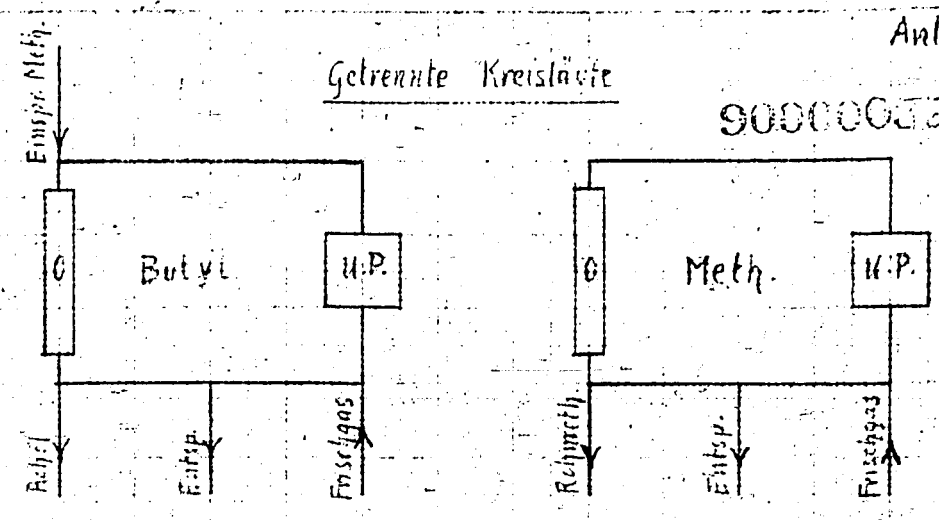
Gesamtmengen für Butyl- u. Methanolsynthese			Butyl Op. 37						Butyl Op. 633					Methanol Op. 37.			
Frischgas m ³ /Std.	Entspanng. m ³ /Std.	Produktion Butylol Tato	Rohmethanol Tato	Frisch- gas m ³ /h	Methanol m ³ /h	Ent- span- ung m ³ /h	Rohöl Abgas m ³ /h	Rohöl kg/h	Frisch- gas m ³ /h	Methanol m ³ /h	Entspann. m ³ /h	Rohöl Abgas m ³ /h	Rohöl kg/h	Frischgas m ³ /Std.	Entspann- ung m ³ /Std.	Methanol Abgas m ³ /Std.	Rohmethanol kg/Std.
a) 44 500	13 000	445	75	18 000	6,0	6000	500	9270	18 000	6,0	6 000	500	9 270	8 500	1 000	210	3 120
b) 49 500 (+11%)	13 000	490 (+10%)	75	25 000	6,0	[10700]	560	10200	24 500	6,0	10 000	560	10 200	[10 700]	3 000	210	3 120
c) 38 200 (-14%)	6 500	445	75	25 000	6,0	[10700]	560	10200	15 200	6,0	3 500	460	8 350	[10 700]	3 000	210	3 120

Anlage 2.

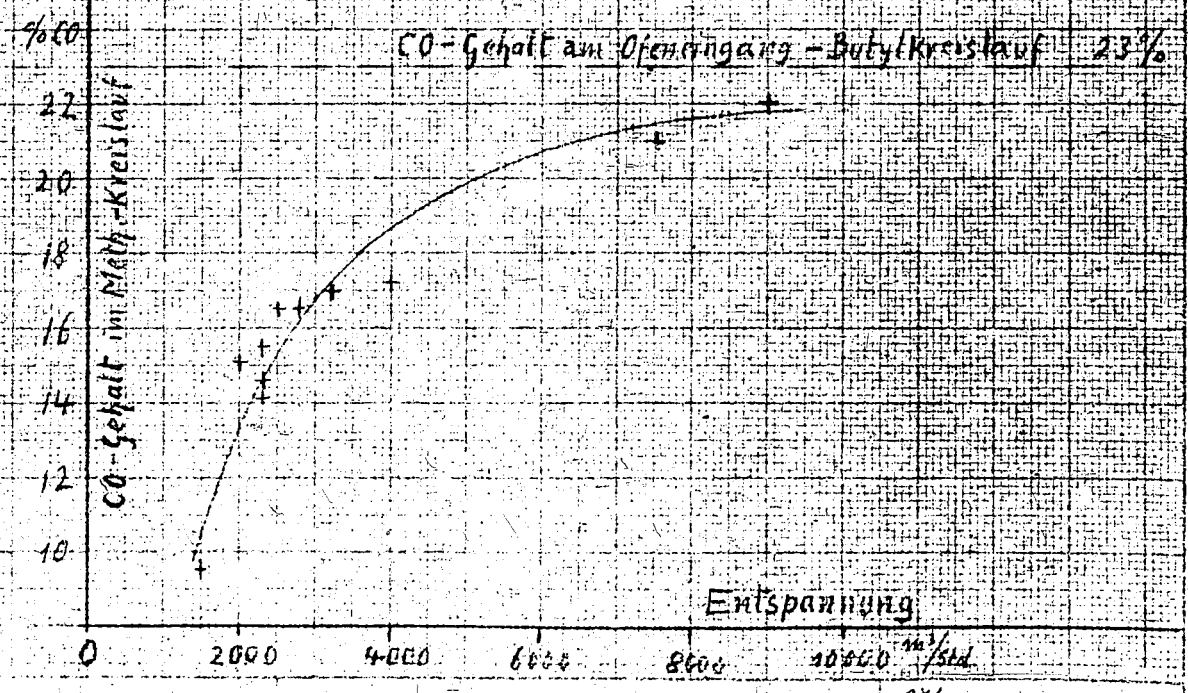
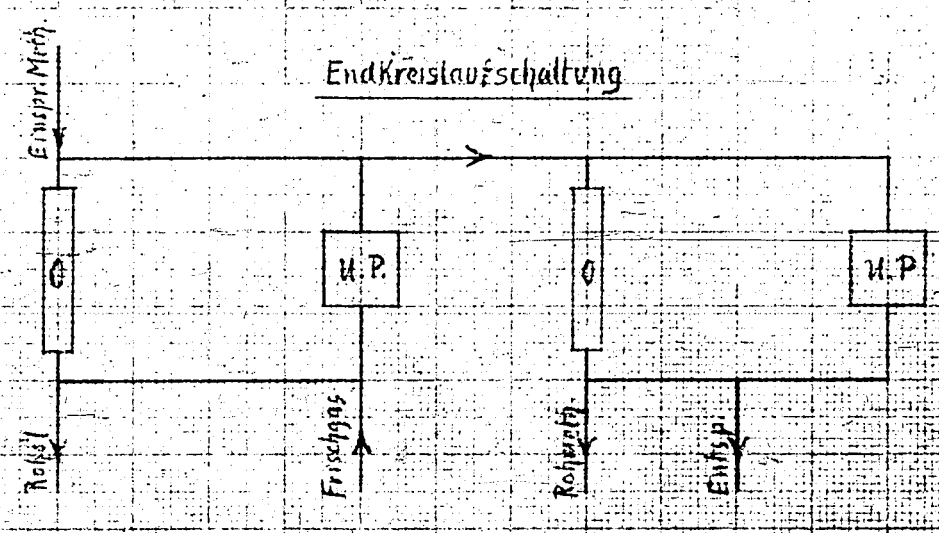
Anlage 1

Gelrennte Kreisläufe

9000000008



Endkreislaufschaltung



Small text at the bottom left, possibly a reference or note.

Johann H. Luchs

18

900000359

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht

vom 21. Oktober 1936.

F.T.

Nr. *1448*

Zberin Dr. Müller - Luchs 3. Feb.

M

Dr. Schiller:

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und

Kohlensäure zu einem Gasgemisch aus $H_2 + CO$

in Verhältnis 2 : 1.

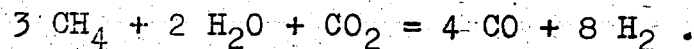
[Faint handwritten notes at the bottom of the page]

900000330

Den 21. Oktober 1936.

Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure
zu einem Gasgemisch aus H₂ u. CO im Verhältnis 2:1.

Zur Methanolsynthese oder zur Herstellung von Benzin nach Fischer wird ein Gasgemisch benötigt, welches Wasserstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis 2:1 enthält. Um ein solches Gasgemisch aus Methan herzustellen, müßte man zur Umsetzung ein Gemisch aus H₂O und CO₂ verwenden nach folgender Gleichung



Da sich aber zwischen den Endprodukten das Wassergasgleichgewicht ($K = \frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2 \cdot \text{CO}_2}$) einstellt, muß (bei Temperatur unter 800°) ein entsprechender CO₂-Ueberschuß vorhanden sein; ferner ist ein Ueberschuß an Wasser und Kohlensäure aus zwei weiteren Gründen nötig, nämlich um bei tieferen Temperaturen (600-800°) eine genügend vollständige Umsetzung des Methans zu erreichen (Methan-gleichgewicht) und ferner - auch bei höheren Temperaturen - um ein Verrußen der Kontakte zu vermeiden. Man wird diesen Ueberschuß (Summe von CO₂+H₂O) zunächst nicht geringer wählen als bei der Umsetzung von Methan mit Wasserdampf allein, nämlich 100 % der zur Umsetzung nach obiger Gleichung verbrauchten Mengen. Um das richtige Verhältnis CO:H₂ = 1:2 zu erhalten, muß das Verhältnis von $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2}$ im Ueberschuß passend gewählt werden:

Bei restloser Umsetzung des Methans müßte das Endgas folgende Zusammensetzung haben:

Fall I	29,6 % CO, 59,3 % H ₂ , 11,1 % CO ₂
" II	30,3 % CO, 60,7 % H ₂ , 9,0 % CO ₂
" III	30,8 % CO, 61,7 % H ₂ , 7,5 % CO ₂ .

Die Berechnungen I und II wurden den Versuchen zugrunde gelegt.

Es wurden jeweils 40 ccm Kontakt angewendet, bei Ofen I Grünkontakt 410, bei Ofen II Kontakt 2041. Durch Ofen I wurden pro Stunde 20 l CH₄, 17 l CO₂ und 20 ccm Wasser durchgeschickt, beim zweiten Ofen pro Stunde 20 l CH₄ mit 15 l CO₂ und 20 ccm Wasser. Wie die Versuchsergebnisse (Tabelle I u. II) zeigen, wurden die errechneten Analysenwerte ungefähr erreicht. Allerdings erwies es sich, daß die Wasserzuführung mit Hilfe elektrisch-beheizter Verdampfer nicht genügend konstant erfolgte. Ob aber das starke Schwanken des CO- und CO₂-Gehaltes im Endgas allein darauf zurückzuführen ist, bleibt unsicher. Vielleicht waren auch örtliche Temperaturschwankungen im Kontakt dafür verantwortlich. Immerhin zeigten die Versuche, daß es ohne Schwierigkeiten möglich ist, ein Gasgemisch der geforderten Zusammensetzung herzustellen und daß bei 100 % Ueberschuß der Umsetzungsmittel keine Verrußung der Kontakte eintritt.

Weitere Versuche müßten in etwas größerem Maßstab ausgeführt werden und es wäre auf sehr genaue Einstellung der Dampfmenge zu achten, ferner müßten die Teile des Kontakts, die zuletzt mit dem Gas in Berührung kommen, auf möglichst konstanter Temperatur gehalten werden.

900000383

- 4 -

Zusammenfassung.

Durch Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und Kohlensäure über Katalysatoren kann ein Gemisch von CO und H₂ im Verhältnis 1:2 hergestellt werden. Die anzuwendenden Mengen CO₂ und H₂O können mit Hilfe der Konstanten des Wassergasgleichgewichts vorausberechnet werden.

Miller

SW

900000364

Da- tum	Durchsatz			Temp. °C	Analyse des Endgases					
	CH ₄ l/St.	CO ₂ l/St.	H ₂ O ccm/St.		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O ccm/St.
Ofen I 40 ccm Kontakt 410.										
22.8.	20	17	20	700	10,6	35,4	52,6	0,4	1,0	11-12
23.8.	20	17	20	700	10,8	31,0	57,4	0,4	0,4	11-12
24.8.	20	17	20	700	11,0	31,4	56,2	0,0	1,4	12,7
25.8.	20	17	20	700	13,0	30,4	55,0	1,2	0,4	13,2
26.8.	20	17	20	700	13,8	35,0	49,4	0,6	1,2	11,0
27.8.	20	17	20	700	16,7	30,3	50,5	2,5	0,0	12,0 +)
28.8.	20	17	20	750	16,2	27,4	52,4	3,0	1,0	12,0 +)
29.8.	20	17	20	800	12,6	27,4	58,8	0,4	0,8	13,0
30.8.	20	17	20	800	12,4	28,8	57,6	0,4	0,8	12-13
31.8.	20	17	20	800	12,0	31,0	55,6	0,4	1,0	12,0
1. 9.	20	17	20	800	13,4	29,0	56,2	0,6	0,8	12,0
2. 9.	20	17	20	750	13,0	30,6	54,6	0,6	1,2	13,0
3. 9.	20	17	20	750	13,2	26,2	59,0	0,6	1,0	11-12
4. 9.	20	17	20	750	13,0	28,9	56,1	1,4	0,6	12,6
13 Tage Versuchsdauer: Kontakt nicht verrußt.										
+) Ursache für die schlechtere Umsetzung war nicht zu ermitteln.										
Ofen II 40 ccm Kontakt 2041.										
19.8.	20	15	20	700	12,8	27,8	58,4	0,2	0,8	11,0
20.8.	20	15	20	750	11,6	29,0	57,8	0,6	1,0	11-12
21.8.	20	15	20	750	13,0	28,4	56,4	0,6	1,6	12,7
23.8.	20	15	20	750	14,6	28,4	52,0	3,0	2,0	12-13
24.8.	20	15	20	800	13,2	30,2	53,4	2,0	1,2	15,0
25.8.	20	15	20	800	13,4	33,0	51,0	1,8	0,8	13-14
26.8.	20	15	20	800	11,2	31,0	56,0	1,0	0,8	12,0
27.8.	20	15	20	800	12,6	31,4	53,2	2,0	0,8	12-13
28.8.	20	15	20	800	13,1	29,7	54,7	2,2	0,3	11,0
29.8.	20	15	20	800	13,2	29,0	54,6	2,2	1,0	12,0
30.8.	20	15	20	800	12,2	31,0	53,8	1,8	1,2	12,0
31.8.	20	15	20	800	13,0	33,4	51,0	1,6	1,0	13,0
1. 9.	20	15	20	800	9,4	30,8	58,8	0,4	0,6	12-13
2. 9.	20	15	20	800	12,0	32,6	53,4	0,6	1,4	12,0
3. 9.	20	15	20	800	11,2	28,6	58,4	0,8	1,0	11,0
4. 9.	20	15	20	800	10,2	30,1	59,4	0,3	0,0	11,0
16 Tage Versuchsdauer: Kontakt nicht verrußt.										

100000365

Bag 1728

30/4 03

F Reports on Paraffin
Oxidation

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Journal-Auszug Nr. ⁶² 296
19.9.1944

FT

Gerhard Op.

J. Kobleit

Dr. Nebe.

1000000006

Versuche zur Aufarbeitung des bei der Paraffinoxyda-
tion anfallenden Oxydationsschlammes.

100000367

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

19.9.1944
Dr. Ne/Br.

G. Wietzel

Versuche zur Aufarbeitung des bei der Paraffinoxydation anfallenden Oxydationsschlammes.

In Oppau wird bekanntlich das Oxydationsprodukt aus den Oxydationsöfen in Zwischenbehälter ohne Rührer oder Umlauf abgelassen, passiert darauf einen Waschturm, in dem es mit Wasser gewaschen wird, dessen Verluste zwar laufend ergänzt werden, das aber nur etwa zweimal im Jahre abgelassen wird und gelangt von da aus in den Behälter für gewaschenes Oxydationsprodukt.

Das Oxydationsprodukt enthält vor bzw. nach dem Waschen folgende Mengen an anorganischen Bestandteilen:

Tabelle 1.

	Metallgehalt des O.P. ungewaschen	Oxydationsprodukt O.P. gewaschen
Mn	0,0094 %	0,0042 %
Al	0,0060 %	0,0035 %
Fe	0,0019 %	0,0009 %

Da dem Paraffin bei der Oxydation 0,15% KMnO_4 , das sind 0,053% Mn, zugegeben werden, sind in diesem Falle im ungewaschenen noch 17,8% und im gewaschenen Oxydationsprodukt noch 8,0% des zugesetzten Mangans enthalten. Der weitaus größte Teil scheidet sich in den Oxydationsöfen, im Waschturm und in den Behältern in Form eines braunen Oxydationsschlammes von z.B. folgender

Zusammensetzung ab:

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Oxydationsschlammes.

SZ	VZ	H ₂ O	Mn	Alkali	Al	Fe
250	400	20%	7,2%	2,1%	0,80%	0,14%

Das Waschwasser enthält nur wenig Mangan (etwa 1,5 g/Ltr.). Offenbar stellt sich also ein Gleichgewicht zwischen Oxydationsprodukt, Waschwasser und Oxydationsschlamm ein.

Es wurden verschiedene Versuche zur Aufarbeitung dieses Oxydationsschlammes vor allem im Hinblick auf die Rückgewinnung des Mangans gemacht. Ein Teil des Schlammes - ca 50% - löst sich in Wasser auf, wobei im Rückstand eine Anreicherung des Mangans stattfindet, jedoch enthält auch die Lösung noch beträchtliche Mengen davon. Der unlösliche Rückstand ist in diesem Falle eine teigige, schmierige Masse, die sich nur schwer von der Lösung trennen läßt. Schon aus diesem Grunde würde sich eine derartige Aufarbeitung in größerem Maßstabe schwer durchführen lassen.

Dagegen erhält man bei der Behandlung des Schlammes mit Methanol einen pulvrigen, trockenen Rückstand, der sich gut abtrennen läßt. So wurden z.B. aus 300 g Oxydationsschlamm durch Extraktion mit Methanol im Extraktionsapparat 146 g Rückstand und nach Abdampfen des Methanols 94 g Extrakt folgender Zusammensetzung gewonnen:

Tabelle 3. Zusammensetzung bei Methanolbehandlung

	Mn	Al	Fe	Alkali	C	H
Rückstand	13,97%	1,16%	0,27%	3,19%	31,03%	3,16%
Extrakt	1,38%	0,10%	0,042%	1,65%	53,23%	8,11%

Einerseits enthält also der Rückstand noch organische Substanz, andererseits der Extrakt noch ca 10% des Mangans. Der Extrakt hatte folgende Kennzahlen: SZ = 194, VZ = 366, COZ = 85, JZ = 12. Aus dem Methanol-Rückstand konnten durch Ätherextraktion noch 13% in Methanol nicht löslicher, neutraler Bestandteile (SZ = 9, VZ = 36) entfernt werden. Der so erhaltene Ätherrückstand wurde nach Ansäuern mit Äther extrahiert und aus dieser Ätherlösung 9% (bezogen auf den ursprünglichen Methanol-Rückstand) mit der SZ = 313 und der VZ = 431 gewonnen. Im Methanol-Rückstand läßt sich durch Verglühen das Mangan anreichern. Aus obigem Rückstand wurde z.B. ein Glührückstand mit 37,5% Mn erhalten.

In dem Bestreben anorganische und organische Bestandteile möglichst vollständig voneinander zu trennen, wurde nun versucht, durch Behandlung mit Lauge eine vollständige Trennung zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Verwendung wässriger Lauge der Extrakt auch noch Mangan enthält. So wurden aus 100 g Oxydationsschlamm durch Neutralisation mit zehnpromtiger Natronlauge, Abfiltrieren des Niederschlages und gründliches Auswaschen 69 g Extrakt und 35 g Rückstand folgender Zusammensetzung erhalten:

Tabelle 4. Zusammensetzung bei Behandlung mit wässriger Lauge.

	Mn	C	H
Extrakt	2,01%	28,62%	5,06%
Rückstand	16,54%	28,93%	4,29%

Erst die Verwendung methylalkoholischer Lauge ergibt einen fast manganfreien Rückstand. So ergaben z.B. 1000 g Oxydationsschlamm nach Neutralisation mit zehnpromtiger ^{methylalkoholischer} Kalilauge 500 g Extrakt und 530 g Rückstand folgender Zusammensetzung:

Tabelle 5. Zusammensetzung bei Behandlung mit methanolischer Lauge.

	Mn	C	H
Extrakt	0,068%	33,50%	5,38%
Rückstand	16,41%	22,83%	2,99%

Auffällig ist, daß auch bei Laugebehandlung, zumal in wässriger Lösung, der Extrakt noch Mangan, vielleicht in Form komplexer Verbindungen, enthält. Der Rückstand ist auch in diesem Falle nicht frei von organischen Verbindungen, die wie bei der Methanolbehandlung als nichtsaure Bestandteile und in Form schwer zersetzlicher Schwermetallsalze vorliegen. Infolge der schleimigen Beschaffenheit der ausgefällten Metallhydroxyde ist der Rückstand sehr schwer von der Lösung abzutrennen.

Um diese letzteren Schwierigkeiten, die sich vor allem bei der technischen Ausführung störend bemerkbar machen würden, zu umgehen, wurde der Oxydationsschlamm schließlich mit Sodalösung behandelt. Dabei werden die Schwermetalle als Karbonate ausgefällt, die sich leicht abfiltrieren lassen. Aber auch bei dieser Behandlung geht das Mangan nicht vollständig in den Rückstand, sondern bleibt zu etwa zehn Prozent im Extrakt, wie die folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 6. Zusammensetzung bei Behandlung mit Sodalösung.

	Mn	Fe	Al	Alkali	C	H
Extrakt	1,97%	0,44%	0,0%	-	-	-
Rückstand	22,69%	1,21%	0,11%	0,99%	36,85%	5,42%

Die organischen Bestandteile des Rückstandes bestehen auch hier wieder zum größeren Teil aus Unverseifbarem. So konnten aus obigem Rückstand z.B. durch Extraktion mit Äther 27 Prozent von der SZ = 16 und der VZ = 67 abgetrennt werden. Der dabei verbleibende Ätherrückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther extrahiert. Es wurden dabei 5 Prozent Extrakt (bezogen auf den ursprünglichen Rückstand) mit der SZ = 178 und der VZ = 223 gewonnen.

Zur Untersuchung der im Oxydationsschlamm enthaltenen Säuren wurden die nach der Behandlung mit Lauge oder Sodälösung erhaltenen Extrakte mit Schwefelsäure angesäuert und darauf extrahiert. Dabei zeigte sich, daß sich beim Ansäuern der verdünnten Lösungen der Natriumsalze fast nichts ausschied, die enthaltenen Säuren also wasserlöslich sind. Zur Gewinnung der Säuren wurden deshalb die konzentrierten Salzlösungen im Extraktionsapparat angesäuert und kontinuierlich extrahiert. So wurden z.B. 1 kg Oxydationsschlamm mit 3 Ltr. zehnpromentiger Sodälösung gefällt, vom Niederschlag (355 g mit 21,94% Mn) abfiltriert, und das Filtrat nach Ansäuern mit Schwefelsäure ^(mit Essigester) extrahiert. Es wurden 393 g Extrakt mit der SZ = 350 und der VZ = 568 erhalten. Diese extrahierten Säuren lösen sich fast vollständig in Wasser, sind dagegen in Benzin nahezu unlöslich. Sie bestehen zum größten Teil aus niederen wasserlöslichen Monokarbonsäuren, Oxyssäuren - wie bei den Kennzahlen ersichtlich ist - und sich aus dem Gemisch ausscheidenden, festen Dikarbonsäuren. Extrahierte man die angesäuerte Lösung anstatt mit Essigester mit Äther, so gingen nur 67% der Säuren in Lösung (SZ = 445, VZ = 543), während die restlichen 33% erst in Essigester löslich waren (SZ = 354, VZ = 639). Die Ätherlöslichen Säuren stellen ein Gemisch dünnflüssiger Säuren und sich daraus abscheidender fester Dikarbonsäuren dar, während aus der anschließenden Essigester-Extraktion dickflüssige, dunkelbraune Produkte erhalten wurden. Wie aus den Kennzahlen ersichtlich ist, stellen die letzteren wahrscheinlich vorwiegend Oxyssäuren bzw. deren Kondensationsprodukte dar. Die Versuche zur Isolierung einzelner Individuen aus den Säuregemischen werden

fortgesetzt. Ebenso sind Versuche im Gange, um das in den Extraktionsrückständen enthaltene Mangan wieder in Verbindungen überzuführen, die als Katalysatoren bei der Paraffinoxydation eingesetzt werden können. Aussichtsreich erscheint es, die manganhaltigen Rückstände gegebenenfalls nach einer Behandlung mit Reduktionsmitteln mit Fettsäuren umzusetzen und diese Manganseifen als Katalysatoren zu verwenden.

Zusammenfassung.

Das ungewaschene Oxydationsprodukt enthält noch ca 18% und das gewaschene noch ca 8% des bei der Oxydation als Katalysator zugesetzten Mangans. Die Hauptmenge scheidet sich in Form eines braunen Oxydationsschlammes ab. Die Aufarbeitung dieses Schlammes zur Trennung des Mangans von den organischen Bestandteilen ergab folgende Resultate: Die beste Trennung und ein manganfreier Extrakt wurde bei der Extraktion mit methylalkoholischer Lauge erzielt. Bei der Behandlung mit wässriger Lauge, mit Sodalösung und mit Methanol gehen einerseits etwa 10% des Mangans in den Extrakt, andererseits enthält der Rückstand noch etwa 20% an Unverseifbarem und organischen Säuren.

Die in den Extrakten enthaltenen Säuren stellen vorwiegend niedere, wasserlösliche Fettsäuren, Oxysäuren und Dikarbonsäuren dar. Versuche zur Isolierung einzelner Individuen sind im Gange. Ebenso wird versucht, die manganhaltigen Rückstände nach Umsetzung mit Fettsäuren wieder als Katalysatoren für die Paraffinoxydation nutzbar zu machen.

gez. Nebe
" Reibnitz

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

100000373

60
Journal-Auszug Nr. 394

28. Juni 1944

FT
Fett säurefabrik G. z. Verbleib
Herrn Dr. Kramers
Dr. Kögler
Dr. Munk
Dr. Schorinski

Dr. Schiller.

Über die Hydrierung von Oxydationsprodukten
und Rohseifen zwecks Verbesserung der Fett-
säuren.

100000374

gez. G. Wiesner

Über die Hydrierung von Oxydationsprodukten
und Rohseifen zwecks Verbesserung der Fett-
säuren.

Zur Gewinnung von Fettsäuren mit möglichst geringem Gehalt an Oxy- und Ketosäuren waren 1936/37 Versuche zur Hydrierung von Paraffinoxidationsprodukten durchgeführt worden, 1941/42 wurden diese Versuche auch auf die Hydrierung von Primärseifen ausgedehnt. Nachdem nun beabsichtigt ist, die damals nicht zu Ende geführten Arbeiten wieder aufzunehmen, sollen die früheren Resultate kurz zusammengestellt werden.

Bereits 1933 hatte Dr. v. Friedolsheim¹⁾ durch Hydrierung von Oxydationsprodukten bei 300° mit Ni-Katalysatoren eine Verbesserung der Fettsäuren erreicht. Bei der Wiederaufnahme solcher Versuche bestand die Absicht, die Veränderungen der Fettsäuren analytisch genauer zu erfassen. Die OH- und CO-Zahlen wurden an den Methyl-estern der Fettsäuren ermittelt.²⁾ Vor allem wurde der Einfluß der Hydrierzeit und der Temperatur auf die Ausbeute an Fettsäuren und deren Kennzahlen verfolgt; auch einige aktivere Ni-Katalysatoren wurden geprüft. Diese Versuche wurden in Autoklaven durchgeführt. Schließlich wurden in einem kontinuierlich arbeitenden Sumpfofen größere Mengen Oxydationsprodukt hydriert, um Anhaltspunkte für die technische Durchführung zu erhalten.

Die Ergebnisse der Autoklavenversuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei F 3 - F 11 wurde ein Drehautoklav aus V2A von 2 Ltr. Inhalt verwendet und 1 kg Oxydationsprodukt eingefüllt, in das der vorher bei 450° reduzierte Katalysator eingebracht worden war; 150 Atm H₂ wurden aufgepreßt, dann aufgegeben und durch Nachfüllen von H₂ nach Bedarf der Druck auf 200 Atm gehalten. Die Aufheizzeiten waren

1) vgl. Ber. an Dr. Hochschwender New York v. 4.8.33

2) vgl. auch Lab. Ber. 1446.

K. O. M. 1917

Tabell 1

Ausgangsmaterial: G.P. aus Ribbeckparaffin (Op. 143 v B) bei 115° hergestellt, mit Wasser gewaschen: v.z. 82 v.z. 107 100000375

V.Nr.	Datum	Kal.	Hydratbedingungen			Aufholzeit 250 - 310	Hydratprodukt		Reineure Lacton- zahl	Kontrollen Methylenester der V.z.		Unverestertes		Bemerkung.	
			Wänge	Temp.	Zeit		Ausbeute	% Sphäure		% UV	OHZ	COZ	OHZ		COZ
Ausgangsmaterial nicht hydratiert zum Vergleich															
F 3	24.2.30	H 101 ¹⁾	2 #	300°	2 Std.	2 1/2 Std.	40	45,5	25	208-16	55-51	8-11	17	20	1) H auf Klassifizierung
F 6	13.3.	"	"	"	3 Std.	1 Std.	52 % ²⁾	55,3	29	205/37	20-23	0	11	20	2) H auf Klassifizierung
F 7	20.3.	"	"	"	3 Std.	3 1/4 Std.	91 %	30,7	5	200	11	0	11	0	1) H auf Klassifizierung
F 9	0.3.	"	"	"	4 Std.	1 1/2 Std.	93 %	20,5	17	205	11	0	6	0	2) H auf Klassifizierung
anderes Ausgangsmaterial: G.P. 44, gewaschen v.z. 76 v.z. 107															
F 11 ³⁾	25.12.30	H 101	2 #	300°	3 Std.	1-2 Std.	ca. 92%	ca. 31	6-12	195	11-19	3-4	25	0	3) H auf Klassifizierung
F 18	25.11.30	691 ⁴⁾	2 #	300°	1 Std.	ca. 2 Std.	91 %	22	29	202	17	0	17	0	4) H auf Klassifizierung
F 16	24.11.	"	"	"	2 Std.	"	65 %	22	29	202	7	0	17	0	1) H auf Klassifizierung
F 14	23.11.	"	"	"	3 Std.	2 1/2 Std.	78 %	18	70	191	5	0	21	0	2) H auf Klassifizierung
F 21	8.12.	692 ⁵⁾	2 #	300°	1 Std.	1 1/2 Std.	88 %	21	67	213	17	14	20	14	5) H auf Klassifizierung
F 20	7.12.	"	"	"	2 Std.	1 1/2 Std.	85 %	21	69	222	9	10	6	0	6) H - Cu
F 24	16.12.	"	"	"	3 Std.	1 1/2 Std.	82 %	30	68	194	11	11	21	21	7) H auf Klassifizierung
F 22	15.12.	693 ⁶⁾	2 #	280°	3 Std.	1 1/4 Std.	78 %	33	16	205	19	28	6	14	8) H auf Klassifizierung
F 23	23.12.	694 ⁷⁾	"	300°	"	1 Std.	68 %	29	59	189	31	0	0	0	9) H auf Klassifizierung
F 27	22.12.	695 ⁸⁾	"	300°	3 Std.	1 1/2 Std.	90 %	29	59	208	2	0	0	0	10) H auf Klassifizierung
F 25	21.12.	"	"	"	3 Std.	1 1/2 Std.	88 %	26,5	59	191	2	2	0	14	11) H auf Klassifizierung

von Einfluß, da die Reaktion schon bei etwa 250° einsetzte; da es bei den einzelnen Versuchen nicht möglich war, gleichmäßig schnell aufzuheizen, sind diese Zeiten in die Tabelle mit aufgenommen. Das Hydrierprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, meist unter Druck bei 150 - 160° verseift, das UV extrahiert und die Rohsäure wie üblich isoliert. Man sieht, daß die Qualitätsverbesserung der Fettsäure sich vor allem auf die Entfernung der Ketosäuren erstreckte, daß aber auch die OH-Zahl vermindert wurde. Vor allem fiel die helle Farbe der hydrierten Rohsäuren auf, die der Farbe einer nicht hydrierten destillierten Fettsäure entsprach. Erkauft wurde diese Verbesserung durch eine Ausbeuteverminderung. Die genaue Höhe des Verlustes war nur schwierig anzugeben. 100 g Oxydationsprodukt unhydriert lieferten z.B. 40 g Rohsäure, nach der Hydrierung ca. 32 g. Andererseits ergab die aus dem nicht hydrierten Oxydationsprodukt stammende Rohsäure je nach Art der Verseifung 22 - 30 % Weckerückstand, das hydrierte Produkt dagegen nur 6 - 15 %. Eine vollständige Bilanz mit Berücksichtigung aller Nebenprodukte und die Rückführung des UV in die Oxydation wäre erforderlich, aber natürlich nur bei Durchführung im Betrieb möglich.

Die folgenden Versuche zeigen die Wirkung anderer, aktivierter Katalysatoren. Diese Reihe wurde in kleineren Autoklaven (500 ccm) durchgeführt und 200 g Oxydationsprodukt angewendet. Der kleineren Einwaage entsprechend waren Manipulationsverluste von größerem Einfluß auf die Ausbeute. Verbesserungen brachten die vorgenommenen Änderungen an den Katalysatoren keine. Entfernung der Ketosäuren gelang nur mit den Ni-Kieselgurkontakten; allenfalls käme noch der Kontakt 695 in Frage, der die OH-Zahl am stärksten herabsetzt. Selbstverständlich sind auf dem Katalysatorgebiet noch vielfache Variationsmöglichkeiten vorhanden, die u.U. zu einer selektiveren Wirkung führen könnten.

Für die kontinuierliche Durchführung der Hydrierung stand ein kleiner Sumpfofen zur Verfügung, der aus einem V2A-Rohr von 4,5 cm ϕ und 6 m Länge (Inhalt 9,5 Ltr.), einem Vorheizer von 4,5 cm ϕ und 1,5 m Länge, sowie Kühler und Abscheider bestand. Eine Handpumpe diente zum Fördern des Produktes. Um eine Berührung des Katalysators

(Ni-Kieselgur reduziert) mit der Luft zu vermeiden wurde er mit Oxydationsprodukt im Verhältnis 1:1,5 heiß angeteigt und die abgekühlte feste Masse im richtigen Mengenverhältnis (2 % Kontakt) dem Oxydationsprodukt vor dem Einpumpen in den Ofen zugesetzt. In dem Einsauggefäß wurde die Mischung gerührt, um den Katalysator in der Schwebe zu halten. Alle 5' wurden 25 Pumpenstöße ausgeführt und hierdurch ca. 2 kg/Std. Produkt in den Ofen gebracht. Durch die elektrische Beheizung von Vorwärmer und Ofen wurde die Temperatur auf 270 - 300° gehalten. Das Ergebnis der ersten beiden Versuche von je ca. 40 Std. (F 50/51) befriedigte nicht, wie die folgende Übersicht zeigt.

F 50	Menge einschl. Kat.	% Rohsäure	Lactonzahl	% UV	VZ	OHZ	CO ₂	Methylester
Ausg. Mat.	81,6 kg	30,6 %	48	54	194	43	39	
Hy. Prod.	79,7 kg	25 %	37		211	14	28	
					205	20	22	

Da die Ketosäuren nicht beseitigt waren, wurde bei einem weiteren Versuch (F 52, 28/30.6.37) die Temperatur im Ofen an einzelnen Stellen auf 300 - 320° gesteigert; eine einheitliche Temperatur auf der ganzen Rohrlänge war nicht zu erzielen. Bei etwa gleicher Durchsatzgeschwindigkeit (1,75 kg/Std., einer Verweilzeit von ca. 5 Std. entsprechend) wurde jetzt ein ketosäurefreies Produkt erhalten:

Ausg. Mat.	137 kg + 2,6 kg H ₂ O ₂ in 80 Std. durchgesetzt	32,6 % Rohsäure
Hy Prod.	134,6 kg einschl. Kontakt erhalten	21 % Rohsäure
	Methylester der Rohsäure aus dem Hy Prod.	V.Z. 147 OHZ 3 CO ₂ 0

Die Hydrierung war also etwas zu weit gegangen, eine Folge der zu hohen Temperatur. Der Versuch zeigt aber, daß - eine etwas vollkommene Hydrierapparatur vorausgesetzt - die Durchführbarkeit des Verfahrens als erwiesen gelten kann.

Allerdings wäre diese Arbeitsweise sehr teuer und zwar ist der Hauptposten der Preis des Hydrierkatalysators. Man braucht zur Hy-

drierung von 100 kg Oxydationsprodukt (entsprechend 25 kg Rohsäure) 2 kg Kontakt H 101, pro kg Rohsäure also 0,08 kg Kontakt. Hierdurch würde der Fettsäurepreis/kg, von allen anderen Kosten abgesehen, mit ca. 25 - 30 Ffg. belastet werden. Die Hydrierung könnte also nur bei Anwendung fest eingebauter und genügend beständiger Katalysatoren praktisch in Frage kommen. Solche Versuche wären vor allem bei höheren Drücken (500 - 1000 Atm) von Interesse.

Während die Hydrierung des Oxydationsproduktes eine zusätzliche Operation im Gang der Fettsäureherstellung bedeuten würde, könnte u.U. eine Hydrierung der Primärseife mit der Abdestillation des UV kombiniert werden und somit ohne erhebliche zusätzliche Kosten durchführbar sein. Bedeutung hätte dieser Weg besonders dann, wenn man zu einer verbesserten direkt verkäuflichen Primärseife gelangen würde. Aus diesen Erwägungen heraus wurden 1940/41 Versuche auf diesem Gebiet angestellt.

Als Ausgangsmaterial wurde die trockene aus dem Hardeofen kommende Primärseife verwendet. Diese wurde gepulvert, in einen in den Autoklaven passenden Glaseinsatz gefüllt und aus diesem mit CO_2 die Luft verdrängt; der reduzierte Katalysator wurde dann zugesetzt. Nach guter Durchmischung des Inhaltes unter Luftabschluß wurde der Glaseinsatz in den Autoklav gestellt, wo das Wasser zugesetzt wurde. Die Hydrierung wurde bei einem Gesamtdruck bis 290 Atm durchgeführt und bei Temperaturen von 250 - 300°. Der Partialdruck des H_2 betrug dementsprechend 200 - 250 Atm. Ein Teil der Versuche wurde mit 50 g Primärseife in Autoklaven von 500 ccm Inhalt, weitere mit 300 - 500 g Primärseife in einem 3 ltr. Drehautoklav durchgeführt. Nach Abscheidung des Kontaktes wurde die Fettsäure freigemacht und die Kennzahlen wie früher festgestellt.

Eine Verbesserung der Rohsäuren war zu erkennen, wenn auch die Qualität nicht an die aus hydriertem Oxydationsprodukt stammenden Säuren heranreichte.

Die günstigsten Resultate (geringe CO_2 , helle Farbe, wenig Neubildung von UV) wurden bei den in der folgenden Tabelle angeführten Bedingungen erhalten:

Vers. Nr.	Def.	Temp.	% Kont. = Ni-Nieselgur	g H ₂ O 100 g Seife	Zeit	Rohsäure		Methyläster		
						g/100 g Seife	% UV	VZ	GHZ	COZ
			Ausgangsmaterial nicht hydriert			74	1,9	240	29	21
11		235°	4	10	6	68	2,0	240	35	6
12		250°	4	10	4 1/2	68	2,8	244	34	5
16		255°	2	80	4 1/2	60		225	27	7
17		283°	4	80	3 1/2	64	2,8	219	22	7
21		283°	2	40	4	60	2,8	239	29	9

Da somit bei ziemlich heterogenen Versuchsbedingungen etwa gleichwertige Resultate erzielt wurden, ist anzunehmen, daß die Aktivität des Kontaktes einen ausschlaggebenden Einfluß ausübt, daß diese aber bei der oben ausgeführten Versuchstechnik nicht immer gleichmäßig war.

Mit anderen Katalysatoren wurden nur wenig bessere Resultate erzielt, wie folgende Übersicht zeigt.

Vers. Nr.	Def.	Temp.	Kontakt	g H ₂ O 100 g Seife	Zeit	Rohsäure		Methyläster		
						g/100 g Seife	% UV	VZ	GHZ	COZ
33		285	4 1/2 K 702a (Ni-Niesel)	40	3 Std.	51	1,9	246	36	6
42		285	"	"	"	52	2,9	239	27	3-4
38		285	4 1/2 K 703 (Ni-Niesel)	"	"	52	3,4	209	29	3

Die Farbe der Rohsäuren war hierbei etwas heller; selbstverständlich wären noch weitere Kontakte, vor allem Skelettkontakte zu versuchen.

Es wurde noch versucht, die hydrierten Rohseifen durch Aussalzen in gebrauchsfähige Seifen überzuführen. Durch diese Maßnahme sollten die zu Waschzwecken ungeeigneten niedermolekularen Anteile entfernt werden. Die vorgenommenen Handversuche führten allerdings zu keinem bemerkenswerten Ergebnis.

Schließlich wurde noch in einem Hydrierofen in Op. 140 ein kontinuierlicher Versuch über einem fest eingebauten Kontakt durchge-

führt (12/20.I.42 Ofen III). Als Katalysator dienten 100 ccm einer oberflächlich mit 10 %iger NaOH angeätzten NiAl-Legierung (40 : 60), die auf 2-4 mm Korngröße zerkleinert war.

Die Seifenlösung (7-10 g/100 Wasser) wurde von unten her in das Kontaktrohr eingebracht und lief oben über, so daß das Kontaktrohr ganz mit Flüssigkeit gefüllt war, H_2 wurde ebenfalls von unten her durchgeleitet. Die entspannte Seifenlösung wurde nun auf Farbe und UV-Gehalt untersucht. Bei 290° und einem Durchsatz von ca. 10 g Seife/Std. war eine Farbaufhellung schon an der Seifenlösung zu erkennen, jedoch stieg das UV in der Rohsäure auf ca. 4 %. Bei 300° war das UV wesentlich stärker angestiegen (10 - 12 %), es schied sich auch zeitweise eine Ölschicht auf der Seifenlösung ab. Unterhalb von 280° war die Einwirkung nur gering. Der Katalysator war nach dem ca. 8-tägigen Gebrauch nur wenig zerfallen. Dieser Versuch hat nur orientierenden Wert, weitere Versuche waren zugunsten anderer Arbeiten zurückgestellt worden.

Da die Neubildung von UV auch bei der Hydrierung von Seifen anscheinend unvermeidlich ist, wäre es am zweckmäßigsten, diese Operation nicht an den fertigen Rohseifen hinter der Harderstufe, sondern an den noch gelösten UV enthaltenden Rohseifenlösungen (nach Abtrennung des sich freiwillig abscheidenden UV) vor der Harderstufe zu versuchen.

Für die beabsichtigten neuen Versuche wären demnach folgende Versuchsbedingungen von Interesse:

- 1) Hydrierung von Oxydationsprodukt über fest eingebauten Ni-Kontakten bei 200 atm und höheren Drucken.
- 2) Hydrierversuche an den Rohseifenlösungen, wie sie jetzt in den Harderofen eingepumpt werden unter ähnlichen Bedingungen.
- 3) Hydrierung definierter Oxy- und Ketosäuren zur Ermittlung der entstehenden Produkte und Klärung der Frage, ob stets mit Bildung von neutralen Reduktionsprodukten zu rechnen ist.

Zusammenfassung.

Oxydationsprodukte aus der Paraffinoxydation wurden mit Nickelkontakten bei ca. 300° unter 200 Atm hydriert. Die aus den Hydrierprodukten isolierten Fettsäuren waren heller gefärbt und ergaben weniger Destillationsrückstand. Die Ketosäuren konnten völlig entfernt werden, Oxyssäuren und Lactone zum Teil. Ein Teil der Fettsäuren ging in neutrale Reduktionsprodukte über. Die Hydrierung wurde auch mit angeteigtem Kontakt im Sumpfenverfahren kontinuierlich durchgeführt.

Unter ähnlichen Bedingungen konnten auch wässrige Lösungen der Primärseifen hydriert werden; die hydrierten Produkte waren ebenfalls heller gefärbt, in den Fettsäuren waren die Oxy- und Ketosäuren vermindert, jedoch trat auch hier eine Neubildung von UV ein. Ein Vorversuch zur kontinuierlichen Durchführung der Seifenhydrierung über fest eingebauten Kontakt liegt vor.

Die Versuche wurden mit großen Unterbrechungen 1936/37 und 1941/42 durchgeführt.

gez. Schiller

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

61.
Journal-Auszug Nr. 298.
4.10.1944

FT

100000382

Dr. Schiller.

Versuche zur Trennung der überoxydierten Fettsäuren.

Herrn
H. Rauscher } z. B.
H. Rüginger

Zurück an
Ammoniaklaboratorium Op

100000333

Versuche zur Trennung der überoxydierten Fettsäuren.

Gez. G. Wietzel

Die in den Paraffinoxidations-Produkten vorkommenden überoxydierten Fettsäuren bestehen aus Oxysäuren, bzw. Laktonen (vor allem γ -Laktone) und Estoliden, Ketosäuren und Dicarbonsäuren. Unter Umständen ist auch mit Säure zu rechnen, die im gleichen Molekül mehrere dieser Gruppen enthalten. Die höheroxydierten Fettsäuren reichern sich bei der Destillation der Rohsäure in den höhersiedenden Fraktionen an, also z.B. in den Nachlaufsäuren und dem Weckerpech. Eine gewisse Menge solcher Substanzen findet sich aber in allen Fraktionen. Wie Dr. B. Weiß feststellte, kann man aus den Seifenfettsäuren den größten Teil der überoxydierten Anteile dadurch isolieren, daß man die Methylester der Seifenfettsäure in Petroläther gelöst über Kieselgel fließen läßt, wobei die Methylester der höheroxydierten Fettsäuren durch Adsorption festgehalten werden. Die Ketosäuren werden aber durch das Kieselgel nicht restlos erfaßt. Durch Auskochen mit Methanol können die adsorbierten Anteile wieder gewonnen werden.

Es bewährte sich hierbei folgende Arbeitsweise (nach Dr. Piloh): Man löst 300 g Methylester in 900 g Petroläther, läßt die Mischung durch eine Schicht von ca 600 g Kieselgel durchfließen und wäscht mit ca 900 g Petroläther nach. Das im Kieselgel verbliebene Adsorbat wird mit heißem Methanol extrahiert und nach Verdampfen des Methanols mit Petroläther aufgenommen. (Es fällt etwas SiO_2 haltig an.)^{*)}

Nachdem die überoxydierten Substanzen nach dieser Methode angereichert sind, kann man die einzelnen Verbindungsgruppen mehr oder weniger vollständig nach folgendem Analysengang trennen:

A) Abtrennung der Oxysäuren durch Verestern der OH-Gruppen mit Bernsteinsäureanhydrid und Abtrennen der entstandenen sauren

x) Bei einer Fettsäure aus TTH-Paraffin ergab sich eine Ausbeute von 81,5 % an reiner Fettsäure (Raffinat); 15,5% adsorbierte Anteile konnten wieder gewonnen werden, ein Rest blieb im Kieselgel zurück.

Bernsteinsäureester mittels Alkali.

B) Abscheidung der Ketosäuren durch Girards Reagens. Während die Fettsäuren bis zu dieser Stufe als Ester vorliegen müssen, wird zur weiteren Trennung verseift.

C) Die Dicarbonsäuren werden durch Lauge ausgezogen.

D) Zum Schluß werden die Laktone durch Behandeln mit der auf die Säurezahl berechneten Menge Lauge abgetrennt.

Zur Durchführung der einzelnen Stufen ist folgendes zu bemerken:

A) Zur Abtrennung der Oxysäuren muß das Fettsäuregemisch in Form von Methyl- oder Äthylester vorliegen. Man verestert die OH-Gruppen zweckmäßig mit Bernsteinsäureanhydrid (ev. auch mit Phthalsäureanhydrid) nach einer Arbeitsweise, die der OH-Zahlbestimmung von Verley und Bölsing nachgebildet ist und trennt die entstandenen Halbester durch Auflösen in Lauge und Ausziehen des neutralen Anteils mit Lösungsmitteln. Die Arbeitsweise wurde zusammen mit Dr. Pilch ausgearbeitet. Folgende Vorschrift wurde schließlich angewendet:

100 g Methylester der zu trennenden Fettsäure werden mit 25 g Bernsteinsäureanhydrid in 250 ccm Pyridin 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 25 ccm Wasser läßt man 2 Stunden stehen (Spaltung des überschüssigen Bernsteinsäureanhydrids), macht im Scheidetrichter mit n/1 NaOH schwach alkalisch (Phenolphthalein) und zieht mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird neutral gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vacuum getrocknet, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden ist.

Die wässrige Lösung, welche die Salze der Bernsteinsäurehalbester der Oxysäuren enthält, wird mit HCl angesäuert (Kongorot) mit Petroläther ausgeschüttelt, die Petrolätherschicht mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Durch Verseifung mit n/2 KOH erhält man daraus die freien Oxysäuren.

100 g Kieselgeladsorbat aus dem Methylester von W 1037:
SZ 2; VZ 265; COZ 37; OHZ 16; JZ 12, nach Angabe getrennt, er-

gaben:

89 g von Oxysäuren befreite Säure, SZ 0,3; VZ 270; COZ 20;
OHZ 5,6

6 g Oxysäure

Methylester der Oxysäure: VZ 245; OHZ 89; COZ 53.

Es wurde also ein Gemisch von Oxy- und Ketosäure abgetrennt, wenn es sich nicht um enolisierbare Ketosäuren handelt. ¹⁾

B) Abtrennung der Ketosäuren. Zur Abtrennung der Ketosäuren werden die Methylester der Fettsäuren mit den Girard-Reagenzien (Betainhydrazid, Pyridinium-Essigsäurehydrazid) nach der Vorschrift in Helv.Chim.Act. 19 (1936) 1095, behandelt. Eine restlose Entfernung der Ketosäuren war nur schwer zu erreichen, was vielleicht durch eine emulgierende Wirkung der Fettsäure zu erklären ist. Die abgeschiedenen Ketosäureester waren aber ziemlich rein.

Am besten bewährte sich folgende Arbeitsweise:

50 g Methylester in 50 ccm Methanol und 5 g Eisessig werden mit der Lösung von 8 g Betainhydrazid (oder 10 g Pyridiniumessigsäurehydrazid) in 70 ccm Methanol + 8 g Eisessig 2-3 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in eine Lösung von 8 g Natronlauge in ca 500 g Wasser + Eis einfließen gelassen und anschließend mit Äther die keine Ketogruppen enthaltenden Anteile ausgezogen und die Ätherschicht mit Wasser nachgewaschen.

In den wässrigen Anteilen werden die Ketosäureester durch Ansäuern mit konz. Schwefelsäure (ca 60 ccm) aus den Hydraziden freigemacht und können nach ca 1 stündiger Einwirkung der Säure bei Raumtemperatur mit Äther ausgezogen werden.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1) Kieselgeladsorbat aus W 1037 (Methylester, aus dem zuvor

1) Die niedere OH Zahl erklärt sich vermutlich in erster Linie durch einen Lactongehalt, da die freien Oxysäuren bei der Veresterung sicher z.T. in die Lactone übergehen (vgl. hierzu Lab.Ber. 1446 S.2). Die Kontrolle durch Bestimmung des Methoxylgehaltes der Ester steht im vorliegenden Fall allerdings noch aus. Andererseits liefert auch die verwendete Methode zur Bestimmung der OH Zahl mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei sekundären OH Gruppen leicht zu tiefe Werte.

D) Da ein Teil der Laktone bzw. Estolide sehr leicht verseifbar ist, bzw. mit der zugehörigen Oxysäure im Gleichgewicht steht, ist eine quantitative Abtrennung schwierig. Zunächst wurde versucht, mit Bicarbonat die freien Fettsäuren zu neutralisieren und die nicht angegriffenen Laktone durch Lösungsmittel aus den Seifen zu gewinnen. Bicarbonat bewährte sich jedoch bei diesem Verfahren nicht, da die Trennung unvollständig blieb und leicht Emulsionen entstanden. Etwas bessere Resultate ergaben sich bei Anwendung der auf die Säurezahl berechneten Menge Natronlauge und Extrahieren der Laktone mit Äther und Petroläther unter Zugabe von Alkohol:

200 g Säure aus Kieselgeladsorbat v.G.405 (Laktonzahl: 261-212 = 49) in Äther gelöst, dazu 750 ccm n/l NaOH. Die wässrige Schicht wird einige Male mit Äther gewaschen.

Ätherauszug: 28 g, SZ 11; VZ 162

Wasserauszug: 147 g, SZ 249; VZ 277

Verluste durch wasserlösliche Säure werden vermindert, wenn man statt Äther Petroläther verwendet und Alkohol zur Trennung der Emulsion zusetzt. Z.B. 50 g Fettsäure (SZ 216; VZ 230) in 250 g Alkohol gelöst + 192 ccm n/l NaOH. 3x mit je 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Petroläther mit 50 ccm Alkohol und einigen Tropfen n/l NaOH und dann noch 1-2x mit Wasser nachwaschen, ergab ca 2,9 g Lakton mit SZ 4,5 und VZ 154 und 47 g Säure SZ 216; VZ 225.

Dies Beispiel zeigt, daß eine restlose Entfernung der Laktone nicht erreicht wurde, daß aber ziemlich reine Laktone anfielen; bei einer Wiederholung des Versuchs wäre jedoch das Unverseifbare zu bestimmen, welches sich an dieser Stelle anreichern dürfte.

Die Durchführung dieses Trennungsganges beim Kieselgeladsorbat aus W 1037 ergab folgendes Resultat:

	SZ	VZ	COZ	OHZ	JZ
100 Teile Methylester des Adsorbats	2	265	37	14	12
lieferten 8 Tl. Oxysäureester		244	53	99	
der Rest: 86 Tl.					
lieferten 5 Tl. Ketosäureester	4	212	202		
Rest: 77 Tl.		263	9-14		10
" verseift lieferten					
70 Tl. freie Fettsäure	256	263			
lieferten					
14 Tl. Dicarbonsäure	448		24		
Rest 56 Tl. Fettsäure	216				
lieferten 2 Tl. Lacton	1	165			
" 54 Tl. Fettsäure	216	225			

Die Menge des Adsorbats betrug, wie erwähnt, ca 16% der gesamten Fettsäure; demnach errechnet sich für die gesamte Fettsäure ein Gehalt von mindestens 1,3% Oxysäure, 0,6% Ketosäure, 2,4% Dicarbonsäure und 0,4% Lacton. Die am Kieselgel sehr fest adsorbierte und nicht wiedergewonnene Menge von 2-3% der gesamten Fettsäure ist hierin nicht enthalten. Wahrscheinlich sind dies vorwiegend Dicarbonsäuren, da solche bei Vergleichsversuchen besonders schwer aus dem Kieselgel zurückzugewinnen waren (Dr. Pilch).

Die Trennung war also nicht quantitativ und befriedigte deshalb nicht ganz. Insbesondere war die Abtrennung der Ketosäure in Stufe II nicht ausreichend, sodaß die ausgewaschenen Dicarbonsäuren noch beachtliche Mengen Ketosäuren enthielten. Die Abtrennung der Ketosäuren müßte wohl zweimal durchgeführt werden. Wenn auch dem beschriebenen Trennungsgang noch Mängel anhaften, so könnte er doch den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bilden.

gez. Schiller

Die Versuche wurden Anfang 1940 durchgeführt.

63/295

Herrn Dr. Zehsthofer z. H. 15.9.44

" Dr. Rümcke z. H.

" Dr. Petrovski z. H.

Dr. v. Czetsch

Studien über öllösliche Seifen.

Gez. G. Wietzel

Studien über öllösliche Seifen.

Neben den Öl/Wa-Emulgatoren besitzen die Wa/Öl-Emulgatoren in der Technik und Industrie größere Bedeutung. Mit ihrer Hilfe werden Bitumina emulgiert, Salben hergestellt.

Bisher hat man nur eine Gruppe von guten Wa/Öl-Emulgatoren, die der Pharmazie zwar zur Verfügung stehen, die aber infolge ihres Preises für die Technik nicht in Frage kommen. Es handelt sich um die Sterine und zwar nur um diejenigen, die mit Digitonin gefällt werden.

Die Technik benutzt die Ca-Seifen von Fett und Naphthenseifen um Wa/Öl-Emulsionen herzustellen. Dies wird bisher nach rein empirischen Gesichtspunkten durchgeführt, systematische Untersuchungen liegen nicht vor, da bisher die Methoden zur Prüfung dieses Emulsionstyps fehlten. Da in der Wasserzahlkurve, über die ich unlängst berichtete, eine Testmöglichkeit gegeben ist, waren folgende Probleme zu klären:

1. Ist die Calciumseife der beste Emulgator oder sind die Seifen anderer Metalle, Li, Mg, Fe, Cu, Al, besser brauchbar?
2. Welchen Bau haben die am besten geeigneten Fettsäuren, sind kurz- oder langkettige, verzweigte, Harz- oder Naphthenseifen vorzuziehen?
3. Sind die Emulsionen echte oder Pseudoemulsionen?
4. Kann man die Emulsionen haltbarer machen?

Die Versuche zur Klärung des Punktes 1 wurden mit folgenden Fettsäuren angestellt: C₆, C₈, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, Vorlauf C₆ - C₉, Seifenfettsäure, Nachlauf II, Ölsäure, Ricinolsäure und Naphthensäure. Die verschiedenen, großenteils festen oder salbigen Salze wurden einerseits 1 %ig und 10 %ig in Vaseline und andererseits 1 %ig in Motorenöl gelöst. Mit Ausnahme des ricinolsauren Calciums, das sich in Vaseline nicht löst, waren alle Salze in den obengenannten Kohlenwasserstoffen löslich. Die Calciumsalze erhöhten die Wasserzahl (die Wasserzahl gibt die Menge Wasser in Gramm an, die 100 g der Ölkomponente einer Wa/Öl-Emulsion bei Zimmertemperatur dauernd festhalten kann) vom Vaseline, die ca. 10 ist, laut folgender Tabelle:

100000391

Calciumsalz gemischt mit	Vaselin	und Motorenöl
Fettsäuren	1 %	1 %
C ₆	11	80
C ₈	10	118
C ₁₁	4	-
C ₁₂	5	140
C ₁₃	19	118
C ₁₄	22	72
C ₁₆	10	150
C ₁₈	14	-
C ₂₀	20	164
Vorlauf C ₆ - C ₉	12	84
Seifenfettsäure	38	139
Nachlauf II	70	190
Ölsäure	63	220
Ricinolsäure	unlös.	96
Abietinsäure	36	141
Naphtthensäure	46	170

Die gesättigten Emulsionen auf der Basis von Ca-Seifen machen frisch bereitet einen hervorragenden Eindruck, trennen sich aber innerhalb weniger Stunden. Die Magnesiumseifen bzw. die damit hergestellten Emulsionen verhalten sich den Calciumpräparaten ähnlich. Die Li-Seifen sind wasserlöslicher und bilden ein Bindeglied zwischen Na- und Ca-Seifen. Als Emulgatoren sind sie mehr Ca-Seifenähnlich und liefern Wa/Öl-Emulsionen.

Von allen Ca-, Mg- und Li-Seifen, also von insgesamt 144 Probeemulsionen waren nur einige wenige stabil und zerfielen erst bei erhöhter Temperatur. Es sind dies:

Zusammensetzung	zers. Temp.
10 % Vaselin Calcium C ₆	90°
10 % Vaselin Calcium C ₈	80°
10 % Vaselin Calcium C ₁₆	83°
10 % Vas. Calcium Nachlauf II	54°
10 % Mg Vas. Nachlauf II	80°
10 % Vas. Mg Naphtthensäure	80°
10 % Vas. Li Seifenfettsäure	58°
1 % Motoröl Mg C ₁₆	70°
1 % Motoröl Mg Nachlauf II	70°

Das ganze Verhalten der geprüften Emulgatoren läßt darauf schließen, daß es sich um Emulgatoren handelt, denen jede stabilisierende Wirkung abgeht. Es ist gleichgültig, ob man die Ca-, Mg- oder sonstige Seifen verwendet. Die weiteren Versuche wurden daher mit den am leichtesten zugänglichen Calcium-Seifen angestellt. Ich versuchte durch Zusätze zur Öl- und Wasserphase die fehlende Stabilisierung herzustellen. Als Zusätze wurden verwendet:

Ölphase

- 5 % Bienenwachs
- 3 % Wollfett
- 3 % Cetylalkohol
- 3 % Walrat

Wasserphase

- 1 % Tylose in Wasser
- 2 % polyacrylsaures Natrium

Die Resultate waren:

1. Bienenwachs mit Ca-Salz der Nachlauffettsäure II. 20, 30, 40, 50, 60 % in Vaseline und Motoröl. Je größer der Ca-Seifenzusatz um so kleiner die Wasseraufnahme. Die Mischungen ab 40 bzw. 50 % waren stabil, die mit geringerem Zusatz instabil.
2. Wollfett mit denselben Seife-Vaseline-Motoröl-Mischungen. Halten ab 30 % Ca-Seifen fallend von 60 (bei Vaseline) bzw. 90 % (bei Öl) bis 28 bzw. 66 % die Temperatur aus, ein Resultat, das natürlich auch Wollfett allein erreicht.
3. Cetylalkohol. Resultate mit 20 %igen und höheren Mischungen nicht befriedigend. Zersetzung oder geringe Wasseraufnahme.
4. 3 % Walratzusatz. Keine Verbesserung der Emulgierwirkung durch den Zusatz bei 1, 10, 20, 30 %igen Vaseline- bzw. Öl-Emulgatorverarbeitungen.
5. Tylosezusatz zur Wasserphase verbessert die Temperaturbeständigkeit der Wa/Öl-Emulsionen, die durch Verschmelzen von 20 und mehr Prozent Ca-Seife (Nachlauf) und Einarbeiten der Tylozelösung entstehen. Diese Tatsache besitzt Interesse, da man auf diesem Wege die instabilen Wa/Öl-Emulsionen anscheinend zu einem gewissen Grad festigen kann.
6. Zusatz von 2 % Viscol SMA (polyacrylsaures Natrium) zur wäßrigen Phase. Die Resultate decken sich mit denen von Punkt 5, doch sind hier schon 10 %ige Seifen-Vaseline-Wasser-Emulsionen stabil. Bei der Öl-Emulgator Wasser-Emulsion war nur die Mischung mit 10 % Seife stabil.

Zusammenfassung: Anhand der Wasserzahlkurven von insgesamt 632 Mischungen Ca-Salz-Vaseline bzw. Einheitsmotoröl, denen z.T. noch Emulsionsverbesserer zugefügt waren, wurde die Emulgierwirkung der Ca-, Mg-, Al-, Ba-, Li-, Cu- und Fe-Seifen zahlreicher Fettsäuren geprüft. Allen diesen Emulsionen gemeinsam ist die Tatsache, daß die Gemi-

scho zwar große Mengen Wasser aufnehmen, den Großteil aber binnen kurzer Zeit wieder abgeben. Der Zusatz von Emulsionsverbesserern erhöht die Halbarkeit und Temperaturbeständigkeit nicht. Man ist nicht in der Lage festzustellen, daß die eine oder andere Fettsäure besonders gut emulgierende Ca- oder sonstige Salze liefert oder daß mit der Kettenlänge etwa die Emulgierkraft in irgend einer Weise parallel geht. Dies läßt darauf schließen, daß es bei den Wa/Öl-Emulsionen genau wie bei den Öl/Wa-Emulsionen auch Pseudoemulsionen gibt und daß die fettlöslichen Seifen solche Pseudoemulgatoren vom Wa/Öl-Typ darstellen.

Die zweite Folgerung aus den Versuchen ist die, daß man haltbare Wa/Öl-Emulsionen mit öllöslichen Seifen als Emulgatoren nur dann herstellen kann, wenn man das scheinbar sehr große Aufnahmevermögen nur zu Bruchteilen ausnutzt.

h. Tsch

Herrn Dr. Kölbl z. Verbleib

F. T. a

1000000001

66

224
A.K.F.

Ammoniaklaboratorium Op.

Journal-Auszug Nr.
vom 29. Aug. 1940

Dr. Kö b l :

Prüfung der Eigenschaften von Seifen aus Fettsäuren von
der Kettenlänge C₁₀ - C₂₀ und aus Fraktionen der Seifen-
fettsäure aus der Paraffinoxydation.

100000395

Ammoniaklaboratorium Oppau

den 29. August 1940.

Dr. Kö/Nt.

Prüfung der Eigenschaften von Seifen aus Fettsäuren
von der Kettenlänge C₁₀ - C₂₀ und aus Fraktionen der
Seifenfettsäure aus der Paraffinoxydation.

Übersicht

- 1) Wasch- und Schaumeigenschaften von Seifen aus reinen Fettsäuren
C₁₀ - C₂₀.
- 2.) Wasch- und Schaumeigenschaften von Seifen aus 10 Fraktionen der
Seifenfettsäure W. 1045.
- 3.) Die Eignung der 10 Fraktionen zur Herstellung von Seifenstücken;
die Eigenschaften der Seifen im Stück und in Lösung.

ang. G. Wiesel

1.) Die Schaum- und Wascheigenschaften der Seifen aus geradzah-
ligen Fettsäuren sind bereits eingehend untersucht worden (s. La-
bor-Bericht Nr. 1490 von Dr. Heinze). Wie aus den Laborberich-
ten Nr. 1595 (Dr. Schiller) und Nr. 1601 (Dr. B. Weiß und Dr. Haa-
se) hervorgeht, enthält die durch Oxydation von Paraffin herge-
stellte Seifenfettsäure PS_{14} neben einem geringen Anteil verschie-
dener Säuren (Oxysäuren, Ketosäuren u.a.) zu gleichen Teilen ge-
radzahlige und ungeradzahlige Fettsäuren. Es war daher von Interes-
se, das Verhalten der ungeradzahligen Fettsäuren in ihrer Wirkung
als Seifen zu untersuchen.

Ausgehend von Alkoholen mit gerader Kohlenstoffzahl wurden über die
Jodide und Cyanide die Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl
hergestellt. Diese wurden dann als Seifen der üblichen Untersuchung
betreffend Schaum- und Wascheigenschaften unterworfen. Wie aus den
Abbildungen 1 - 5 zu ersehen ist, fügen sich die Werte der Wasch-
und Schaumeigenschaften der ungeradzahligen Fettsäuren durchwegs
in den Kurvenzug der geradzahligen ein.

In der Waschwirkung auf künstlich angeschmutzte Wolle bei $45^{\circ}C$
zeigt sich der Maximalwert bei C_{17} (gegen C_{16} bei Dr. Heinze)
wobei das Maximum etwas breiter ist. In der Baumwollwäsche bei
 45° und $100^{\circ}C$ liegt das Maximum bei $C_{17} - C_{18}$, wobei die Kurve
bei $45^{\circ}C$ etwas tiefer ansetzt. Die Kurve für angeschmutzte Vistra
(Abb. 4) bei $45^{\circ}C$ ist der ^{für} Baumwolle ähnlich. Die Schaumwirkung
zeigt überaus hohe maximale Werte im Vergleich zu den Untersu-
chungen von Dr. Heinze (s.o.). Das Maximum, das von Dr. Heinze
bei C_{14} gefunden wurde, verbreitet sich noch auf C_{15} . Von ungefähr
 C_{13} bis C_{18} erreichen bzw. übertreffen die Seifen den Wert der
Nurpurseife.

2.) Zum Vergleich mit obigen Fettsäuren wurde die Seifenfettsäure
 PS_{14} über die Methylester in 10 gewichtsgleiche Fraktionen im Va-
kuum destilliert (Tab. 1). Die Fraktionen wurden verseift, die
Säuren in Freiheit gesetzt und zu Seifen verarbeitet. Die Lösungen
der letzteren wurden dann der üblichen Untersuchung unterworfen.

Vergleicht man die Schaumfähigkeit der Seifen aus den einzelnen
Fraktionen (Abb. 6) mit der Schaumfähigkeit der einzelnen Fettsäu-
ren, so fällt vor allem der Unterschied in der Höhe der maxi-
malen Werte auf (160% gegen 105 bzw. 80%). Das Maximum ist für

Tabelle 1.

100000397

Fraktions Nr.	Siedebereich (Dampf)	Druck m/m Hg	Vz des Esters	mittl. Ketten- ^{x)} länge der Fett- säuren.	OH-Zahl
1	62-110°C	1,5	282,5	11	0
2	110-124	"	266,0	12	-
3	124-138	"	252,5	12,5	0
4	138-149	"	241,0	13,5	-
5	149-162	"	226,0	14,5	0
6	162-170	"	215,0	15,5	-
7	170-178	"	201,5	16,5	0
8	178-188	"	191,0	17,5	-
9	188-199	"	180,0	18,5	0
10	199-210	"	161,5	21,5	-
Rückst.	-	"	143,0	24,5	0

destilliertes Wasser gegen C₁₃ verschoben.

Ebenso fällt beim Vergleich der Kurven der Waschwirkung der reinen Seifen und der Fraktionen der Unterschied in der Höhe des Maximums, sowie dessen Verschiebung gegen die niedrigeren Kettenlängen bei den Fraktionen auf (Abb. 7). Bei letzteren liegt das Maximum für Wolle und Baumwolle bereits bei C₁₅, während bei den reinen Seifen der maximale Wert bei C₁₇ bzw. C₁₈ liegt. Der bis zu C₁₄ - C₁₅ ähnliche Verlauf der beiden Kurvenpaare läßt darauf schließen, daß die höheren Fraktionen verunreinigt sind. Über die Art der Verunreinigung kann auf Grund vorliegender Daten nichts ausgesagt werden.

x) Die angegebene Kettenlänge ist aus der Verseifungszahl berechnet und stellt einen Mittelwert der in den Fraktionen vorliegenden Säuregemische dar.

3.) Weiters wurde nun versucht, aus den einzelnen Fraktionen der Seifenfettsäure pilierte Seifen herzustellen. Während es möglich war, aus den einzelnen Fraktionen von 1 - 7 x) noch einen Seifenstrang aus der Strangpresse zu bekommen, zerfiel von Fraktion 8 aufwärts der Seifenstrang und es konnte kein Seifenstück erhalten werden. Es wurde bereits früher festgestellt (Journalauszug Nr.212 von Dr. Luther), daß reine Undecan-, Palmitin- und Stearinsäure für sich allein keine pilierten Seifenstücke ergeben. Seife aus Caprinsäure läßt sich nur schlecht pilieren. Fraktionen aus Paraffinfettsäuren, die vorwiegend C₉, C₁₀, C₁₁ und C₁₄ enthielten, ergaben pilierbare Seifenstücke. Die Seifen aus den Fraktionen 1-7 wurden dann der Gebrauchsprüfung, wie sie von Dr. Luther angewendet wurde, unterzogen. Das Resultat ist in Tabelle 2 und Abb.8 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Vers.Nr.	Fraktions Nr.	Mittl. Kettenl.	Schaumzahl Rheinwasser	Anzahl d.Risse	Abrieb in g.
860	1	11	4,5	Oschuppig	9,4
861	2	12	4,5	4	6,6
862	3	12,5	4,8	19	4,8
863	4	13,5	4,0	19	3,8
864	5	14,5	3,9	17	3,5
865	6	15,5	1,8	10	4,0
866	7	16,5	0,25	6 schup.	3,9

Zur Ermittlung der Schaumzahl werden die Seifen in gleichen Zeitabständen zehnmal unter denselben Bedingungen wie bei gewöhnlicher Handwäsche abgewaschen, wobei abwechselnd eine Hand gespült

x)
Da Fraktion 7 zur Herstellung von Stückseifen nicht ausreichte, wurde 2/3 Fraktion 7 und 1/3 Fraktion 8 zusammen gegeben. Der Einfachheit halber wird immer Fraktion 7 angegeben.

mit dem der anderen Hand anhaftenden Schaum wieder eingeseift. Das Mittel aus der Zahl der Wiederholungen ergibt die Schaumzahl. Nach dem Abtrocknen wird die Anzahl der Risse und der Gewichtsverlust festgestellt.

Die bis Fraktion 5 gute Schaumfähigkeit nimmt bei den höheren Fraktionen sehr stark ab, was auch mit der Schaumfähigkeit der Lösungen aus den Fraktionen in Einklang steht (s. Abb. 6). Merkwürdigerweise durchläuft die Anzahl der Risse ein Maximum. Die Seifen aus den niedersten Fraktionen zeigen feine Risse, die nicht als solche gewertet werden und dadurch ein falsches Bild geben. Die Abnahme der Risse bei Fraktion 6 und 7 steht zu der Tatsache, daß die nächst höhere Fraktion keine pilierbare Seife mehr gibt, in Widerspruch.

Weiters wurde die Seife einer Prüfung unterworfen, die auch von Dr. Luther schon verwendet wurde. Die Seifen werden 1/2 Stunde in destilliertes Wasser gelegt, die Gewichtszunahme festgestellt, hierauf im Vakuum mehrere Stunden getrocknet, die Gewichtsabnahme und die Anzahl der auftretenden Risse festgelegt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Tabelle 3.

Vers.Nr.	Fr. Nr.	Gewichtsänderung in g ^{x)}		Anzahl d. Risse	Wasserabgabe im Vakuum x2)
		in Wasser	im Vakuum		
860	1	- 7,5	- 8,3	0 streifig	0,8
861	2	- 3,5	- 5,4	7	1,9
862	3	0,5	- 3,5	22	4,0
863	4	2,1	- 1,6	24	3,7
864	5	1,8	- 1,9	22	3,7
865	6	0,5	- 2,8	13	3,3
866	7	0,5	- 3,1	8	3,6

x) Auf das Trockengewicht der Seife vor dem Versuch bezogen, der positive Wert bedeutet Zunahme, der negative Abnahme.

x2) Differenz der Spalte 3 und 4.

100000000

Von den niederen-Fraktionen geht beim Quellen im Wasser ein beträchtlicher Teil in Lösung. Bei der Kettenlänge von C_{14} zeigt sich eine maximale Quellung, die mit steigender Kettenlänge wieder abnimmt. Die Wasserabgabe im Vakuum beginnt mit kleinen Werten bei den ersten Fraktionen, um ungefähr ab Fr. 4 konstant zu werden. Die Anzahl der Risse nach dem Trocknen im Vakuum durchläuft ebenso wie die Rißbildung während des Gebrauches ein Maximum bei der 4. Fraktion. Allerdings sind in der Anzahl der Risse andere Erscheinungen der Oberfläche, wie Schuppenbildung, Klebrigkeit usw. nicht ausgedrückt. Ebenso kann zwischen großen und kleinen Rissen nicht unterschieden werden. Es wäre anzunehmen, daß mit der Abnahme der Pilierrfähigkeit eine Erhöhung der Anzahl der Risse auftritt.

Aus den ersten fünf Fraktionen wurde dann eine Seife hergestellt, die folgende Eigenschaften aufwies:

Tabelle 4. Gebrauchsprüfung.

Vers.Nr.	Frakt.Nr.	Schaumzahl Rheinwasser	Anzahl der Risse	Abrieb.
890	1 - 5	2,9	3	3,4

Quellprüfung.

Vers.Nr.	Gewichtsänderung in Wasser	im Vakuum	Anzahl der Risse	Wasserabgabe im Vakuum
890	0,5	- 2,0	3	2,5

Obwohl die Seife Nr. 890 aus gut schäumenden Fraktionen hergestellt ist, ist der Schaumwert und demgemäß auch der Abrieb niedrig. Merkwürdigerweise ist die Anzahl der Risse sehr niedrig, was wahrscheinlich auf einen Mischeffekt zurückzuführen ist. Es hat sich auch

bei späteren Versuchen herausgestellt, daß Natronseifen von Fettsäuren die durch Destillation ihres Ester gereinigt wurden, nur geringe Rißbildung aufweisen.

Von den einzelnen Fraktionen wurde auch die 5%ige Lösung ihrer Na - Seifen auf p_H (bei $90^\circ C$), rel. Viskosität ($60^\circ C$) und Oberflächenspannung (Ringabreißmethode bei $60^\circ C$) untersucht. Aus der Abb. 9 ist zu ersehen, daß mit steigender Kettenlänge ein schwacher Anstieg im p_H , gemäß einer stärkeren Hydrolyse, vorhanden ist. Die Oberflächenspannung fällt, wie erwartet, und durchläuft ein Minimum bei Fraktion 7 und 8. Die Viskosität steigt und erreicht bei Fraktion 9 einen maximalen Wert.

100000402

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

- 1.) Wasch- und Schaumfähigkeit von Seifen aus ungeradzahligen Fettsäuren entsprechen durchaus den Werten ihrer geradzahligen, benachbarten Fettsäuren.
- 2.) Die Wasch- und Schaumfähigkeit von Seifen aus Fraktionen der Seifenfettsäure erreichten nicht die hohen Werte der einzelnen reinen Fettsäuren. Die maximalen Werte sind etwas gegen niedrige Kettenlängen verschoben.
- 3.) Aus den einzelnen Fraktionen allein konnte bis Fraktion 7 eine pilierte Seife hergestellt werden. Bei der Gebrauchsprüfung zeigte ein Maximum der Ribbildung bei der Kettenlänge $C_{13} - C_{14}$. die Schaumfähigkeit nahm bei den höheren Kettenlängen stark ab.

V. W.

Waschwirkung reiner Seifen.

Abb. 1

Wolle 45°C

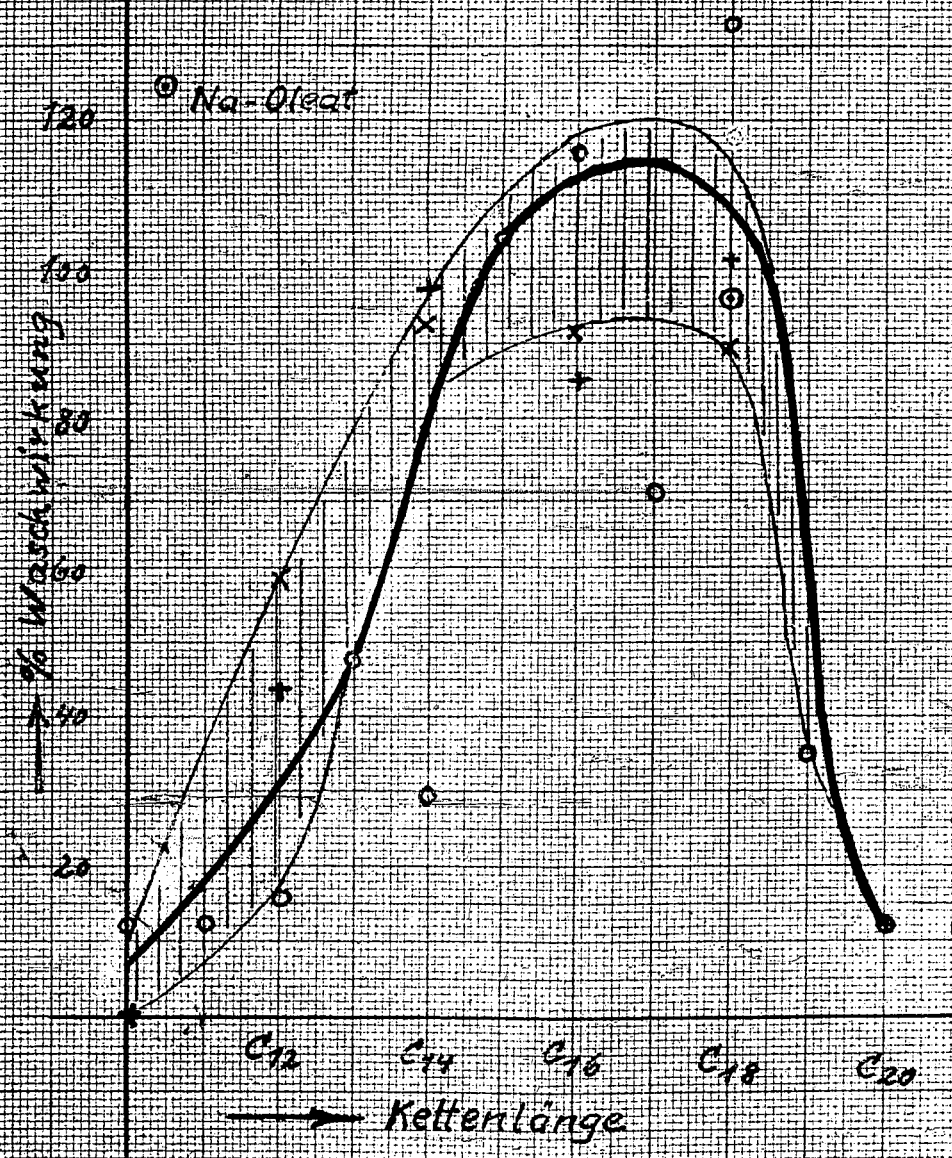


Abb. 2

Baumwolle 45°C

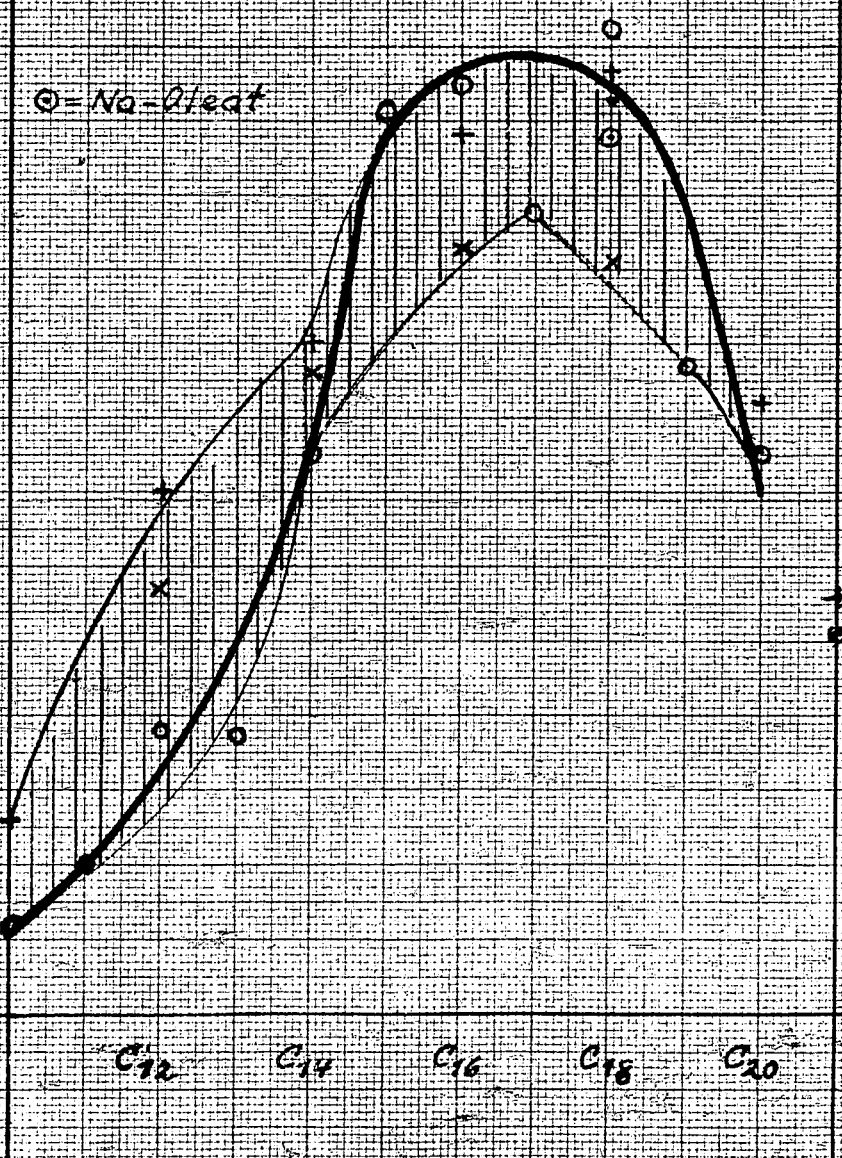


Abb. 3

Baumwolle 100°C



100000101

Waschwirkung reiner Seifen

Abb. 4

Vistra 45°C

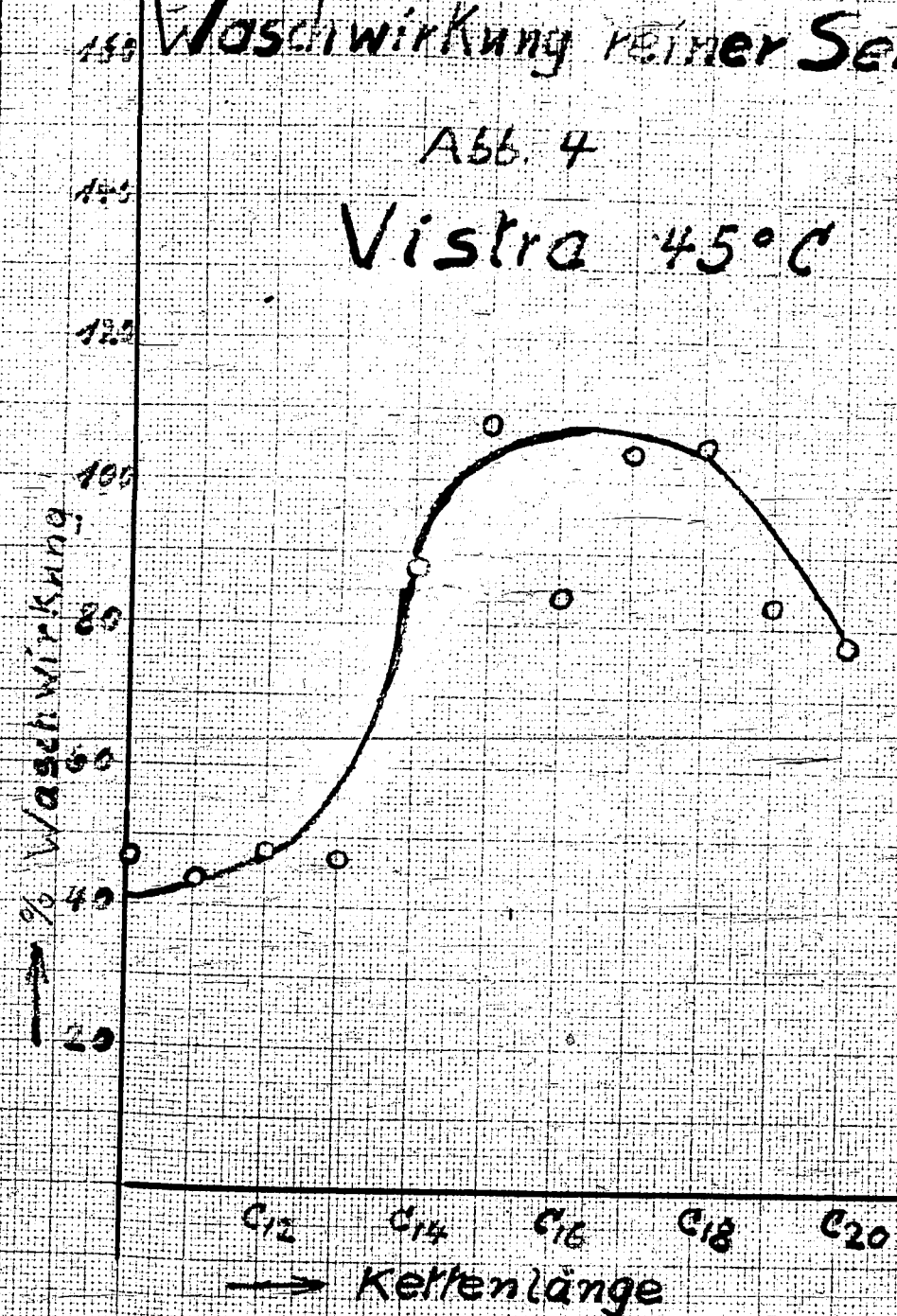


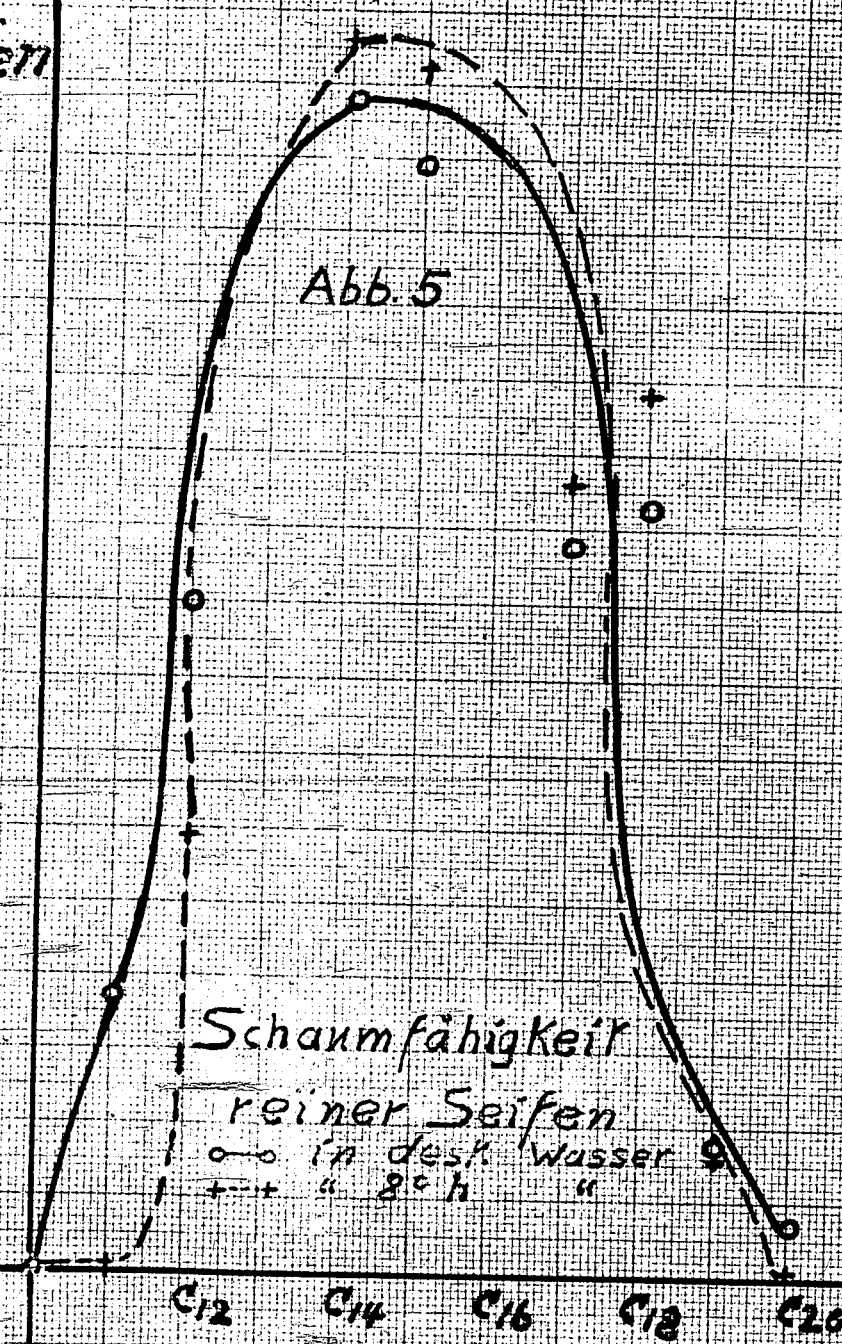
Abb. 5

Schaumfähigkeit

reiner Seifen

o o in dest. Wasser

+ + " 8°C h "



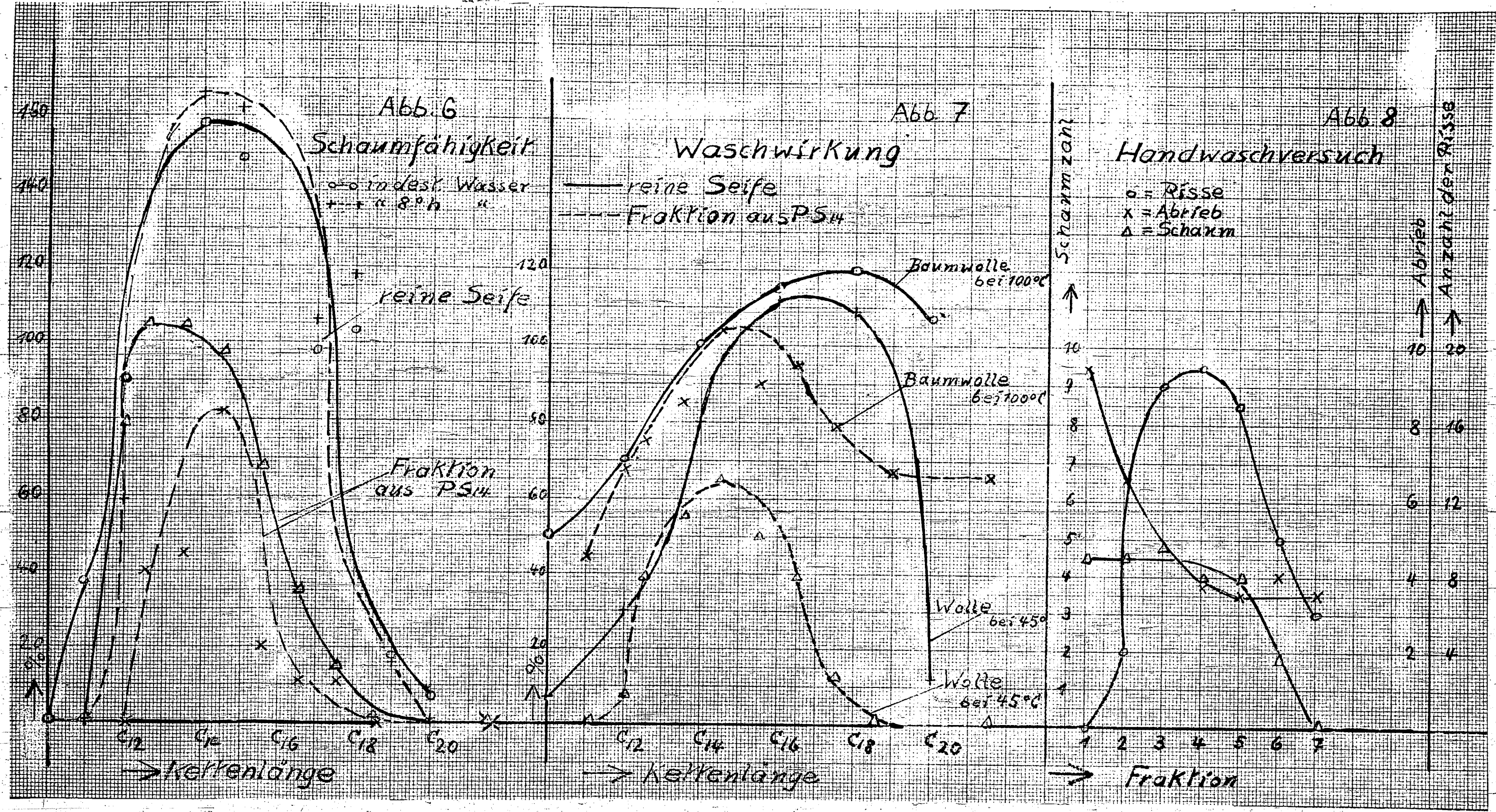
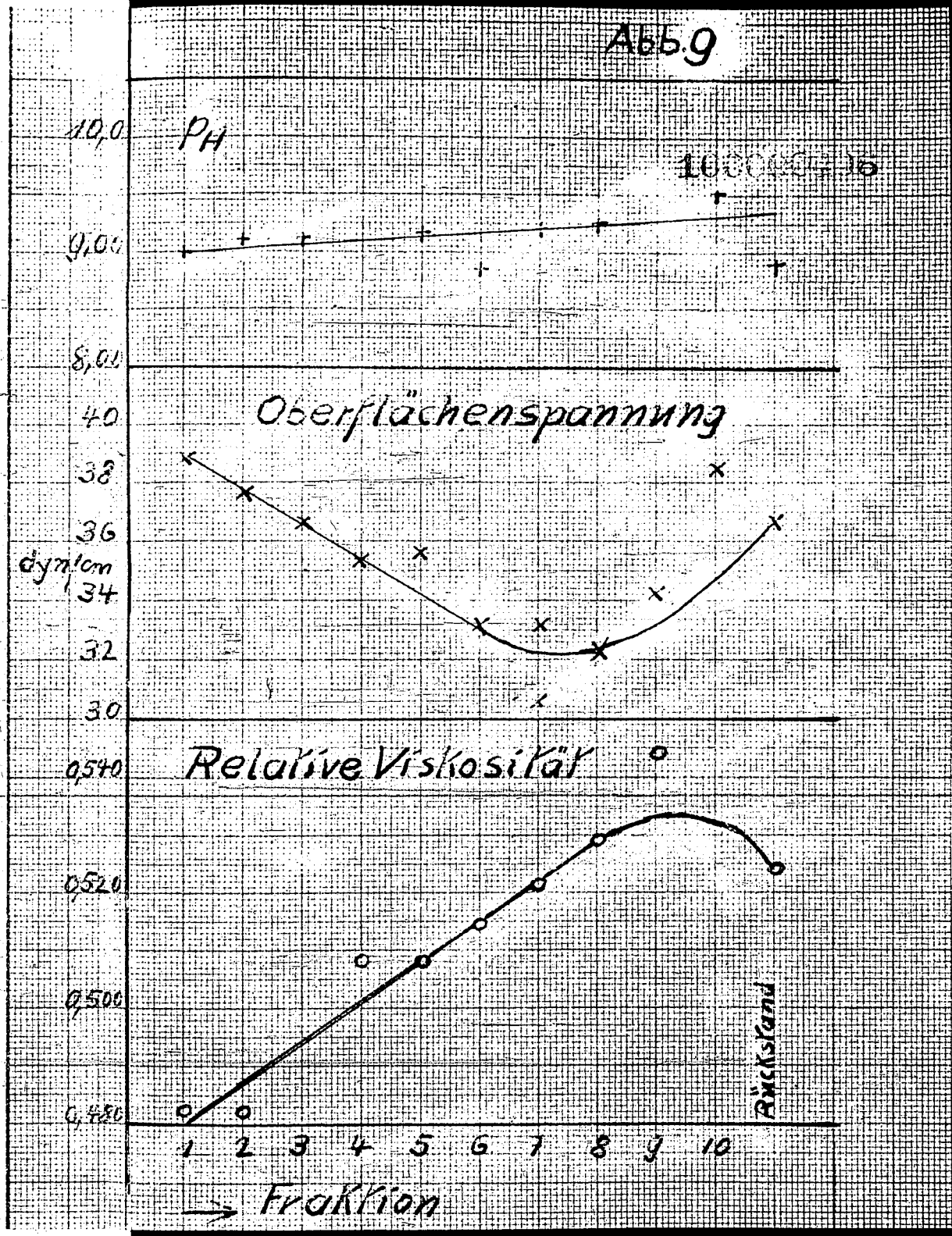


Abb. 9



1g
J. Gimm
Synthetische Futtermittel.

Die natürlichen Futtermittel, besonders die wasserreichen Grünfuttermittel enthalten vorwiegend Kohlehydrate; der Gehalt an Fett und auch Eiweiss ist meist gering. In normalen Zeiten wurden grosse Mengen eingeführter Eiweiss- und fettreicher Mastfuttermittel wie Sojaschrot, Erdnusskuchen, Fischmehl von der deutschen Landwirtschaft verbraucht, die heute fehlen. Diese Auslandsprodukte sind z.T. sehr billig.

Auch die fett- und eiweisshaltigen Futtermittel, welche die deutsche Landwirtschaft selbst erzeugt, sind billig, da die hochwertigen Nährstoffe nicht isoliert werden müssen; der Tiermagen vermag diese Nährstoffe auch in grosser Verdünnung zusammen mit den Rohfasern noch gut auszunützen; eine konzentrierte Anwendung hochwertiger Nährstoffe in der Tierernährung hat sogar Nachteile.

Ein Versuch, hochwertige konzentrierte Nährstoffe auf synthetischem Wege zu schaffen, hat nur Sinn bei geringstem Kosten- und Materialaufwand. Es ist vollkommen aussichtslos, mit den z.Zt. bekannten Darstellungsmitteln etwa isolierte, den natürlichen Triglyceriden nahekommenden synthetischen Produkte als tierische Nahrungsmittel einführen zu wollen. Aussichtsvoll dagegen ist z.T. die Verwendung der bei der Kohlenwasserstoffoxydation direkt anfallenden Rohstoffgemische. Dieses Rohstoffgemisch ist im Gegensatz zu den Naturfetten kein Glycerinester, enthält aber eine beträchtliche Menge an inneren Estern zwischen Fettsäuren und Oxyfettsäuren neben freien Fettsäuren. Die Ester sind mit grösster Wahrscheinlichkeit ebenso verdaulich wie die natürlichen Triglyceride, nachdem erwiesen ist, dass auch die ungeradzahligen in der Natur sehr seltenen Fettkörper auch verdaulich sind.

Die Rohstoffbasis für solche Produkte (wie auch für etwaige synthetische Eiweisskörper) ist der aliphatische Kohlenwasserstoff; deshalb gehören diese Arbeiten zur Kohlenwasserstoff-Synthese, zum "Hochdruck". Eine erfolgreiche Einführung solcher Produkte in die Tierernährung bedeutet die Gewinnung eines neuen, ausserordentlichen Absatzgebietes für die Kohlenwasserstoff-Chemie. Die Versuche auf dem neuen Gebiete sind besonders kriegswichtig.

Ausgangspunkt für meine Überlegungen war die Tatsache, dass man wasserreiches Grünfutter unter Vermeidung des Trocknens durch Einsäuerung (Silage) in haltbare Grünfutterkonserven umwandeln kann. Ein Zusatz von Säuren, meist Ameisensäure, unterbindet die Entwicklung schädlicher Bakterien (Buttersäuregärung) und lässt bevorzugt die gutartigen Milchsäurebakterien sich entwickeln. Meine Idee war nun, die an sich mindestens unnütze Ameisensäure durch eine Fettsäure zu ersetzen, die gleichzeitig den Nährwert des Grünfutters erhöht. Ich habe daher im Frühjahr 1943 mit Landsberger Gemenge und Futterroggen auf dem elterlichen Hofe Einsäuerungsversuche in Flaschen durchgeführt unter Zusatz von 1 - 2 % Gatschoxydationsprodukten und konnte eindeutig feststellen, dass die Oxydationsprodukte ebenso wirksam waren wie die Ameisensäure. Die Schwierigkeiten bestanden zunächst in der schlechten Verteilbarkeit des Oxydationsproduktes und dem unangenehmen Geruch.

Im September 1943 habe ich Herrn Dir. Strübele von der Landwirtschaft

Abteilung Mitteilungen von meinen Versuchen gemacht; er hat mir bereitwilligst Unterstützung zugesagt und mich an einen Herrn auf dem Limburgerhof verwiesen. Nachdem ich auf tel. Anfrage dort sehr wenig Entgegenkommen fand, entschloss ich mich, die Grundlagen des Problems allein und auf eigenes Risiko zu klären; ich setzte die Versuche auf dem elterlichen Hofe mit Unterstützung meines Bruders nach 3 Richtungen fort:

- 1.) Es wurden nach Verbesserung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Feinverteilung der Oxydationsprodukte die konservierenden Eigenschaften an schwer konservierbaren Runkeln und Futterübenschnitzeln fortgesetzt.
- 2.) Es wurden Fütterungsversuche durchgeführt, um die Frage der Verdaulichkeit und Verwertung durch den tierischen Organismus zu erproben.
- 3.) Es wurde versucht, gleichzeitig stickstoffhaltige Produkte mit den fetthaltigen zu einer Art Futtereweiss zu kombinieren.

Die nötige Feinverteilung des Oxydationsproduktes mit den Grünfuttarmassen lässt sich rationell nur durch Emulgierung erzielen. Es war nun ein grosser Vorteil, dass schon durch eine teilweise Verseifung der freien Fettsäuren das Produkt leicht in emulgierte Form übergeführt werden konnte; allerdings muss zur Verdünnung das Wasser jeweils etwas über den Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes erwärmt werden.

Als Verseifungsmittel wurden Alkalien (Soda) ferner Alkali-phosphate, weiter Amine, Diamine, z.B. Hexamethylendiamin bzw. Tetramin, ferner Kondensationsprodukte von stickstoffhaltigen Verbindungen mit den Oxydationsprodukten, z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Oxyfettsäurekondensationsprodukte entsprechend einer eigenen Anwendung, weiter solche aus fettsauren Ammoniumverbindungen mit Aldehyden, ferner Fettsäureamide, hergestellt durch Behandeln von Oxydationsprodukten mit NH_3 unter Druck und H_2O -Abspaltung.

Diese Verbindungen, die meist ein gutes Emulgiervermögen besitzen, brachten die gewünschte Einbeziehung von stickstoffhaltigen Produkten in den Fettsäurekörper zum Zwecke der Gewinnung eiweiss-ähnlicher Futtermittel.

Diese Erweiterung des Problems würde zunächst auch eine starke Erschwerung bedeuten, wenn nicht in der tierischen Ernährung Darmbakterien die allergrösste Rolle spielen bei der Umformung der aufzunehmenden Nahrungsbestandteile in gut resorbierbare Stoffe. Die Vermehrung und Unterstützung der nützlichen Darmbakterien durch geeignete Zusatzstoffe ist ein weiteres Sondergebiet dieses Problems, das noch in Verbindung mit einem Biologen besonders bearbeitet werden soll.

Versuche-Resultate.

A. Herstellung der Oxydationsprodukte.

Für die Versuche wurden aus Rohstoffgründen hydrierte Gatsche von Braunkohlen und Erdöl (Brabag, Nerag, Lützkendorf) oxydiert auf ein spez. Gewicht von $d_{700} = 0,875 - 0,900$, bis möglichst alle Kohlenwasserstoffe umgesetzt waren; die S.Z. schwanken zwischen

70 - 100, die Verseifungszahlen zwischen 175-225; die Esterzahl also 100-125; d.h. mehr als 50 % der Carbonsäuren sind innere Ester der Fettsäuren, die ähnlich verdaulich sein dürften wie die Fettsäureanhydride, die bekanntlich ebensogut verdaulich sind wie die Glycerinester; die kleinere Hälfte sind freie Fettsäuren, die ebenfalls ohne Schaden vom Tiermagen ungesetzt werden. Daneben sind noch Alkohole, Aldehyde, Ketone, Dikarbonsäuren und Kondensationsprodukte dieser Körper miteinander vorhanden, über deren Eigenschaften oder Wirkung auf den Tierkörper keinerlei Material vorliegt. Das fertige Oxydationsprodukt ist ein hellgelbes wachsartiges Produkt von saurem Geruch, Schmelzpunkt ca. 38-40°.

B. Herstellung der Futteremulsionen:

- 1.) N-frei. Das Produkt wird geschmolzen; 1000 Tl. des Produktes werden mit 100 g Trinatriumphosphat oder 50 g Trinatriumphosphat + 30 Soda, gelöst mit Wasser auf 200 g teilverseift.
- 2.) Auf 1000 Tl. des Produktes werden statt Soda 30 g Hexamethylentetramin neben Trinatriumphosphat oder Ammoniumphosphat verwendet.
- 3.) Auf 1000 Tl. wie oben teilverseiften Produktes kommen noch 100 - 150 Tl. eines Kondensationsproduktes aus 100 Tl. Oxygatsch 400 Harnstoff und 400 Formaldehyd. Letzteres Produkt wirkt auch als Schutzkolloid.
- 4.) Als weitere Schutzkolloide können verwendet werden Rübensäfte, Stärkelösungen, geriebener Kartoffelbrei; ferner können Presspulvermischungen aus den bekannten aromatischen Kräutern, Steinklee, Schafgarbe, Lavendel, Sellerieblättern, sowie Amide, wie para Amidobenzoessäure als bakterienförderndes Vitamin sowie Fettsäurealiphatische Amide als kationaktive saure Emulgatoren; letztere in sehr geringen Mengen zugesetzt werden.

Diese N-haltigen Zusatzstoffe lassen sich alle auf Basis Oxydationsprodukte herstellen. Diese Emulsionen sind mit heissem Wasser in beliebiger Weise zu verdünnen, emulsionen sich auf dem Grünfütter schnell und haften in feiner Verteilung daran. Für die Einsäuerung von Grünfütter werden die Oxydationsprodukte unverändert, nur teilverseift angewandt, die noch darin enthaltenen niedermitteln wurden durch eine kurze Destillation im Vakuum und Wasserbad die stark riechenden wasserlöslichen Anteile abdestilliert.

Konservierungsversuche mit Runkel und Futterrübenschnitzel.

Infolge der vorgeschrittenen Jahreszeit standen nur noch Rüben für die Einsäuerungsversuche zur Verfügung. Diese sind bekanntlich sehr schwer einzusäuern, da sie beim geringsten Luftzutritt verderben. Die Rüben werden feingeschnitzelt, in dem ablaufenden Saft das teilverseifte Oxydationsprodukt, meist 1 %, aber auch bis zu 4 %, emulgiert und der Saft dann wieder unter die Schnitzel gemischt und die Mischung in Konservengläser eingepresst. Um Schnellresultate zu erhalten, wurde eine Versuchsreihe offenstehen lassen.

100000410

Konservierungsversuche, angesetzt am 17.10.1943.
ergab bei der Nachprüfung am 17.1. und 6.2.1944 folgenden Befund:

A. Konservengläser mit Papier zugebunden

	Zusätze	Befund 17.1.	6.2.
Blindprobe Kunkelrübensehnitzte	0	durch und durch zersetzt, fauli- ger Geruch	vollkommene Zer- setzung, Fäulnis
Blindprobe	Milchsäure roh 5 %	Viel Schimmelpil- ze, Zersetzung bis zum Boden des Gefäßes	"
Vers. I	1 % kond. Prod. Formaldehyd- Oxy-Gatsch 1,5% Oxy-Gatsch 0,890	keine Schimmel- bildung, keine Zersetzung.	etwa 3 Flecke mit Schimmel, sonst gut
Vers. II	1% K. kondens. Prod. 1,5% Oxyd. Messel- paraffin 0,900	keine Schim- melbildung, keine Zersetzg.	etwas Schimmel, sonst gut
Vers. III	=I, jedoch Oxygatsch 0,930.	keine Schimmel- bildung, keine Zersetzung	keine Zersetzung, etwa 1 cm tief dunklere Färbung

3 weitere Proben, angesetzt am 31.10.1943 zeigten am 31.12. fol-
gendes Bild: Die Proben waren offenstehen gelassen.

	Zusätze	31.12.	31.1.
Blindprobe	kein Zusatz	viel Schimmel, starke Zersetzung	ganz zersetzt, riecht nach faulem Käse
Probe A	0,2% Ameisen- säure	Schimmel und fau- liger Geruch; auf 1/3 von oben her zersetzt.	bis auf 1/5 zersetzt, fauli- ger Geruch
Probe B	2% Oxy-Gatsch mit Triphosphat, teilverseift.	auf der Oberflä- che mehrere Schimmelkolonien, sonst gut.	Schimmelkolonie über ganze Ober- fläche verbreit- et, ca. 1 cm tief verfärbt.

Während die vorstehenden Versuche auf dem Hofe meines Vaters durchgeführt worden, habe ich mir zur weiteren Prüfung Runkelrüben nach hier mitgebracht und am 8. II. 43 folgende Versuche in Pulverflaschen unter Paraffinverschluss angesetzt. Auch bei diesen Versuchen wurde das Oxydationsprodukt im Saft der Runkelrübenschnitzel gelöst.

Ex. 1943	Zusätze	Befund 8. II. 1944
a) Blindversuch 1000 g Schnitzel		Ausserlich keine Veränderung.
b) 1000 g Schnitzel (325 Saft)	+2g Ameisensäure in Saft gelöst	kein Schimmel
c) 1000 g Schnitzel (360 Saft)	+ 2% Emulgator Oxygatsch 0,892 mit Harnst. Kond. Prod.	"
d) 1000 g Schnitzel (250 Saft)	+ 4% Emulgierter Oxygatsch wie C	"
e) 1000 g Schnitzel (297 Saft)	2% Emulgierter Oxygatsch mit Tri- phosphat + Harnstoff teilverseift	"
f) 1000 g Schnitzel (302 Saft)	2% mit Harnstoff 120 teilverseifter Oxygatsch-Harnst. Formal- dehyd-Oxygatsch-Kond. Prod.	"

Ein Öffnen der Flaschen zwecks Nachschau ist bis jetzt unterblieben, da eine solche stets zu Neuinfektionen Anlass gibt. Die Proben sollen nach 6 Monaten analysiert werden.

Die Befunde zeigen bis jetzt einwandfrei, dass den Oxydationsprodukten eine sehr gute konservierende Wirkung auf wasserreiches Grünfutter zukommt, wobei z. Zt. noch nicht entschieden werden kann, ob diese Wirkung dem Säurecharakter eigentümlich ist oder ob überhaupt desinfizierende Eigenschaft vorliegt.

Diese konservierende Wirkung der Oxydationsprodukte auf stark wasserhaltige Pflanzenmassen bekommt evt. dann eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, wenn die Oxydationsprodukte auch als Nährstoffe ausgenützt werden können, d. h. eine bedeutende Nährwertaufbesserung der daran armen Grünfuttersmassen erzielt wird. Die seither verwendeten sauren Bestandteile für Grünfuttersilierung, vor allem Ameisensäure, sind ja für die Tierfütterung unbrauchbar, also stellen in Wahrheit einen teureren Ballast dar; wenn man bedenkt, dass 100 kg Grünfuttersilierung 0,2% Ameisensäure mit ca. 15 Pfg. verbraucht werden, also eine Verteuerung der Futtermittel von rund 15 - 20% bedeutet, ohne dass dafür ausser der Konservierung Gegenwerte ausgetauscht

werden, so ersieht man den grossen Fortschritt, den ein gleichzeitig zur Ernährung beitragendes Konservierungsmittel bedeutet.

Fütterungsversuche.

Ich habe daher zu Hause vorsichtig Fütterungsversuche angestellt, zunächst mit ganz geringen Mengen, da bei einem so unbekanntem technischen Produkt das Risiko sehr gross war. Dazu wurde zunächst das in Wasser emulgierte Produkt in Haferschrot und Gerstenschrot eingemischt und dieses den Tieren angeboten. Kaninchen und Gänse nahmen das Produkt auf, frassen nur daran, wenn kein anderes Futter gleichzeitig angeboten wurde, Enten waren nicht zur Futteraufnahme zu bewegen. Bei Kühen und Kälbern frassen einzelne daran, andere rührten es nicht an, die Schweine verhielten sich ähnlich. Durch Variation der Emulgierung, Vordestillation, Zusatz von aromatischen pflanzlichen Säften wurde ein Fortschritt erzielt; vor allem konnte beobachtet werden, dass die Tiere sich schnell an das neue Produkt gewöhnten.

Ich ging nun dazu über, kurz dauernde Fütterungsversuche bei Kühen mit Mengen von 100 - 200 g je Tag und Tier durchzuführen, indem das sogenannte Rübenmischfutter, bestehend aus gemahlener Runkeln, Heu und Hafersatzrohstückel mit dem Oxydationsprodukt emulgiert in Rübensaft im Verhältnis von 1 - 2 % versetzt wurde. Das Futter wurde jedes mal ausnahmslos aufgenommen; nachteilige Folgen waren nicht zu bemerken. Ebenso wurde Mastschweinen von dem Produkt in das Breifutter, bestehend aus gekochten Kartoffeln, Runkeln und Kleie zugegeben, ebenfalls 1 - 2 %; auch dabei wurden gute Aufnahme und keine nachteiligen Folgen festgestellt. Bei den Rügen wurde nur die Zusatzmenge langsam soweit erhöht, dass 100 g Oxydationsprodukt je Futterzeit, also 200 g/Tag kurzzeitig am Samstag und Sonntag, gegeben wurde; auch das wurde anstandslos verdaut und vertragen.

Nachdem so Klarheit darüber geschaffen war, dass das Oxydationsprodukt aufgenommen wurde und nicht schädlich war, versuchte ich den Nachweis zu erbringen, ob das Produkt von den Tieren auch rationell in menschliche Nahrungsmittel umgewandelt werden kann.

Bis jetzt habe ich 3 Fütterungsversuche mit je 10 kg emulgiertem Oxydationsprodukt angesetzt, bei 4 Milchkuhen; ein 4. läuft soeben an. Es wurde jeweils 100 kg Oxydationsprodukt je Kuh entsprechend etwa 80 g Fett in das Tränkfutter gemischt, bestehend aus einer heissen "Suppe" aus gekochten Kartoffeln, Rügen unter Zusatz von Kleie. Die Kühe frassen das Gemisch ohne Anstand. Es wurde nun von mir jeweils Samstags und Sonntags sowohl die Milchmenge als auch der Fettgehalt kontrolliert. Beim ersten Versuch konnte eine ins Gewicht fallende Veränderung der Milchleistung nicht festgestellt werden, allerdings fiel die Leistung auch nicht ab, obwohl sämtliche Kühe trächtig waren, also langsam in der Leistung zurückgehen müssten. Was man aber nach etwa 14 Tagen bemerkte, war die Erhöhung der Fettmenge; eine Durchschnittsprüfung ergab 4,0 % Fett, das Monatsmittel vom vorvergangenen Monat lag bei 3,4 %, im letzten Monat 3,1 %; es war also deutlich eine Erhöhung im Fettgehalt festzustellen. Es muss darauf verwiesen werden, dass sowohl Milchleistung wie Fettgehalt stark streuen in Abhängigkeit von der Jahreszeit, Trächtigkeit und Milchleistung.

Beim zweiten Versuch im Januar wurden Milchleistung und Fettgehalt kontrolliert, dabei war die tägliche Milchleistung bei zwei Kühen gegen den Monat November von 1,6 Ltr. sogar angestiegen und gegen den ersten Versuch (der auch eine geringe Verbesserung gebracht hatte), um 1,5 Ltr. Die Fettmenge betrug im Durchschnitt 3,6. Dazwischen wurden 3 Tage mit der Zufütterung ausgesetzt, wobei der Fettgehalt auf 3,5 % abfiel und im dritten Versuch im Februar wieder auf 3,87 anstieg (Durchschnitt im Februar 1943 ~ 3,3 %). Die Milchmenge war wieder konstant geblieben, obwohl inzwischen eine Kuh auf 6 Wochen ans Kalben herangekommen war. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber es steht schon jetzt fest, dass durch die Zufütterung der 100 g Oxydationsprodukt je Kuh eine Erhöhung des Fettgehaltes um 0,4 - 0,5 % erreicht werden; das waren bei den gepurten Kühen und einer Durchschnittsleistung von 24 Ltr. Milch rund 120 g Fett/Tag; da ausserdem eine Milchmehrleistung von vorsichtig geschätzt mindestens 1,5 Ltr. - 2 Ltr./Tag erzielt wurde, mit einem Gesamt fettgehalt von ~ 50 g, so wurden insgesamt ca. 180 g Fett mehr erzeugt. Die verwendeten 400 g Emulsionsgemisch entsprachen ca. 320 g Rohfett ~ 300 g Reinfett; daraus würde sich ein Verwertungsgrad von ~ 50 % errechnen.

Weitere kurzdauernde Fütterungsversuche mit höherem Gehalt bis 400 g Emulsionsgemisch je Tag und Kuh, 200 g je Tag und Schwein und 100 kg Gewicht, 20 g je Tag und Kaninchen ergaben die vollkommene Unschädlichkeit des Emulsionsgemisches für den Tierorganismus; die Fütterungsversuche laufen jetzt schon rund 5 Monate. Inzwischen wurden auch Futterformen hergestellt, die bis zu 18 % des Emulsionsgemisches enthielten, also einen Fettgehalt etwa wie die Sojabohne aufweisen und trotzdem von den Tieren gerne aufgenommen und verdaut werden. Es handelt sich um fetthaltiges Trockendauerfutter.

1.) Fetthaltige Trockenschnitzel aus Runkeln und Futterrüben.
Die Runkeln werden feingeschnitzelt, im abgelauenen Saft ca. 3 % des Emulsionsgemisches emulgiert, unter die Schnitzel gemischt und diese getrocknet. Aus 100 kg Schnitzel entstehen ca. 18-20 kg Trockenschnitzel; diese haben bei 3 % Zusatz ca. 16-18 % Fettgemisch. Die Verteilung des Produktes ist sehr gut, Farbe und Geruch ebenfalls die Tiere fressen die Trockenschnitzel trotz des hohen Gehaltes an Fettprodukt mit Vorliebe. Es ist beabsichtigt, einige 100 kg davon herzustellen für Fütterungsversuche.

2.) Dauerware aus Dörrfutter (Heu).
Klee, Heu, Wiesenheu, auch Stroharten werden fein gehäckselt, dann gemahlen oder besser zwischen Walzen zerquetscht. Aus Futterrüben oder gekochten Kartoffeln wird eine breiige Suppe heiss angerührt, das Emulsionsgemisch ca. 5 - 25 % vom Neugewicht darunter gemischt; die Mischung unter das zerkleinerte Heu gemischt; es zieht schnell auf, sodass eine fast trockene krümelige Masse entsteht, die bei geringen Zusätzen kaum nachgetrocknet werden muss. Der Fettgehalt liegt bei 5 - 15 % und kann durch Zusatz H-haltiger Substanzen abgewandelt werden. Es dürfte ein sehr guter Ersatz für die verschiedenen ausländischen Pressrückstände werden. Auch davon sollen einige 100 kg hergestellt werden.

Zusammenfassung und Ausblick.

Es wurde gezeigt, dass ein technisch und wirtschaftlich vorzuziehendes herzustellendes rohes Oxydationsgemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe als fetthaltiger Tiermehlzusatz eingesetzt werden kann.

- 1) Das Produkt kann als Konservierungsmittel bei der Einsäuerung (Silierung) wasserreicher Grünfüttermassen verwendet werden und erhöht gleichzeitig deren Nährwert (im Gegensatz zu allen anderen Silagezusätzen).
- 2) Das Produkt kann zur Nährwertverbesserung von nährstoffarmen Raufüttermassen Verwendung finden, wobei hochwertigere Trockenfüttermassen entsteht mit bis zu 20 % Fettanteil.
- 3) Die neue Kombination der oxydierten Kohlenwasserstoffe mit dem gebundenen Stickstoff eröffnet die Möglichkeit, auch stickstoffhaltige Austauschprodukte für das fehlende Futterweiss in wirtschaftlicher Konkurrenz mit den Natureiweissprodukten herzustellen.
- 4) Es wurde durch Fütterungsversuche in elterlichen Betrieben der Nachweis erbracht, dass die Oxydationsprodukte auch in Kombination mit einer Anzahl N-haltiger Substanzen für den Tierorganismus ohne Schaden ertragen wird.
- 5) Es wurde bei Milchkuhen mit grösster Wahrscheinlichkeit eine Verbesserung der verfütterten Oxydationsprodukte in Richtung erhöhter Fett- und Milchleistung festgestellt.

Abgeschlossen am 25.2.1944.

gez. Pfirrmann.

110000415

DAQ 1925

30/4 00

A

DKD

16. Oktober 1942 Do/Fe

110000415

Materialfragen beim DHD-Verfahren.

An das Material für die DHD-Apparaturen werden zunächst infolge des niedrigeren Druckes von etwa 50 atm hinsichtlich Wasserstofffestigkeit geringere Anforderungen gestellt als bei der Hochdruckhydrierung. Höhere Anforderungen werden aber gestellt durch die höhere Temperatur; die maximale Temperatur ist 540°C im Betrieb und 570°C während der Regeneration; ferner dadurch, daß während der Regeneration mit Sauerstoff, also in oxydierender Atmosphäre gearbeitet wird. Ein weiterer Umstand, der Beachtung erfordert, ist, dass beim Umstellen vom Betrieb auf Regeneration die Kammer bei voller Temperatur entspannt werden muss, ohne undicht zu werden.

Da die Zeitdauer der Sauerstoffeinwirkung nur kurz ist, hat z. B. NS für das DHD-Verfahren eine recht befriedigende Lebensdauer. Die Anwendung von siliciumhaltigen, zunderfesten Stählen (z.B. Deutro u. Marwe), wie sie für die DHD-Kammern vorgesehen werden, ist jedoch trotzdem erforderlich, da durch die verringerte Verzunderung die Eisenablagerungen auf dem Kontakt vermindert werden und damit die Kontaktlebensdauer erhöht wird.

Über das Undichtwerden der Flanschverbindungen beim Entspannen (Umstellen vom Betrieb auf Regeneration) wurden im Materialprüfungsbetrieb Lu eingehende Versuche durchgeführt, die ergaben, dass die Flanschverbindungen ohne weiteres beim dicht gehalten werden können, wenn mit Balglinsen gearbeitet wird und wenn die Schrauben nicht isoliert werden.

Ein weiteres Problem stellte die aus Gründen der Materialersparnis und Vermeidung der Verzunderung erfolgte Weglassung des Kontaktrohres in den DHD-Öfen dar. Die Öfen sind mit einer doppelten Schicht von Leichtschamottsteinen, die ihrerseits mit höchster Kitt zusammengehalten werden, innen isoliert. Nach den bisherigen Ergebnissen ist der Zusammenhalt der Isolierung ausreichend und die gewählten Steine ohne schädlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Ein weiteres Problem ergab sich bei der Verarbeitung schwefelhaltiger Benzine. Die von der Hydrierung her gewohnte Korrosion durch Schwefelwasserstoff ist hierbei ohne jede Bedeutung. Hingegen trat folgendes ein: Der Schwefel des Benzins wird von dem Molybdän im Kontakt unter Bildung von Molybdänsulfid aufgenommen und bei der Regeneration als SO₂ wieder abgegeben. Zur Vermeidung von SO₂-Korrosionen muß das Schwefeldioxyd oberhalb des Taupunktes des verwendeten Kreislaufgases mit Natronlauge Sodalösung oder dergleichen neutralisiert werden, da sonst sehr unangenehme Korrosionserscheinungen, insbesondere vom Kondensationsgebiet der wässrigen Phase ab, auftreten können.

Ferner können entstehende Korrosionsprodukte, im Kreislauf geführt, auf den Kontakt gebracht werden. Bei den Temperaturen und Partialdrücken der DHD-Anlage brächte das Einspritzen einer Sodalösung in den Kühler der Kammer ein Wegfallen der SO₂-Korrosion, da das Kondensationsgebiet erst im Kühler begann.

gez. Donath
Nonnenmacher.

Technische Entwicklung des DHD-Verfahrens.

Zweck des DHD¹⁾-Verfahrens ist die Herstellung von aromatenreichen Kraftstoffen aus Benzin beliebiger Herkunft. Das Verfahren beruht auf einer Dehydrierung und Cyclierung von naphthenen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen zu Aromaten. Nach diesem Verfahren hergestellte Benzine mit etwa 50 % Aromaten sind sehr kloppfest und werden als Hochleistungskraftstoffe für Flugmotoren verwendet. Die Reaktion wird unter Wasserstoffdruck von etwa 5 - 30 atm, einem Gesamtdruck von 10 - 50 atm bei Temperaturen von etwa 500° durchgeführt. Obwohl Wasserstoff insbesondere unter Druck der Dehydrierung entgegenwirkt, ist seine Anwesenheit doch erforderlich, da schädliche Nebenreaktionen wie die Koks- bildung durch den Wasserstoff stark zurückgedrängt werden und daher längere Betriebsdauern möglich sind. Trotzdem muß der Katalysator von Zeit zu Zeit nach Stunden oder Tagen regeneriert werden, was durch Abbrennen mit Luft, die mit Inertgas verdünnt ist, geschieht. Im Gegensatz zu den Hydrierreaktionen ist die Dehydrierung endotherm. Um die Reaktion zu Ende zu führen und zu hohen Übertemperaturen zu vermeiden, ist daher eine Aufheizung während der Reaktion erforderlich. Bei der Ausarbeitung des Verfahrens wurden amerikanische Erfahrungen, insbesondere der Standard Oil, mitbenutzt.

Das Verfahren wurde in Ludwigshafen in kleinen Öfen von 1 bis 100 ltr. Kontaktraum entwickelt. Als Vorstufe für die Anwendung in der Großtechnik wurde eine etwa 1 cbm Reaktionsraum umfassende Apparatur erstellt und im August 1940 in Betrieb genommen. Die schematische Anordnung zeigt die Abbildung 1 (Hochdruckversuche 1941 Nr. 535). Das Ofen-System besteht aus 4 Öfen, von denen 3 der eigentlichen Dehydrierung dienen, während der 4. bei tieferer Temperatur, etwa 300°, arbeitet und das erhaltene Benzin im gleichen Arbeitsgang raffiniert. Die Aufheizung erfolgt in der von der Hydrierung her gewohnten Weise in Röhrenverheizern. Wegen des schon erwähnten endothermen Charakters der Reaktion ist jedoch eine Wiederaufheizung vor dem 2. und 3. Ofen notwendig.

In der Apparatur wird nur das über etwa 90° siedende Schwerbenzin verarbeitet, während die vorher abdestillierten leichten Anteile nach der Dehydrierung dem Benzin wieder zugesetzt werden. In dieser 1 cbm-Apparatur wurden Hydrierbenzine aus Steinkohle (Schelven), Braunkohle (Leuna), Braunkohlenteer (Magdeburg) und Destillationsbenzine aus Erdölen verarbeitet. Dabei wurden die Ergebnisse der Kleinversuche, insbesondere des 100 ltr-Ofens weitgehend bestätigt und vor allem hinsichtlich Ausbeute und Aromatengehalt gute Übereinstimmung gefunden. Die Eigenschaften der auf diese Weise gewonnenen Fliegerbenzine, die alle Hochleistungskraftstoffe sind, zeigt die Abbildung 2 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 515).

1) Abkürzung für Dehydrierung mit H₂ und Druck.

Parallel zu der Entwicklung in Ludwigshafen wurde an der Dehydrierung von Benzin auch in Leuna gearbeitet. Das dort entwickelte Verfahren wurde unter dem Namen HF-2) Verfahren in Meesbierbaum in die Technik eingeführt. Man arbeitet dort u.a. bei niedrigerem Druck als beim DHD-Verfahren. Dies hat infolge schnelleren Kontaktabklingens kürzere Arbeitsperioden zur Folge. Dies bedingt eine andere Arbeitsweise, indem für jeden Verheizer zwei Gruppen von Öfen vorhanden sind, von denen die eine in Betrieb ist, während die andere sich in Regeneration befindet. Für den zweiten Ausbau in Meesbierbaum wurde das Verfahren weiter abgeändert und zwar wurde der Reaktionsraum in parallel geschaltete Röhre aufgeteilt. Diese Röhre werden direkt von außen beheizt, sodaß die negative Reaktionswärme direkt dem Katalysator zugeführt wird.

Im Juli 1940 wurde der Bau von zwei DHD-Kammern in Pölitze zur Herstellung von 140 bis 150 000 t Hochleistungsbenzin beschlossen. Als die Ludwigshafener Versuchskammer schon nach kurzer Laufzeit gute Ergebnisse hatte, wurde, um schneller zu größetechnischen Erfahrungen zu kommen, in Pölitze eine für die Benzinierung vorgesehene 300-atm-Kammer für das DHD-Verfahren umgebaut. Sie wurde etwa nach dem gleichen Schema wie die Ludwigshafener Versuchskammer eingerichtet und bestand aus 3 DHD-Öfen und 1 Raffinationsofen von je 7,2 cbm Kontakthalt. Die Umbaukammer Pölitze wurde Anfang März 1941 in Betrieb genommen und hat alle Erwartungen weitgehend erfüllt, in gewisser Beziehung sogar übertreffen; die Länge der Dehydrierperioden konnte nämlich verlängert werden, sodaß das Verhältnis von Dehydrierzeit zu Regenerationszeit, statt wie gerechnet 75:25, in Pölitze 80:20 betrug. Die Dehydrierungsperioden konnten bis über 100 Std. ausgedehnt werden.

Die erste Neubaukammer Pölitze wurde dann am 23.1.1942 und die zweite Neubaukammer am 16.5.1942 in Betrieb genommen.

Als im Frühjahr 1941 die Produktion von Hochleistungskraftstoff steifen gesteigert werden sollte, wurde ein umfangreiches Programm für den Bau von DHD-Anlagen aufgestellt und auch der Bau einer DHD-Anlage in Lu-Op beschlossen. Diese wurde für die Verarbeitung von 35 000 t rum. Erdölbenzins ausgelegt, entsprechend einer Produktion von 27 000 t Hochleistungskraftstoff im Jahr. Die Voraussetzung für die Genehmigung dieser Anlage war, daß die Produktion noch im Jahr 1941 aufgenommen werden sollte. Um dies zu ermöglichen, mußten die in den Hochdruckversuchen Lu vorhandenen Kammern, Bauten etc. weitgehend benutzt werden. Die Destillations- und Tank-Anlagen mußten unter Verwendung von Kolonnen und Tanks aus nordfranzösischen Raffinerien neu erstellt werden. Mit dem Bau der Anlage wurde im März 1941 begonnen und am 17. November des gleichen Jahres wurde die Produktion aufgenommen.

Die Kammer besteht aus 4 Reaktionsöfen und 1 Raffinationsofen mit jetzt insgesamt 18 cbm Reaktionsraum. Die Ofenzahl ist also gegenüber den ersten Entwürfen um eins erhöht worden. Für das

2) Abkürzung für Hydreformierung, amerikanische Bezeichnung.

110000419

große DHD-Programm wurde eine Einheitskammer projektiert, die noch einen Ofen mehr enthält, also aus 5 Öfen und einem zusätzlichen Raffinationsofen besteht. Durch diese stärkere Unterteilung können Übertemperaturen besser vermieden und damit die Ausbeuten erhöht werden. Mit Rücksicht auf den starken Temperaturabfall zu Beginn der Reaktion wurden die ersten 3 Öfen nur 10 m lang, die letzten 3 hingegen 12 m lang bei 1400 mm Durchmesser gewählt. Das Volumen eines Ofens beträgt 7,6 bzw. 9,6 cbm, das Volumen der ganzen Kammer rund 50 cbm. Das Schema einer derartigen Einheitskammer zeigt Abbildung 3 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 537). Die Einheitskammern werden derzeit für eine Produktion von je 100 000 t Hochleistungsbenzin mit 50 % Vol. Aromaten ausgelegt. Die in dem Schema getrennt gezeichneten Einzelverweizer werden gemeinsam in einem Verweizer-Gehäuse angeordnet. Die Wälzgasströme, die die einzelnen Gassen durchströmen, werden durch Zusatzbrenner auf die erforderliche Temperatur eingestellt.

Eine Übersicht der bisher gebauten und noch geplanten DHD- bzw. HF-Anlagen gibt die folgende Abbildung 4, in der die vorgesehenen und effektiven Anfahrtermine sowie die Kapazitäten und Produktionen und die Rohstoffe enthalten sind.

Die Ausbeute an DHD-Benzin aus verschiedenen Rohstoffen zeigt Abbildung 5 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 512). Sie ist umso höher je naphthenischer bzw. wasserstoffreicher der verwendete Rohstoff ist. In Abbildung 5 ist als Maß für den Wasserstoffgehalt der Anilinpunkt aufgetragen.

Die Qualität der DHD-Benzine wie aller Hochleistungsbenzine wird in einem besonderen Prüfmeter ermittelt, und in einer sogenannten Überladekurve dargestellt. Die Überladekurven verschiedener Hochleistungskraftstoffe enthält Abbildung 6 (Hochdruckversuche 1941, Nr. 517). Auf der Abszisse ist das Luft-Brennstoffverhältnis auf der Ordinate der Motorleistung aufgetragen. Die Aromatenkraftstoffe werden gewöhnlich im Verhältnis 80:20 mit Isooktan gemischt, diese Mischung ist nach Verbleibung der fertige Hochleistungskraftstoff. Der aus Steinkohle-DHD-Benzin hergestellte Kraftstoff hat O_2 -Qualität und ermöglicht eine Leistung von etwa 14 atm bei 10% Luftüberschuß. DHD-Benzine aus paraffinischen Braunkohlenteer oder Erdölbenzin liegen um etwa 2,5 atm tiefer, sie liefern einen Hochleistungskraftstoff der sogenannten O_3 -Qualität. Dazwischen liegen DHD-Benzine aus der Braunkohlen-Verflüssigung und aus naphthenischen Erdölen. Im Vergleich zu O_3 liegt das normale Flugbenzin (O.Z. 87 mit 0,12 Pb, B_4 -Qualität) um etwa 2,5 atm tiefer.

Zu bemerken ist noch, daß das DHD-Verfahren nicht auf die Herstellung von Hochleistungsbenzin beschränkt ist. Da die Aromaten in den oberen Fraktionen des Endproduktes bis auf 100 % angereichert sind, gelingt es bei Verarbeitung geeigneter Fraktionen ein Produkt zu erhalten, aus dem der gewünschte aromatische Kohlenwasserstoff durch Destillation in reinem Zustand abgetrennt werden kann. Diese Arbeitsweise wurde halbertechnisch zur Herstellung von Toluol für Sprengstoffzwecke angewendet.

gez. Donath

110000421

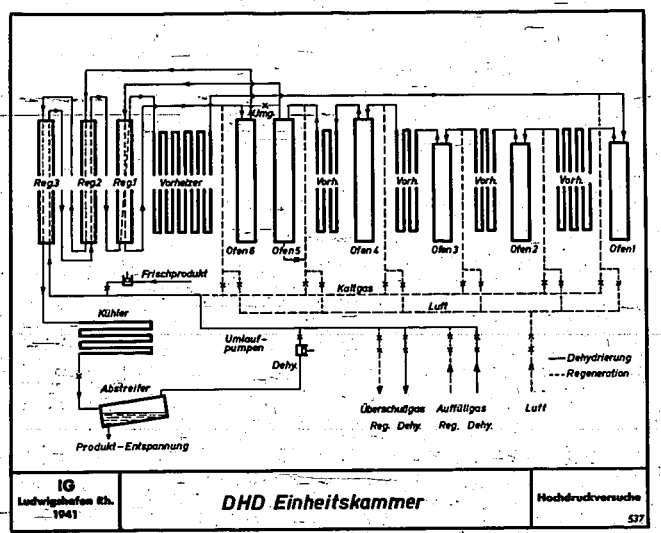


Abbildung 3.

Hochdruckversuche
Lu 558

110000422

1. 10. 1942. Do/Pf.

Betr.: TEA - Vortrag
DHD-Anlagen
in Betrieb und im Bau

O r t	Anfahrtermin		Produktion vorgesehen	Jatos	effektiv Motos	Robstoff
	vorgesehen	effektiv				
Pölitz Umbaukammer (Provisorium)	15. II. 41	13. 3. 41	36 000	3 000	3 000	Hy-Benzin (Steinkohlen u. Erdöl)
Pölitz I	VII. 41	23. I. 42	160 000	13 300	bis 15 000	"
Ludwigshafen	30. 9. 41	17. 11. 41	27 000	2 250	bis 2 900	Erdöl-Benzin (Hy-Benzin Frankholic)
M-X-Anlage Mocobierbaum I.	I. 41	VIII. 42	60 000	5 000		Erdöl-Benzin
" II.	III. 42		47 000	3 900		"
Scholven	15. IV. 43		200 000	16 700		Hy-Benzin (Steinkohlen)
Pölitz II.	IV.-V. 43		200 000	16 700		"
Leuna	VIII. 43		345 000	29 000		Hy-Benzin (Steinkohlen)
Wesseling	VIII. 43		200 000	16 700		Hy-Benzin (Steinkohlen)
Böhlen	VIII. 43		200 000	16 700		"
Brux	XI. 43		300 000	25 000		"
Zeititz	XII. 43		200 000	16 700		"
Blechnammer	XII. 43		200 000	16 700		"
Sa.			2 139 000	178 650		Steinkohlen

Tabelle 4a

110000423

Produktion der DHD-Anlagen in Tonnen.

	Pölitze	Ludwigshafen	
1941			
I	}		
II			
III			
IV			
V			
VI		15 000	
VII			
VIII			
IX			
X			
XI	1 438	974	
XII	1 918	1 665	
1942			
I	2 257	1 631	
II	5 317	1 639	
III	6 507	2 288	
IV	10 122	2 226	
V	11 573	2 102	
VI	13 154	2 242	
VII	12 490	4 274 2474	
VIII	13 304	2 910	
IX		2 913	

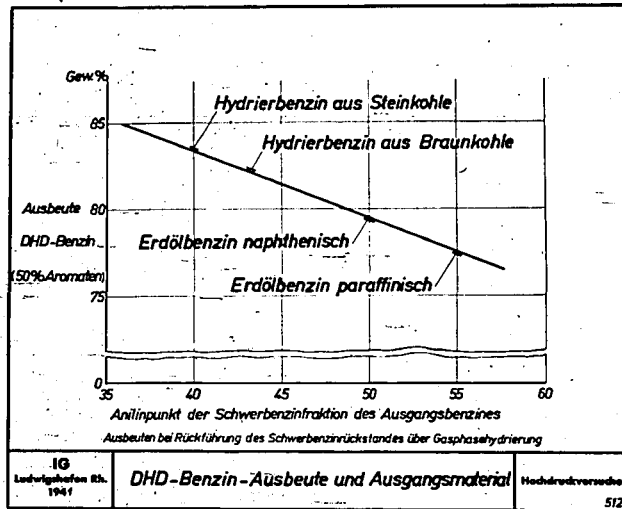


Abbildung 5.

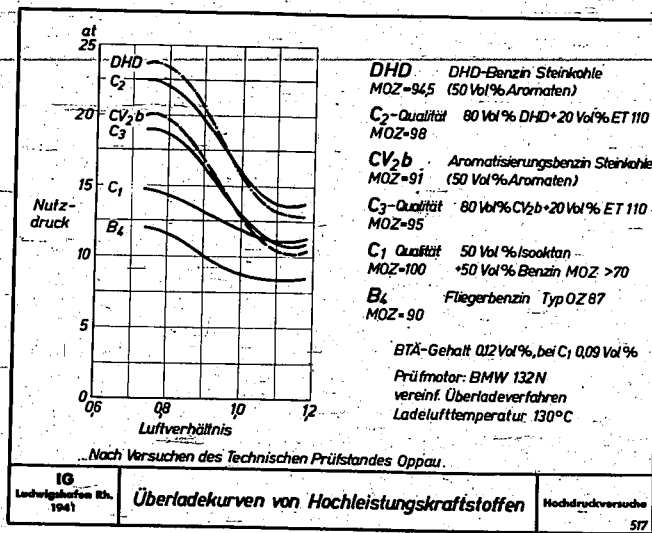


Abbildung 6

28. Juni 1944 Si/Fe

110000425
DHD-Anlage Ludwigshafen/Oppau.

H. Reinhold

Herstellung von Hochleistungsbenzin für die Luftwaffe.

Gebaut für 27 000 t pro Jahr = 2 250 t pro Monat Hochleistungsbenzin
aus rumänischem Benzin.

Derzeitige Produktion: 54 000 t pro Jahr = 4 500 t pro Monat Hochleistungsbenzin
aus ungarischem Rohbenzin.

Anlage:

Zum Teil errichtet in vorhandenen Bauten der Hochdruckversuche Ludwigshafen (Öfen, Vorneizer, Umlaufpumpen, Einspritzpumpe, Luftkompressoren) Destillation und Tanklager neu errichtet auf Oppauer Gelände. Entlade-
stelle für Wassertransport am Rheinkai. Verbindungsleitungen vom Rheinkai zur Tankanlage Oppau und zwischen Anlageteilen Ludwigshafen und Oppau.

Energien: werden bezogen:

Kraftgas von Oppau
Dampf von Ludwigshafen und Oppau
Strom von Oppau
Wasser von Oppau

Apparate: Verzeichnis siehe Anlage

Belegschaft: in Ludwigshafen: 35 Betriebsarbeiter }
11 Handwerker } 46
in Oppau: 28 Betriebsarbeiter }
4 Handwerker } 32

Luftschutz- und Sicherheitsmaßnahmen:

I. Gefolgschaft

a) im Anlageteil Ludwigshafen

46 Mann eigene

Bunker: Allgemeiner Bunker für Hochdruckversuche Lu 541

Deckenstärke

Fläche

Raum

belegt mit Mann

b) im Anlageteil Oppau:

Maximalzahl: 70 Mann eigene einschließlich Handwerker und Bauarbeiter
für Neumontage

80 - 100 Mann fremde einschl. Kriegsgefangene für Neumontage

Fortsetzung des Punktes

b) im Anlageteil Oppau:

110000426

- Bunker: 1) Op 821: Deckenstärke 2,35 m Eisenbeton
Fläche 33 qm
Raum 73 cbm
belegt mit 120 Mann.
- 2) Op 810: Deckenstärke 1,50 m Eisenbeton
Fläche 184 qm
Raum ca. 535 cbm
belegt mit 700 Mann

II. Anlage.

a) Anlageteil Ludwigshafen:

Tanks bis zur halben Höhe tief gebaut
Splitterschutzmauer
Schaumlöschanlage
Umlaufpumpe in Luftkompressoren mit Trockenmauern dazwischen
Einspritzpumpen: splittersicheres Dach
Vorheizergebläse einschl. Motor: Seitensplitterschutz
Öfen: Seitensplitterschutz (Kammerwand)

b) Anlageteil Oppau:

Tanks: angeschüttete Bauweise
Zentrale Schaumlöschanlage für 1000 cbm Schaum pro Stunde
CO₂-Löschanlage für Leitungstunnel im Bau.
Pumpen: Raum angeschüttet, splittersicheres Dach
Leitungen in Tunneln bzw. Kanälen.

Destillation: Pumpen v. Bedienungsraum splittersicher

WeiBerde: 3 Hydranten
2 Brunnen
(Löschteich nicht vorhanden)

c) Energiezufuhr:

Bei Ausfall des Kraftgases wird mit Abgasen der Destillation bzw. der DHD-Öfen geheizt. Voraussetzung, daß Leitungen in Ordnung.

110000127

Anlage:

Wichtige Maschinen und Apparate der DHD-Anlage.

- 5 Hochdrucköfen
- 3 Wärmeaustauscher
- 1 Produktabstreifer
- 6 Gasstapelgefäße
- 8 Abscheider und Pufferflaschen
- 1 Wascherturm
- 2 Kühler
- 1 Gasvorheizer mit 34 Haarnadeln
- 1 elektrischer Vorheizer mit 17 Haarnadeln
- 2 Walzgasgebläse, Lieferfirma: Schiele, Eschborn
- 8 Einspritz- und Wasserpumpen (Pfitzmann und Pfeifer)
- 4 Gasumlaufpumpen (Borsig)
- 2 Luftkompressoren (Halberg)
- 3 Destillationskolonnen, Lieferfirma: Borsig
- 8 Tanks zu 500 cbm (1 zerstört) davon 2 in Ludwigshafen
- 9 " " 200 " 2 15 at Druckbehälter à 75 cbm
- 4 Vorlagen (zusammen 390 cbm)
- 44 Pumpen 5 - 20 cbm/Stunde (KSB und Halberg)
- 1 grosse Schaumlöschanlage (1 000 m³ Schaum/Stunde)
- Messeinrichtungen
- Motoren zu allen Pumpen
- Für die Erweiterung auf 100 000 tato kommen hinzu:
- 2 Tanks zu 1 000 m³
- 1 Aromatendestillat. (2 Kolonnen, 10 Pumpen)
- 1 Feindestillation (4 Kolonnen und 18 Pumpen)
- 1 Treibgasanlage
- 3 Kompressoren
- 1 Kolonne
- 2 Lagerbehälter je 150 cbm für 18 atü
- 6 Hochdrucköfen
- 3 Wärmeaustauscher
- 1 Produktabstreifer
- 8 Gasstapelgefäße
- 12 Abscheider und Pufferflaschen
- 1 Wascherturm
- 1 Kühler

- 1 Vorheiz-er mit 50 Haarnadeln
 - 2 Walzgasgebläse
 - 5 Einspritz- und Wasserpumpen (Pfitzmann u. Pfeleiderer)
 - 2 Gasumlaufpumpen (Halberg)(Maschinenfabrik Esslingen)
 - 2 Luftkompressoren (Borsig)
- Motoren zu allen Maschinen
Messeinrichtungen.

HOCHDRUCKVERSUCHE

X Ia 558

110000429

Y TMMMA

10. Oktober 1942 Do/Fe

Flugbenzinherstellung aus Benzin und Mittelöl

(Entwurf für T.E.A.-Vortrag)

	Benziniereg.	Hydrierung. Aromatisierung	Mitteldruckspaltung	P H D (HF)	K r a c k e n katalytisch	thermisch
Temperatur °C	400	500	500	520	420	480
Druck atm	200-700	200-700	50-100	10-50	1	1-70
H ₂ -Druck	180-600	180-600	25-70	5-25	0	0
Katalysator	6 Gruppe/ Träger	6 Gruppe/ Träger	6 Gruppe/ Al ₂ O ₃	6 Gruppe/ Al ₂ O ₃	Hydrosilicat	-
Zeit bis zum Kat.-Abklingen	>8000 Std.	>4000 Std.	>25 Std. (regenerierb.)	>8 Std. (regenerierb.)	>4 Std. (regenerierb.)	-
Ausgangsmaterial: Molgewicht	~200 (Mibl)	~200 (Mibl)	~200 (Mibl)	~110 (Benzin)	~200 (Mibl)	~200 (Mibl)
Er H/100 & O	10-15	10-12	13-15	16-18	13-15	~13-15
Herkunft	Kohle-öl	Kohle	öl, Hydr. prod.	Benzin	öl, Hydr. Prod.	öl, Hydr. Prod.
Erzeugtes Flugbenzin: Molgewicht	~100	~110	~110	~110	~100	~100
Ausbeute Gewichts-%	80	75	70 (evtl. 80)	85	22	(50)
O. Z. Mot. M. / M. M. + Pb	72/90	76-80/90	74/88	80/92	76/92	70/86
% Aromaten	5	30-50	20	50	15	20
Jodzahl	1	2	5	2	20	~60
Nachraffination	unnötig	unnötig	unnötig	unnötig	erforderlich	ergibt kein testgerechtes Flugbenzin
Nebenprodukte höhermolekulare	0	0	<1 % (evtl. 30% Mibl)	<0,5%	70% Mibl	40% Schweröl u. Koks
Gase	gesättigt, reich an 1-04	gesättigt	gesättigt	gesättigt	z. T. ungesättigt reich an 1-04	z. T. ungesättigt
Grundlage an Angaben	Großtechn.	Großtechn.	Kleinver- suche	Großtechn.	Literatur u. Kleinversuche	Literatur

Hochdruckversuche
Lu 558

110000430

J. M. M.

24.10.1941. Ia/Pf.

DHD-Benzine mit 50 % Aromaten aus verschiedenen Rohstoffen.

Ausgangsstoffe	Erdöl straight-run-Bi aus Rumänien (halb paraf- finös)	Estnisches Schieferöl	Braunkohlen- teer 6434 - Vorhy- drierung	6434/ 6434 Benzin- nierung	Braunkohl- flüssigung 5058- Vorhy- drierung	7846/ 6434 Benzin- nierung	Steinkohle- verflüssi- gung 5058/6434
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,770	0,780	0,788	0,775	0,781	0,782	0,785
% bis 100°	57	53	41	55	52	48	50
Endpunkt	166	165	160	165	165	166	166
Zusammensetzung Vol. %:							
Paraffine	38	29	32	36	31	32	26
Naphthene	12	20	18	15	19	17	24
Aromaten + Olefine	50	51	50	49	50	51	50
Oktananzahl Motor-Methode	80,5	79	78	80	79	80,5	84,5
" " " + 0,12% Pb	93	90	89	92	91	93,5	94,5
" " Research-Methode	89,5	89	91	92	91	94	94
Restbenzin Oktanz. M.M.	66	65	62	66	68	70	75
Pme (A = 0,8)							
Pme (A = 1,1)							

110000430

Hochdruckversuche
Lu 558

110000431

J. Müller

24. 10. 41. La/Pf.

Benzine aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl nach verschiedenen Herstellungsverfahren.

Herstellungsverfahren	5058 / 6434 - Benzinierung		7019 - Aromatisierung		Benzinierung + DHD	Aromatisierung + DHD
	BP. 135°	BP. 155°	300 at	700 at		
Spezifisches Gew. bei 15°	0,729	0,730	0,806	0,780	0,785	0,844
% bis 100°	64	57	30	38	50	42
Endpunkt	136	153	165	165	165	165
Zusammensetzung Vol%:						
Paraffine	38	40	15	20	26	6
Naphthene	55	52	35	41	24	11
Aromaten + Olefine	7	8	50	39	50	83
Oktanzahl Motor-Methode	75,5	73	79	79	84,5	92
" " " + 0,12% Pb	92	91	91	91	94,5	100
" " Research	--	75	89	90	94	104
" " Restbenzin (M.M.)	--	--	65	69	74	72

Hochdruckversuche
Lu 558

110000432

24.10.41 Ia/Pf.

5058/6434-Benzinierungsbenzine aus verschiedenen Rohstoffen.

Ausgangsstoffe	Erdöl gemischt- basisch	asphalt- basisch	Estnisches Schieferöl	Braunkoh- lenteer	Braunkoh- leverflüssi- gung	Steinkohlever- flüssigung EP. 1350	EP. 1550	Steinkoh- lenteer- mittelöl	Gasöl Krackrück- stand aus Erdöl
Spezifisches Gew. bei 15°	0,720	0,722	0,725	0,725	0,723	0,729	0,730	0,725	0,725
% bis 1000	59	56	59	58	65	64	57	65	65
Endpunkt	147	145	137	150	132	136	153	160	140
Zusammensetzung Vol. %:									
Paraffine	65	53	55	60	53	38	40	37	40
Naphthene	30	40	35	30	42	55	52	55	50
Aromaten + Olefine	5	7	10	10	5	7	8	8	10
Oktanzahl Mot. Meth.	69	73	70	69	72	75,5	73	76	76
" " "									
" " + 0,12% Pb	89	90	89	89	89	92	91	94	93

94/29

Handwritten signature

Vergleich der physikalischen Bedingungen
beim Fahren in Gasphase.

A) rierung v. Steinkohlenmittelöl mit Kont. 5058

ntyp cm Ø cm	Kontakt- volumen ltr.	Gas- Belastung Std. cbm	cbm Gas/ t Öl	Eingeritzung/Std. Gesamt kg	pro Markk.	Prod.- Partial druck at	Strömungs- geschwindigkeit cm/sec	Verweil- zeit sec.	Abstreifer Konzentrat.	Leistung	Vergasung
25er Ofen Ø 1,4 cm 40,0 "	0,050	0,6	15 000	0,040 x)	0,8	2	1,5	21	60-65 %	0,5	12
Kiloofen Ø 2,33 580	2,5	6 - 12	3000 bis 6000	2,0 x)	0,8	7,6-3,8	5,1-10,2	117-59	60-65	0,5	7-8
Kiloofen Ø 5,0 580	11,35	55	6200	8,5 x)	0,75	3,9	9,3	65	65	0,5	7-8
300er Ofen Ø 21,0 700 untert. Katraum	200	600-900	3500 bis 5200	170	0,35	6,5-4,4	12-18	60-60	60	0,5	8
1200er Ofen Grdl. f. Kalk, 3fach Ofen Ø 95,0 1200	30000	60000	2300	26000	0,85	10	23	150	60	0,5	10

B) 1 Dehydrierung v. Leichtem Mittelöl (Kont. 3510)

25er Ofen waagrecht Ø 2,5 cm 42 cm	0,200	0,3	750	0,40 x)	2,0	30	0,42	100	30	0,5-0,6	30
25er Ofen senkrecht 130 cm	0,5	0,75	1000	0,7 x)	1,4	20	0,85	180	30-50	0,4-0,7	30
300er Ofen Ø 21,0 700 unterteilt. Katraum	200	1000	1400	700 Kohlenverfl. Mittelöl -275°	3,5	20	22	60	8	0,3	25

B) 2 Dehydrierung v. Benzinfraktionen

25er Ofen waagrecht Ø 2,5 cm 42 cm	0,2	0,3	750	0,40 x)	2,0	40	0,42	100	90	1,75	15
25er Ofen senkrecht Ø 2,5 cm 130 cm	0,5	0,75	1000	0,7 x)	1,4	60	0,85	180	90	1,25	15
300er Ofen	200	350	430	820 Steink. Verfl. Produkt 150-200	4,1	50	8	180	18 xx)	0,75	20

xx) aus wärmetechn. Gründen musste
mit hoher Ölbelastg. gefahren werden
deshalb die niedrige Konzentration.

Ofentyp Ø Länge	Kontakt volumen Ltr.	Gas- Belastung cbm/Std.	cbm Gas/ t Öl	Einspritzung/Std. Gesamt kg	pro Kub. kg	Prod. Partial- druck at	Strömungs- geschwindigk. cm/sec	Verweil- zeit sec.	Abstreifer Konzentr.	Leistung	Vergasung
c) Druckraffination von Rohbenzol bei 40 at mit Kont. 3510											
25er Ofen Ø 1,4 cm 40,0 cm	0,50	0,15	2000	0,075	1,5	4,6	1,6	21	-	-	3 %
Kilo-Ofen Ø 2,5 cm 1160 cm	5,0	11,5	1920	6,0	1,2	4,5	48	24	-	-	2 %
300er Ofen Ø 30,0 cm 700 cm ohne Isolat.	500	1000	1670	600	1,2	5	23	30	-	1,2	1,8 %

110000435

21. April 1931. Wch.

Hochdruckversuche Lu

Vergleich der physikalischen Bedingungen in Sumpfhase.

A) Teer im Sumpfofen (Steinkohlearzteer)

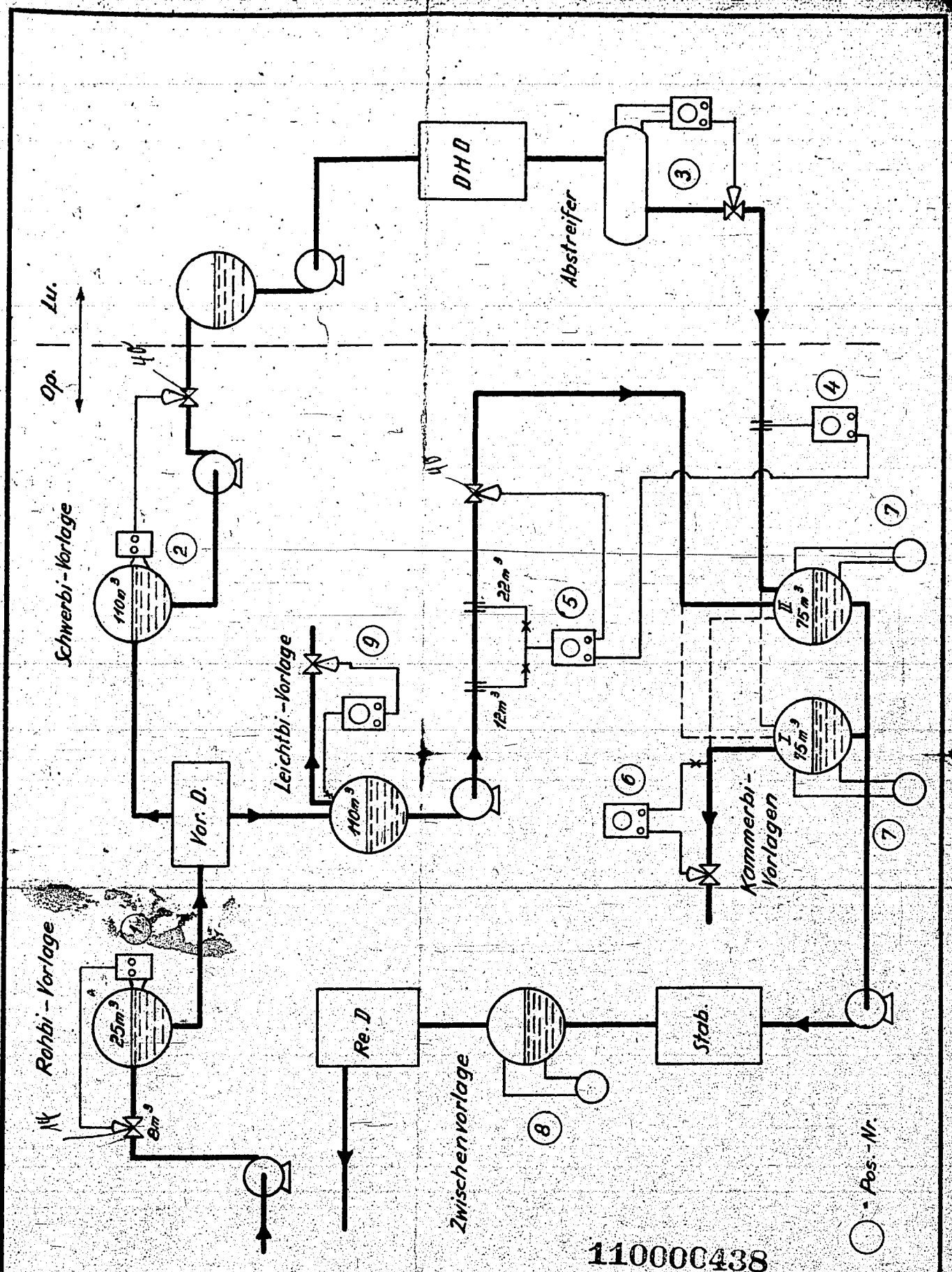
Ofentyp Ø in cm Länge in cm	Ofenvolumen in ltr.	Gasbelastg. pro Std. cbm	cbm Gas pro t' Prod.	Produkt		Gesamt- kg	Strömungsgeschwindigkeit im Ofen cm/sec.		Leistung	Vergasung.
				Frisch- kg	Umlauf- kg		Gas allein	Ges. Produkt allein		
Kiloofen Ø 5,0 cm 150	3,5	6	3,00	2	10	12	1,1	0,34	0,25	7,5
300er Ofen Ø 21,0 cm 700 cm	200	400	2,7	150	350	500	4,6	0,8	0,25	7,5
f. Kalk. 1200 er Ofen 3fach Ofen Ø 95cm 1200 cm	30 000	25 000	2,1	12 000	20 000	32 000	12,7	2,5	0,25	7,5
<u>Kohleofofen (Steinkohle).</u>										
Kiloofen Ø 5,0 cm 150	3	6	1,33	4,5 Kohlabrieb	-	4,5	1,1	0,08	0,58	10
300 Doppel-Ofen Ø 21,0 cm 700 cm	400	300	1,3	600	-	600	8,0	0,6	0,5	10
f. Kalk. 1200er Ofen dreifach	30 000	65 000	1,3	52 000	-	52 000	29,0	2,9	0,5	10
" vierfach	40 000	45 000	1,3	33 000	-	33 000	20,0	1,8	0,25	12

Material-Bedarf für 1 DHD-Kammer (Op. 822)

110000436

Leitungen:	Vollwand- röhre	Bundröhre	Stahlröhre	Anschweiß- bunde		Rohrbogen ohne Flansche					Dichtungslinzen			Bolzenschrauben			Flanschen		T	Reduzier-Stücke		Kältgas- Einführg- Stücke	Drossel- kolben	Drossel- scheiben	Schweiß- stellen			
	NW175 ND70 in m Mat HMA	NW175 ND70 in m Mat HMA	NW175 ND100 in m Mat St 35	anf NW175 ND70 Mat HMA	best NW175 ND100 Mat St 35	a	b	c	d	NB3734-4 NW175 ND100	NW150 ND70 M. L2	NW175 ND70 M. L2	NW175 ND100 M. S2	1 1/8" x 200 Mat K3CV	1 1/8" x 220 Mat K3CV	1 1/8" x 220 Mat 53	M220x4 Mat K3CV	lose Flansche SA	Mat HMA	150/175 Mat HMA	kalt heiß 175	Mat HMA	Mat HMA	Mat HMA	Mat HMA	Mat HMA		
Ltg. 1 v. Absch. z. Reg. 3	0,45		4,2		4					4		1	7		12	84	2	5									2	
Ltg. 2 v. Reg. 3 z. Reg. 2						2			2			4					6										3	
Ltg. 3 v. Reg. 2 z. Reg. 1		13,4				3			1			6				72	10										5	
Ltg. 4 v. Reg. 1 z. HV		24,0						1	3			6				72	10										7	
Ltg. 5 v. HV z. Ofen 1		4,5		2				2	1			5				60	6							1			5	
Ltg. 6 v. Ofen 1 z. ZV. 1		8,8		2		2		2	1			6				72	10										5	
Ltg. 7 v. ZV. 1 z. Ofen 2		8,0		2		1		3	1			6				72	10							1			5	
Ltg. 8 v. Ofen 2 z. ZV. 2		4,0		2		2		2	1			6				72	10										4	
Ltg. 9 v. ZV. 2 z. Ofen 3	0,7	15,0		16		2			5			16				192	17			1			1+1		2			
Ltg. 10 v. Ofen 3 z. ZV. 3+4		5,5		4		2		4	2			10				120	14			1								
Ltg. 11 v. ZV. 3 z. Ofen 4		4,5		6		1		1	1			6				72	8						1		1	6		
Ltg. 12 v. Ofen 4 z. Ofen 5		3,0		2		2		1	1			5				60	5			1						2		
Ltg. 13 v. ZV. 4 z. Ofen 5		4,6		6		3			2			8				96	12						1		1	8		
Ltg. 14 v. Ofen 5 z. Reg. 1 u. HeiB-Umgang		14,0		8		2		2	5	1		3	10		24	120	12			1	2			1				
Ltg. 15 v. Reg. 1 z. Ofen 6		0,7		2		2			1			6				72	6			1				1		2		
Ltg. 16 v. Ofen 6 z. Reg. 2 u. HeiB-Umgang	0,8			2		1		3	2	1		8				96	6			2	2			1	1	1		
Ltg. 17 v. Reg. 2 z. Reg. 3	0,4			2				1	2			5				60	6							1		4		
Ltg. 18 v. Reg. 3 z. Kühler			6,6		4	1					3	4	6		48	36	3	4			1			1		4		
Summe	2,40	110,0	10,8	56	8	26		22	30	2	7	3	118	13	24	1416	120	153	9	7	4	1		10	2	4	63	
Bestelln. Liste vom 1. 4. 43	50	300	300		155	40		25	40	30	50	200	180	200	1300	2000	130	270	160	8	5			11	3			
Nachbestellung 21. 4. 43																												

50 m 300 m 2,40 m 155 Stk 2 2 40 Stk 30 Stk 50 Stk 200 Stk 180 Stk 200 Stk 2 130 Stk 130 Stk 160 Stk 2 3 Stk 10 Stk 2 Stk
ohne Reduz



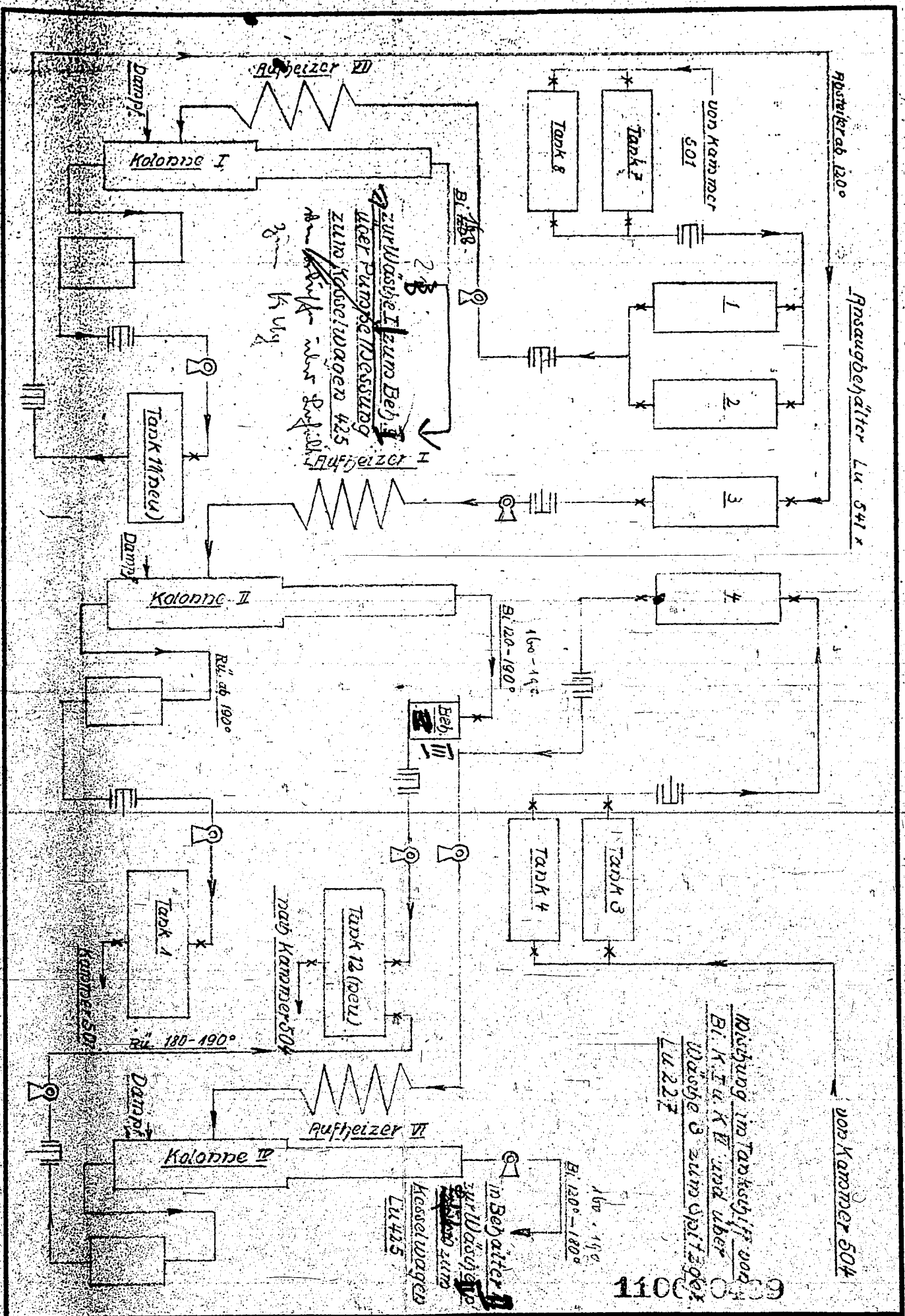
110000438

Die Zeichnung ist unser Eigentum. Jede Vervielfältigung, Verwertung oder Mitteilung an dritte Personen ist strafbar und wird gerichtlich verfolgt. (Urheberrechtsgesetz, Gesetz gegen unlauteren Wettbewerb; B.G.B.)														
	Konstr.													
	Gepr.													
	Normgepr.													
					Aend.-Mitglg.									

Siemens & Halske
Aktiengesellschaft
Technisches Büro
Mannheim

DHD Fließschema
JG. Oppau

Cal 15124
Ersatz für Duplikat
Ersetzt durch

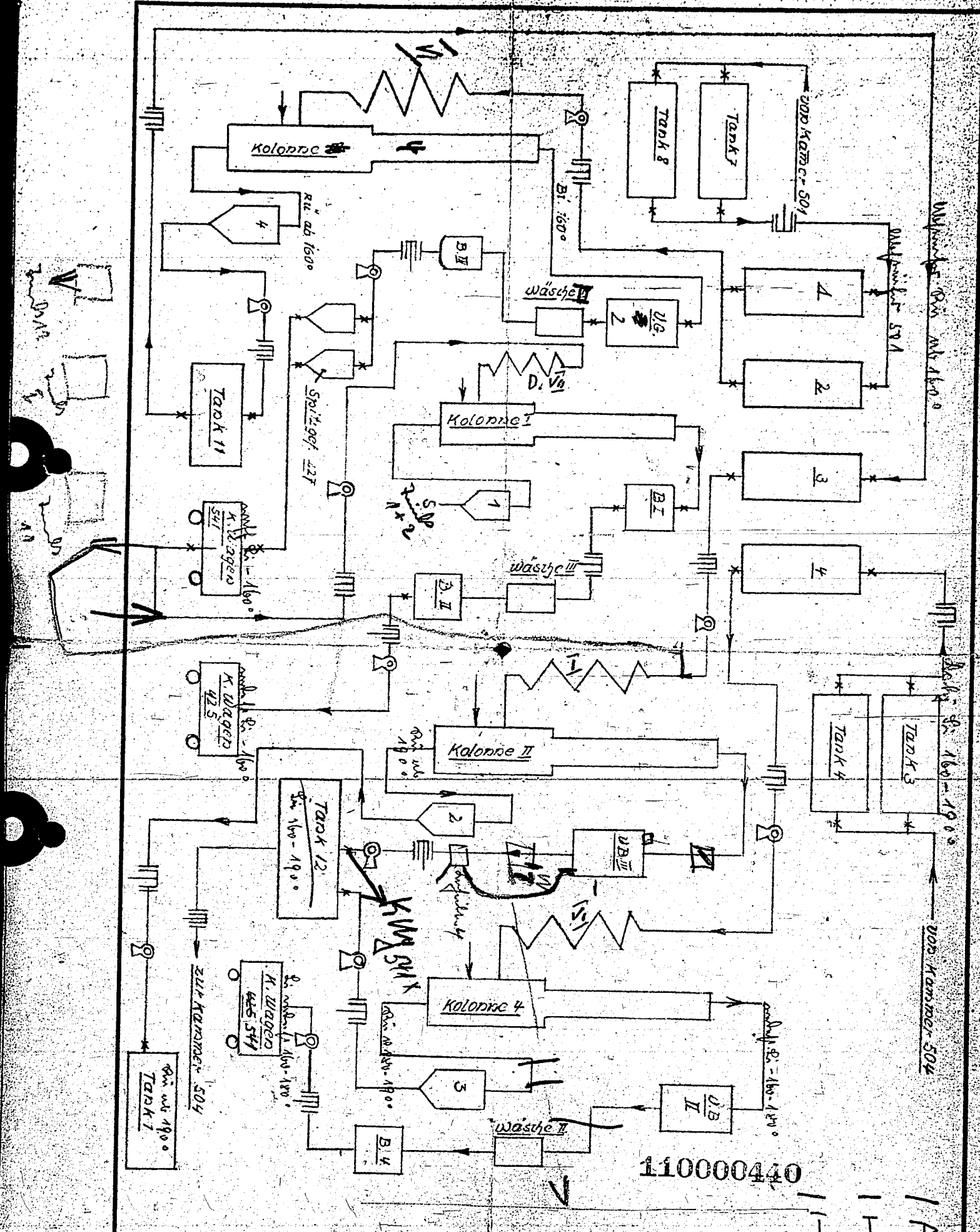


I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag 14. März 1928

Maßst.

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

Destillation zur Dehydrierung Kammer 504



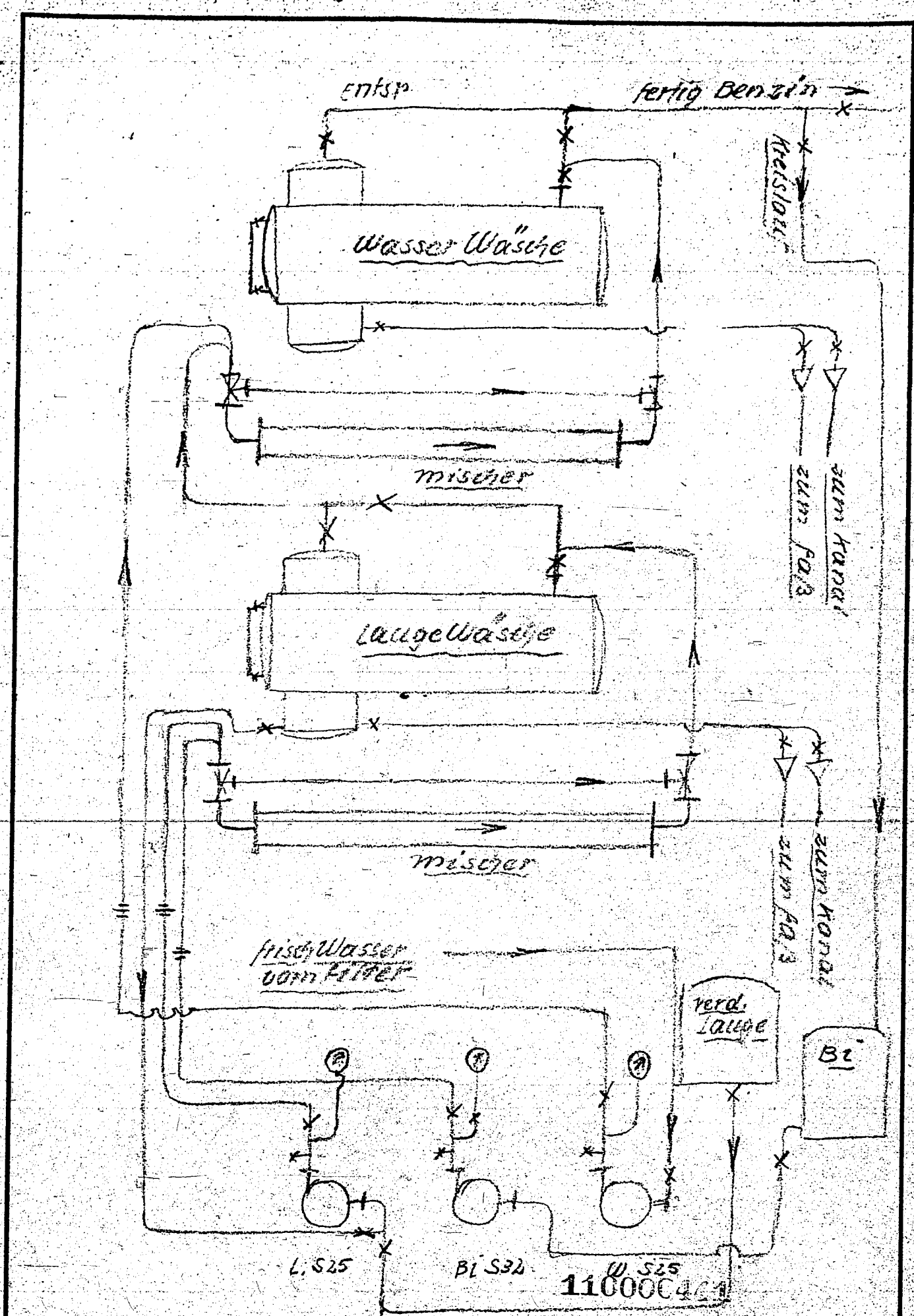
110000440

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag 17. Juni 40 Name *Rogeli*

Maßst.
 1:1

Urheberrechtlich geschützt nach DIN 34

Destillation zur Dehydrierung Kammer 504. 2. Ausführung

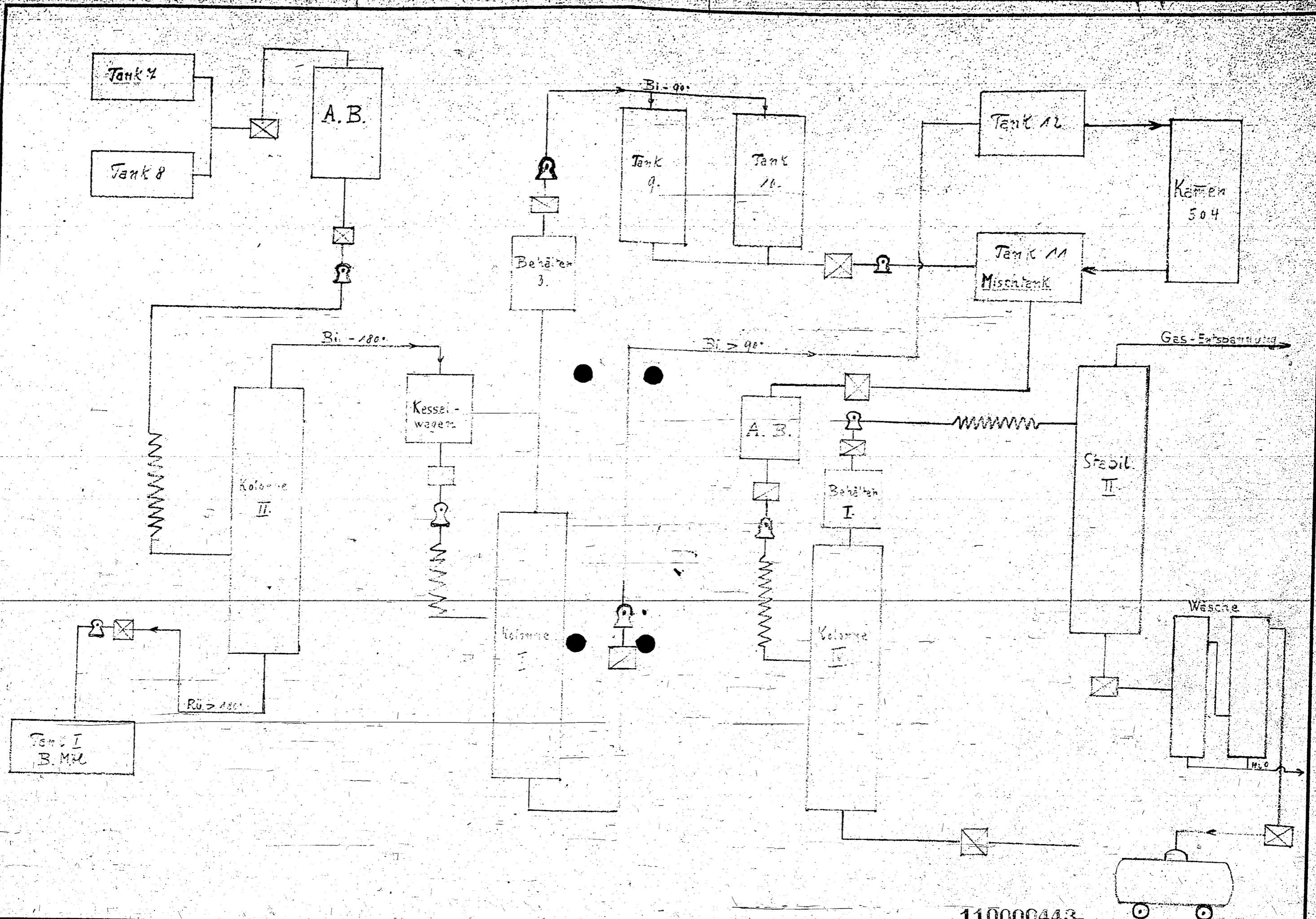


I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag *12.11.* Name *V. Müller*

Maßst.

Bi-Wäsche Lu 54A
 Urheberrechtsschutz nach DIN 34

RSK 6196/16



110000443

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag 10. 10. 41 Name: Max. Köstelmeier

Fließbild Destillation 541 X

Maßst.

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

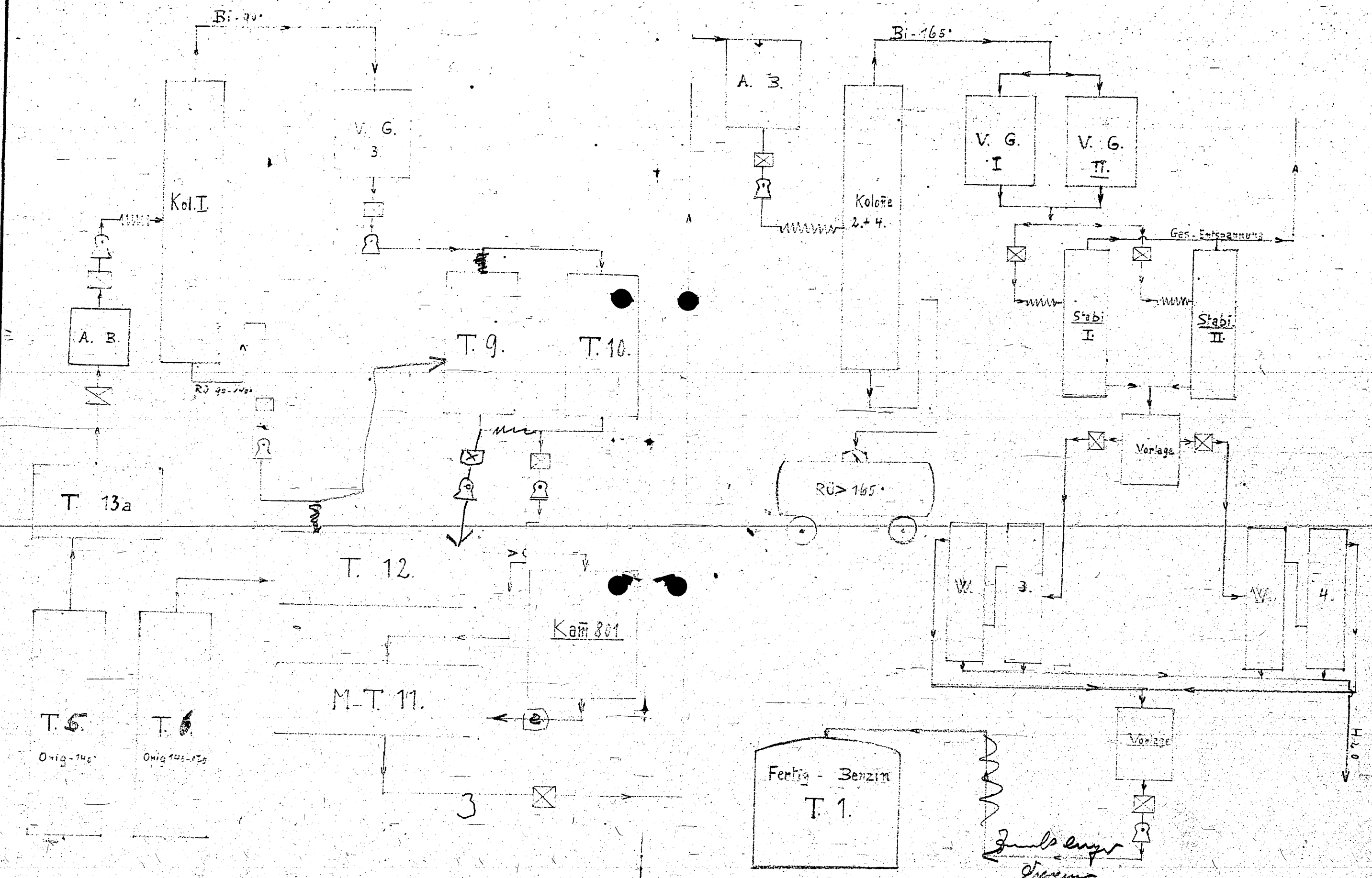
RSK 6/128/8

Passen Sie abzeichnen

Bau 541 X

Betrieb Destillation

Kom.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag 10.10.41 Name M. Schr. Köstlin

D. H. D. Destillation

541 X

Maßst.

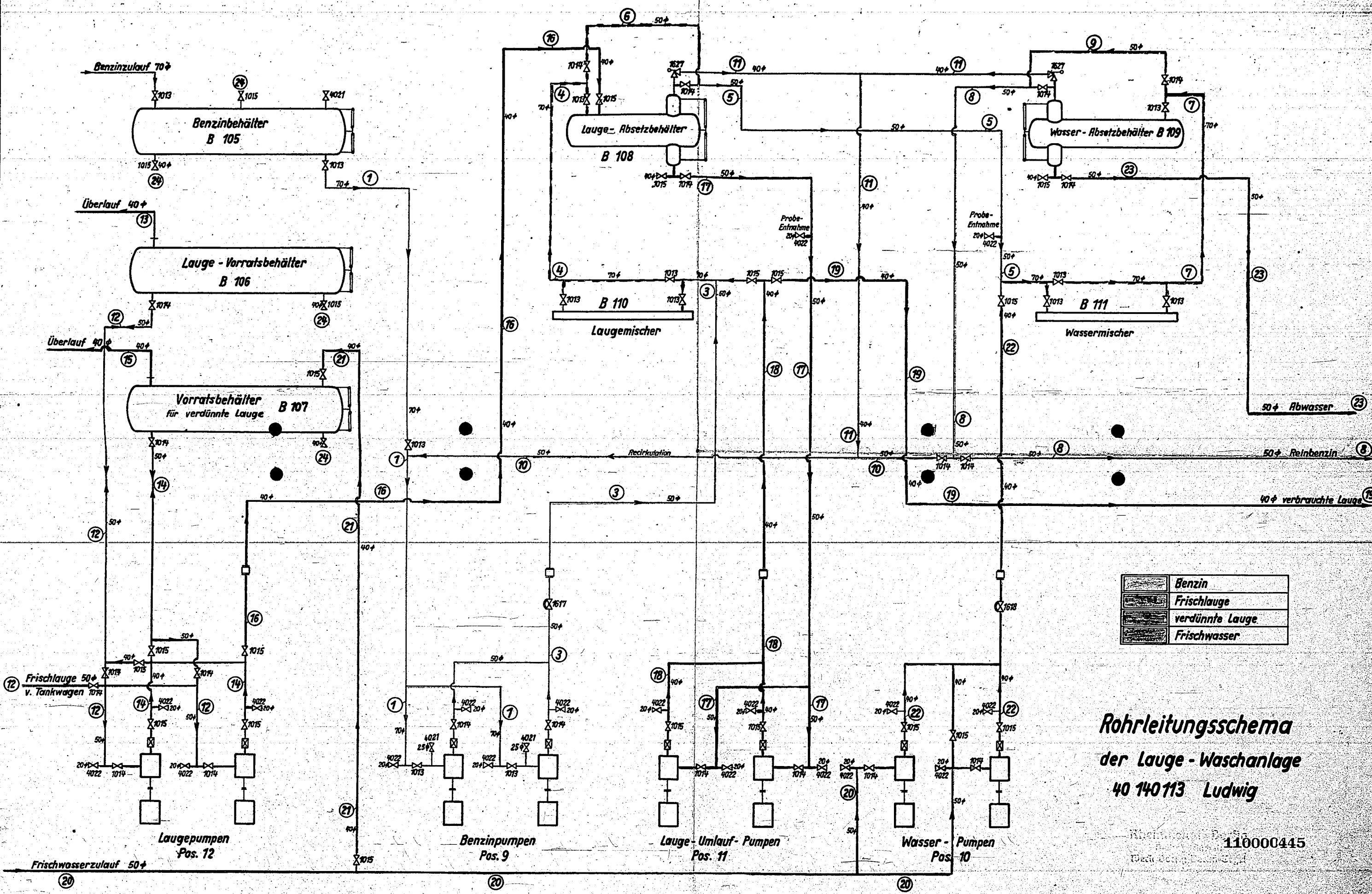
Flißbild

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

11000C444

RSK 6129-8

Zeichner
Offizier



	Benzin
	Frischlauge
	verdünnte Lauge
	Frischwasser

**Rohrleitungsschema
der Lauge - Waschanlage
40 140113 Ludwig**

110000445

C 700 - 6603

Vordestillation

Redestillation

Stabilanlage

Kolonne K 57

Kolonne K 58

Dämpfe-Wärmeaustauscher
WA 436

Kolonne K 59

Kondensator
WA 421

Kondensator
WA 438

Kondensator
WA 439

Kondensator
WA 431

Rücklaufbehälter
B 71

Rücklaufbehälter
B 81

Vorverdampfer
WA 437

Rücklaufbehälter
B 72

Rückverdampfer
WA 476

Kühler

Kühler

Zwischenbehälter
B 82

Ölheizofen O 17

Wärmeaustauscher
WA 427 a

WA 427 b

WA 428 a

WA 428 b

WA 429 a

WA 429 b

WA 430 a

WA 430 b

WA 425 a

WA 425 b

WA 426 a

WA 426 b

Rückverdampfer
WA 424

Kühlwasserzulauf

Kühlwasserablauf

Rohrleitungsschema

der Dampf- und Wasserleitungen

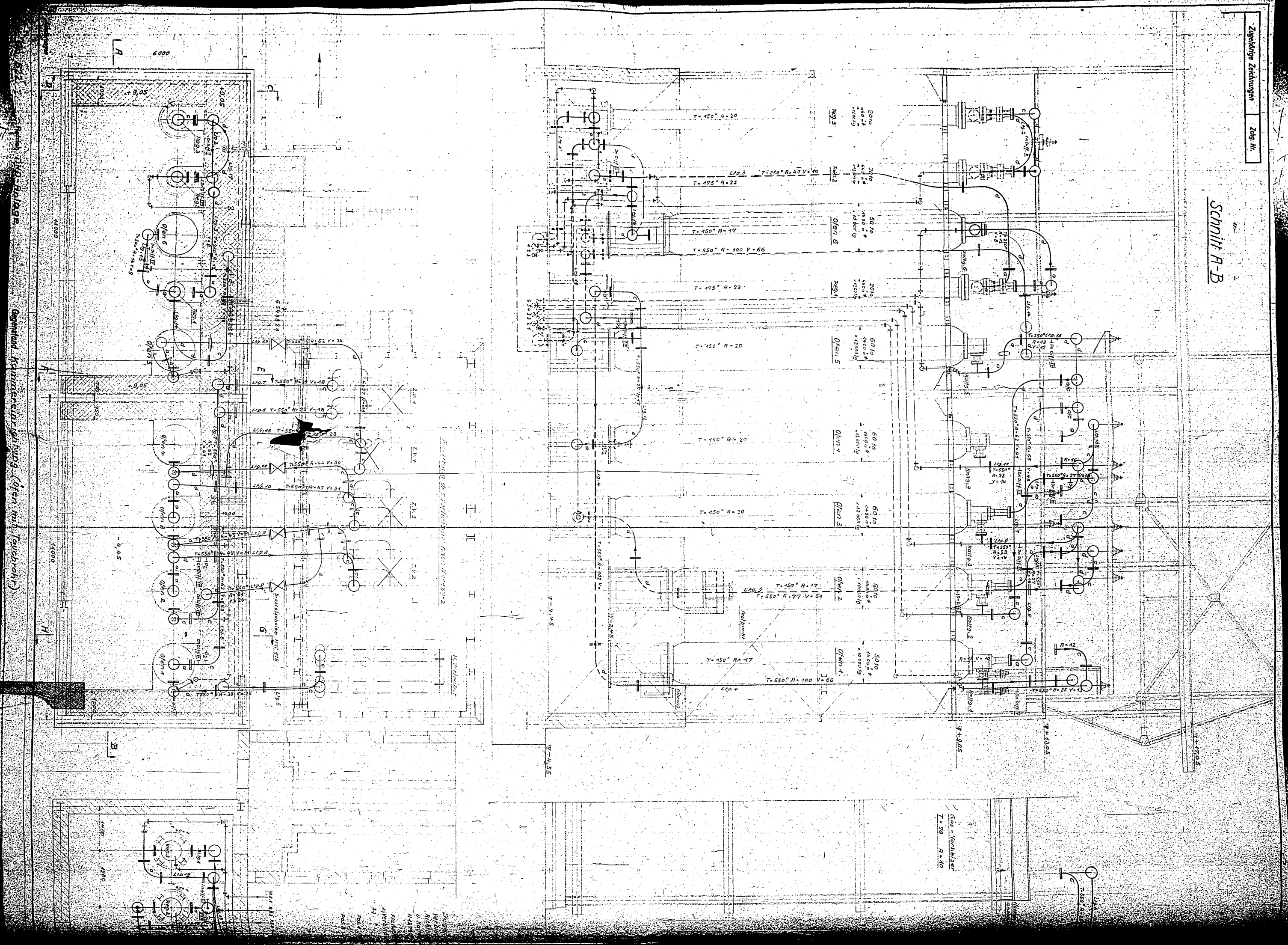
der Vordestillation-Redestillation u. Stabilanlage

	Dampf
	Kondenswasser
	Kühlwasser

40 140 113 Ludwig

11000C418
C 700 - 6604

Schnitt A-B



Grundriss Komplexleistungsböden (Glas mit Tauchrohr)

Glas-Vorwärmer
T = 70 A = 40

120000450

Bag 1928

30/403

~~XII~~ acetone

From W. M. to the Editor

Editor-Book

Opau

Nov 1934

My
E
Ekl.
r

120000451

C.R.Acad.Sci.S.R.S.S.4,132-33(1934)

(Re-print!)

Über die Bildung von Butadien und Acetylen bei der Einwirkung
einer Hochfrequenzentladung auf Äthylen

von

A. Balandin, J. Eidus u. d. N. Zalogin

Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf Äthylen ist schon des öfteren untersucht worden. Mignonac und Vanier de St. Anney haben unlängst die Wirkung von Hochfrequenzentladungen untersucht. Sie haben gezeigt, dass Äthylen unter diesen Bedingungen polymerisiert wird, wobei hauptsächlich Butylen und auch Hexylene entstehen; sowohl das Butylen als auch die Hexylene werden in starkem Maße durch den sich bildenden Wasserstoff hydriert; ausserdem werden noch bis zu 16% Acetylen erhalten. Butadien wurde von ihnen nicht nachgewiesen. Unter der Wirkung von stillen Entladungen gelang es Schukijewitsch im vorigen Jahre bis zu 3,5% Butadien auf durchreagierte Äthylen und 18% Acetylen in der Gasphase zu erhalten.

Wir haben Äthylen (technisches, 92,8% C_2H_4 , 1,4% H_2 , 1,2% ungesättigte KW, 0,4% CO_2 , 0,1% CO , 0,9% O_2 , 4,1% N_2) der Einwirkung hochfrequenter Entladungen ~~mit~~ einer Apparatur unterworfen, die von uns schon früher beschrieben worden ist. Die ^{Frequenz} ~~Dichte~~ betrug 780 Kilocyklen, die Stärke der Entladung im Rohr bei den verschiedenen Versuchen 5 bis 8 W, die Spannungsamplitude 15 kV. Die Versuche wurden sowohl in einem statischen als auch in einem Zirkulationssystem unternommen.

Unter diesen Bedingungen wurde das Äthylen kondensiert. Je nach der Dauer der Entladung wurden Produkte erhalten, die leicht siedeten (0° und niedriger), ferner dickflüssige Öle und halb feste Filme, die sich an den Wänden der Entladungsröhren bildeten. Gleichzeitig wurde freier Kohlenstoff in Form von Dendriten auf der Platinelektrode gebildet.

In dem geschlossenen System wird nach 10stündiger Dauer der Entladungen bei $20^\circ C$ das Äthylen bis zu 100% kondensiert. Die Analy-

se der Gasphase nach der Reaktion ergab: 67% Wasserstoff und 20% gesättigte KW, davon 5,3% Methan; Acetylen wurde nicht festgestellt, da es in seiner ganzen Masse weiterreagiert. Das Kondensationsprodukt besteht aus einer dunklen, ölartigen Flüssigkeit, deren Molekulargewicht 1 Jahr nach ihrer Gewinnung 500 betrug (bestimmt nach Rast-Pirsch).

Der Druck im Rohr lässt stark nach; die Veränderungen des Druckes mit der Zeit sind aus Fig. 1 zu ^{z. groß aus}ersehen, ~~wo die Kurve a,~~ die Zeit in Stunden auf der Abzissenachse und der Druck in mm ^{wobei} auf der Koordinate eingetragen sind.

Charakteristisch ist das Vorhandensein einer Induktionsperiode. Im Versuch a dauerte die Induktionsperiode 2 Stunden an. Eine Zuführung von Wasserdampf (Benetzen der Röhrenwände) verkürzt erstens die Induktionsperiode beträchtlich und vergrößert zweitens die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr um 50%. Das ist aus der Kurve b zu ersehen.

Im Kreislaufsystem (Atmosphärendruck, Ausgangsvolumen 500 ccm) fand eine ^{Kontraktion} Verdichtung statt, die fast linear mit der Zeit verlief. Nach dem Durchgang durch die Zone der Entladungen wurden die Kondensationsprodukte ununterbrochen ausgefroren (-80°); sie stellten eine leichtbewegliche, farblose (bisweilen etwas gelbliche) Flüssigkeit dar, die beim Erwärmen bis zu 11° teilweise in den dampfförmigen Zustand übergang. In dieser Fraktion wurde das Butadien mittels Maleinanhidrid nach Korotkoff bestimmt. In allen Fällen wurde Butadien festgestellt.

Es wurde von uns gefunden, dass die Zirkulationsgeschwindigkeit und die Veränderung des partiellen Wasserstoffdruckes im Ausgangsgas einen Einfluss auf die Butadienasuberte hat. ^{ten} Der

Einfluss dieser beiden Faktoren ist aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen.

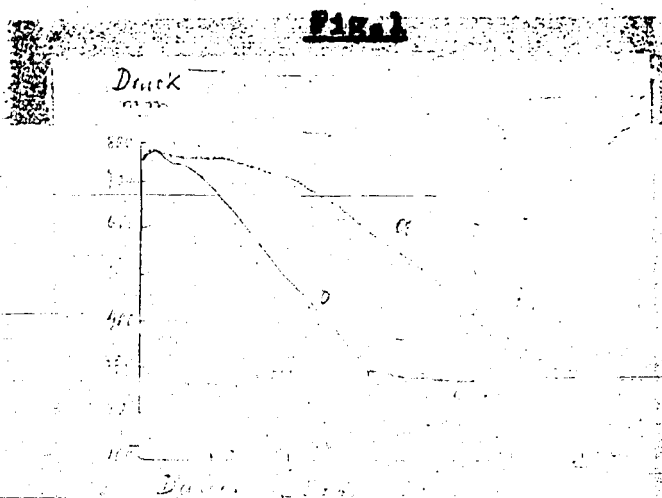


Tabelle 1

Einfluss der Zirkulationsgeschwindigkeit auf die Bildung von Butadien aus Äthylen.

Geschw. ccm/Min.	Dauer Stdn.	Mittlere Kontrakt.geschw. ccm/Std.	Volum.d. gasförm. Frakt. bis 11°; ccm	Butadiengehalt dieser Fraktion %	Butadienasubente aufsdurchreagierete Äthylen berechnet in % +)
100	7,5	32	45,0	2,1	-
120	7,0	29,3	44,2	1,9	-
180	2,7	21,5	52	4,6	2,6
180	3,5	28,6	38	6,6	-
500 ⁺⁺⁾	4,0	-	39	16,2	-

+) auf Grund der nach dem Ausfrieren verbliebenen Gasphase.

++) der Versuch wurde im Kreislaufsystem nur solange durchgeführt, bis sich dieselbe Menge an flüssigem Kondensat wie im vorhergehenden Versuch gebildet hatte.

Tabelle 2

Einfluss des partiellen Wasserstoffdruckes im Ausgangsgas auf die Bildung von Butadien aus Äthylen.

Ausgangsgas		Geschw. ccm/min	Dauer Std.	Mittl. Kontr. Geschw. ccm/h	Vol.d. Gasfr. bis 11° ccm	Butad. i. die-ser Fr. %	Butad.-ausb. aufden durchre-ag. Äth. %	In Acety-äthylen ungew. %
C ₂ H ₄ %	H ₂ %							
91,8	1,4	180	2,7	21,5	52	4,6	2,6	18,2
60,0	23,0	180	2,7	36,5	39	6,3	4,1	30,0
70,0	24,0	145	3,1	31,0	39	12,3	6,4	16,3
41,9	49,0	145	3,25	31,0	29	2,3	1,7	12,5

Die Tabelle 1 zeigt, dass die Steigerung der Zirkulationsgeschwindigkeit in dem von uns untersuchten Zeitintervall (von 6 bis 30 Liter/Stunde) eine ununterbrochene Vergrößerung der gebildeten Butadienmengen zur Folge hat.

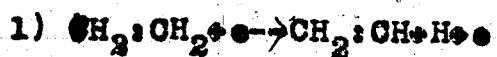
Die Tabelle 2 zeigt, dass eine Erhöhung des partiellen Wasserstoffdruckes im Ausgangsgasgemisch die Butadienausbeute erst steigert, um sie dann wieder herunterzudrücken (siehe Spalte 7 u.8). Die maximale Butadienausbeute aus Äthylen wurde von uns aus der leichtesten Fraktion in der Höhe von 12,3% erhalten, was 6,4% ^{des} auf das in Reaktion getretene Äthylen entsprechen würde. Dieses Resultat ist um mehr als das Doppelte größer als das von Schukijewitsch beim Arbeiten mit ~~stärken~~ Entladungen erzielte.

Äthylen geht unter der Einwirkung von Hochfrequenzentladungen teilweise auch in Acetylen über, wobei die ^{Kurve, die die} Abhängigkeit ^{der Ausbeute} der Ausbeute von der vorher zugegebenen Wasserstoffmenge ^{genau} genau wie im Falle von Butadien ein Maximum passiert (s. letzte Spalte der Tab.2).

Was nun den Mechanismus des Prozesses anbelangt, so ~~man~~ muß man nach den Resultaten unserer Arbeit annehmen, dass die Äthylenreaktion in den Entladungen einen Kettenprozess darstellt. Erstens ist das Vorhandensein einer Induktionsperiode gerade für Kettenreaktionen in Gasen charakteristisch; zweitens haben wir hier eine sensibilisierende Wirkung von fremden Stoffen (Wasserdampf); drittens endlich wurde eine Analogie mit der von uns untersuchten Bildung und Zersetzung von Stickoxyden unter denselben Bedingungen aufgedeckt, bei denen der Kettenmechanismus, wie wir gezeigt haben, unbedingt eine grosse Rolle spielt. Die Rolle der Kettenträger übernehmen aller Wahrscheinlichkeit nach die freien Atome und Ra-

dikale. Dass unter unseren Bedingungen atomarer Wasserstoff gebildet wird, wurde von ^{uns} experimentell durch die Blaufärbung des MoO_3 bei der Entladung im Wasserstoff, bei etwas verringertem Druck, nachgewiesen. Bei Atmosphärendruck trat eine Blaufärbung nicht ein, was einfach durch die schnelle Rekombination der Atome im ^{geraum} Volumen zu erklären ist, die noch keine Zeit fanden, zu MoO_3 an der Wandung zu diffundieren. Ein Hinweis auf die Bildung von freien KW-Radikalen liegt wohl darin, dass unter der Einwirkung der Entladung aus einem Molekül mit gerader Atomzahl sich oft Moleküle mit ungerader KW-Atomzahl bilden.

Wir wollen die folgenden Schemata von aufeinanderfolgenden Reaktionen hervorheben, die unserer Ansicht nach den besten Rahmen für die von uns und anderen Autoren gefundenen Resultate ergeben:



I

- 2) $\text{CH}_2:\text{CH} + \text{CH}_2:\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$
- 3) $\text{H} + \text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2:\text{CH}$
- 4) $\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$
- 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
- 6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}$

IIa

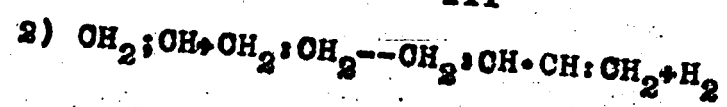
- 2) $\text{H} + \text{CH}_2:\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2:\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}:\text{CH} + \text{H}_2$
- 3) $\text{CH}:\text{CH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}:\text{C}$
- 4) $\text{CH}:\text{C} + \text{CH}:\text{CH} \rightarrow \text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H}$
- 6) $\text{CH}:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$
- 7) $\text{CH}_2:\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H}$

IIb

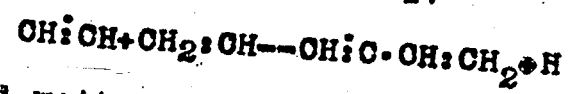
- 2) $\text{H} + \text{CH}_2\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2:\text{C} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}:\text{CH} + \text{H}_2$
- 3) $\text{CH}_2:\text{CH} + \text{CH}:\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH}$
- 4) $\text{CH}_2:\text{CH} \cdot \text{CH}:\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 + \text{H}$

Energetisch wenig wahrscheinlich sind die Schemata:

III



IV



und weiter nach 6 und 7 des Schemas IIa.

Die Untersuchung der Reaktionen organischer Stoffe in Hochfrequenzentladung wird von uns fortgesetzt.

120000458 14

Herrn Dr. Müller-Cunradi

M

A k t e n n o t i z

der Herren Dr. Schilling, Dr. Meer

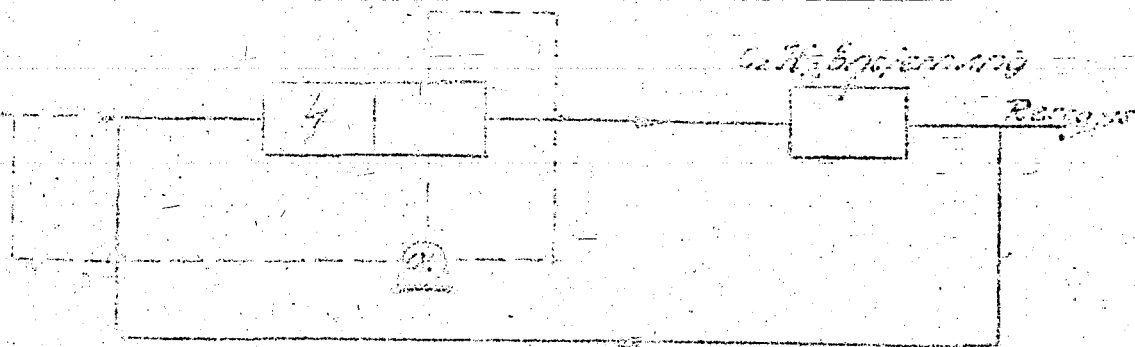
vom 1. April 1936.

Über die Herstellung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren
mit besonderer Berücksichtigung der Verwendung von flüssigen
Kohlenwasserstoffen als Ausgangsmaterial.

Beschreibung der Versuche :

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen schien die folgende Möglichkeit zur Herstellung von Acetylen aus flüssigen Kohlenwasserstoffen am meisten Erfolg zu versprechen (siehe Anlage 3 zu dem Schreiben vom Herrn Dr. K. Hochschwender an Herrn Direktor Dr. Krauch vom 22. Oktober 1935)...

Der Lichtbogen brennt in einem Trägergas, das über eine Acetylenentfernung (Aldehydanlage oder Druckwasserwäsche) im Kreislauf gefahren wird. Unmittelbar vor dem Lichtbogen werden in das Trägergas die als Ausgangsmaterial für die C_2H_2 -Herstellung dienenden flüssigen Kohlenwasserstoffe in feinst verteilter Form (verdampft oder vernebelt) eingespritzt. Die Abkühlung der heissen Ofengase erfolgt nicht wie



seither durch Wasser, sondern, um die nicht umgesetzten Öldämpfe möglichst weitgehend wiederzugewinnen, durch Einspritzen von Öl. In einem weiteren Ölwascher schließlich sollen die restlichen Öldämpfe und der etwa noch im Gas enthaltene Russ herausgewaschen werden. Das gesamte Öl wird ebenfalls im Kreislauf gefahren und der darin enthaltene Russ, soweit notwendig, mittels einer Zentrifuge ausgeschleudert. Das überchüssige Gas (im wesentlichen der bei der Acetylenbildung im Lichtbogen frei werdende Wasserstoff) wird kontinuierlich aus dem Kreislauf abgelassen und steht für andere Zwecke (z.B. zum Vorwärmen und Verdampfen des Öles) zur Verfügung. Die zur Untersuchung stehende Frage war: Wieviel kg Öl sind zur Herstellung von 1 kg C_2H_2 erforderlich und wie gross ist der Aufwand an elektrischer Energie für die Acetylenbildung?

Alle unsere Versuche wurden an der 100 kW - Anlage durchgeführt.

Da wir aus anderen Gründen bisher das Trägergas nicht im Kreislauf fahren konnten, so mussten wir uns darauf beschränken, mit einmaligem Durchgang des Trägergases durch den Lichtbogenofen zu arbeiten. Die Zusammensetzung des Trägergases musste so gewählt werden, dass sie der zu erwartenden Zusammensetzung des Kreislaufgases möglichst nahe kam. Aus diesem Grunde wählten wir Leuchtgas, das geringe Mengen an Wasser und Äthylen enthält, als Trägergas für unsere Versuche. Die genaue Zusammensetzung des Leuchtgases war folgende :

CO ₂	:	3,2 %
S.K.W.	:	1,8 %
O ₂	:	0,5 %
CO	:	17,4 %
H ₂	:	46,8 %
CH ₄	:	16,8 %
N ₂	:	13,5 %

Anlage 1 gibt das Schema unserer bisherigen Versuchsanordnung wieder. Der Lichtbogen selbst war eine genaue Verkleinerung des in Eaton Rouge entwickelten Ofens mit Cu Elektrode, ohne besondere Wirbelkammer, und seine Zusammensetzung (Flammrohrlänge 150 mm, Flammrohrdurchmesser 16, Spalt 30 mm) wurde bei allen Versuchen konstant gehalten. Unsere Versuche gingen zunächst davon aus, die seitherige Wassereinspritzung zur Abkühlung der heißen Ofengase und Russentfernung durch eine Öleinspritzung zu ersetzen und die hierfür günstigste Anordnung ausfindig zu machen. Alsdann wurden dem Leuchtgas unmittelbar vor dem Lichtbogenofen wechselnde Mengen Propan, Butan, Schwerbenzin und Gasöl beigegeben und die C₂H₂-Bildung im Lichtbogen untersucht, wobei die bei verschiedener Gaszusammensetzung jeweils in den Lichtbogen eintretende Gasmenge so gewählt werden musste, dass der Lichtbogen eine Leistung von 100 kW aufnahm. Bei der Zugabe von Propan und Butan wurden die Kohlenwasserstoffe sowohl dem „Hauptgas“ wie dem durch die Ringelektrode gehenden „Zentralgas“ beigegeben. Bei der Verarbeitung von Schwerbenzin und Gasöl wurde als Zentralgas immer nur Leuchtgas verwendet. Das Hauptgas wurde bei diesen Versuchen durch einen elektrischen Vorwärmer aufgewärmt und dann in das heiße Gas das Schwerbenzin bzw. das Gasöl eingespritzt, sodass es restlos verdampfte. Das in den Lichtbogen als Hauptgas eintretende Gasgemisch hatte eine Temperatur von etwa 400°C. Die in Anlage 3 als Abzissen aufgetragenen kg Kohlenwasserstoffe /cbm Leuchtgas beziehen sich im-

mer auf das in den Lichtbogen eintretende Gesamtgas (Hauptgas + Zentralsgas).

Versuchsbedingungen

Die Ergebnisse unserer bisherigen Versuche sind in kurzer Form in Anlage 2 und 3 wiedergegeben. Die zugehörigen Gasanalysen finden sich in Anlage 4.

Anlage 2 enthält die Ergebnisse bei Verarbeitung von Propan-Leuchtgasgemischen von verschiedener Konzentration. Man erkennt, dass sowohl bei der Verarbeitung von reinem Leuchtgas wie bei der Verarbeitung von reinem Propan, der Effizient - Aufwand für die Acetylenbildung wesentlich niedriger liegt bei der Abkühlung der heißen Ofengase durch Einspritzen von CO_2 -gas als bei der Abkühlung bei Wassereinspritzung. Bei Leuchtgas beträgt die Effizienz 22,5 %, bei dem kohlenstoffreicheren Propan nur 10,5 % der Energieaufwandes bei Wassereinspritzung.

Das wichtigste Ergebnis der auf Anlage 2 mitgeteilten Versuche aber ist, dass man bereits bei einem sehr niedrigen Prozentgehalt des Leuchtgasgemisches Propan zu demselben Energieaufwand für die Acetylenbildung kommt wie bei der Verarbeitung reinen Propan, welche letztere als bisher die besonders vorteilhafte angenommen wurde. Die Kosten für den Energieaufwand hat sogar ein deutliches Minimum, doch ist es gering. Wiederum zeigt bei höheren Propankonzentrationen offenbar dasselbe zurückzuführen, dass bei diesen Werten die Acetylenkonzentration im Lichtbogen sehr hoch war (über 20% C_2H_2 + Kom.). Da wir die Ofenraumtemperatur jedoch immer konstant gehalten haben, so war bei diesen hohen Konzentrationen kein Grund zur Einstellung der oben verwendeten, möglichst niedriger CO_2 -Konzentrationen zu erzielen, obwohl die Zusammensetzung der Ofenabgase abzuändern gewesen. Mit Rücksicht auf Zeitverluste, aus dem daher nicht versucht auf einen späteren Termin verschoben werden.

Das zweite wichtige Ergebnis der Propan - Leuchtgasversuche, wie es aus Anlage 2 hervorgeht, ist, dass man die gleiche Acetylenmenge bei demselben Energieaufwand aus einer viel geringeren Propanmenge herstellen kann, als es bisher erforderlich war. Dies ist im Hinblick auf spätere Pläne gerade für heute, wo die Propanvorkommen beschränkt sind, besonders wichtig. Wie aus Anlage 2, Figur 2 hervorgeht, sind bei der CO_2 -Herstellung aus reinem Propan und Wassereins-

erzeugung 4,0 kg C_3H_8 / kg C_2H_2 + Homologen erforderlich. Dieser Wert geht bei Einspritzung und Verarbeitung einer mit den Restgasen verdünnten Propan bei gleichem Energieaufwand für die C_2H_2 -Bildung auf etwa 1,5 kg C_3H_8 / kg C_2H_2 + Homologen zurück, wobei gleichzeitig allerdings noch etwa 0,8 kg Öl / kg C_2H_2 + Homologen verbraucht werden. Auch hier sind noch genauere Versuche mit Leuchtgas - Propanmischungen bei Einspritzung notwendig um speziell für Leuzner Verhältnisse genaueres über den Propanverbrauch ausagen zu können. Auch diese Versuche mussten vorläufig zurückgestellt werden.

In Anlage 3 sind die Ergebnisse der Propan-Versuche in einer anderen Form aufgetragen, sodass sie direkt mit den Ergebnissen bei der Zugabe noch höher molekularer (flüssiger) Kohlenwasserstoffe vergleichbar sind. Wie oben sind aufgetragen diejenigen kg Kohlenwasserstoffe, die pro cbm Leuchtgas (Haupt- und Zentralgas) vor dem Lichtbogenofen zugegeben wurden. Man sieht also die Ergebnisse im Prinzip immer dieselben sind. Schon bei sehr geringen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe läßt sich bei einem geringen Energieaufwand Acetylen im Lichtbogen herstellen. Die zugegebenen Kohlenwasserstoffe werden zum größten Teil in Acetylen und Wasserstoff umgewandelt, nur ein kleiner Bruchteil wird zu anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen gekrackt. (siehe die Gasanalysen in Anlage 4). Der Energieaufwand für die C_2H_2 -Bildung ist bei allen höheren Kohlenwasserstoffen ungefähr der gleiche, was bei Betrachtung der Bildungswärmen für Acetylen aus Paraffinen und Olefinen (siehe Anlage 5) auch theoretisch verständlich ist. Ob der etwas höhere Energieaufwand bei der Verarbeitung von Schwebbenzin und Gasöl darauf zurückzuführen ist, dass in diesen Fällen die Kohlenwasserstoffe nur dem Hauptgas beigemischt wurden, muss noch näher untersucht werden.

Die Volumenzunahme bei der C_2H_2 -Bildung geht bei Übergang zu höheren Kohlenwasserstoffen zurück, was ebenfalls aus den Reaktionsgleichungen verständlich ist. Zum Teil ist dieser Rückgang in der Volumenzunahme auch darauf zurückzuführen, dass bei der Zugabe leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, die nicht umgesetzten Anteile gasförmig verloren gehen, während bei der Zugabe von z.B. Gasöl die nicht umgesetzten Anteile in der Ölphase wieder kondensiert werden und erneut im Lichtbogen auf C_2H_2 verarbeitet werden können.

Der auf Anlage 3 in Figur 5 angegebene Verbrauch an Kohlenwasserstoffen für die C_2H_2 -Bildung bezieht sich auf die vor dem Lichtbogen in das Trägergas eingespritzte Kohlenwasserstoffmenge, ohne Be-

Wärmerückgewinnung derjenige Menge, die ganz oder teilweise unverändert durch den Lichtbogen hindurch geht und in der Ölwanne wieder niederschlagen wird. Ein Anhaltspunkt für diesen beträchtlichen Verbrauch läßt sich aus den bisherigen Versuchen nur ableiten durch Differenzbildung aus dem Gewicht des Ausgangsgases minus dem Gewicht des eingehenden Gases. Für den Fall der Verarbeitung von Gasöl bekommt man aus diesen Werten bei 0,7 kg Gasöl / cbm Leuchtgas einen Verbrauch von 1,5 kg Gasöl / kg C_2H_2 + Homologen. Hierbei ist die Rußbildung noch nicht berücksichtigt.

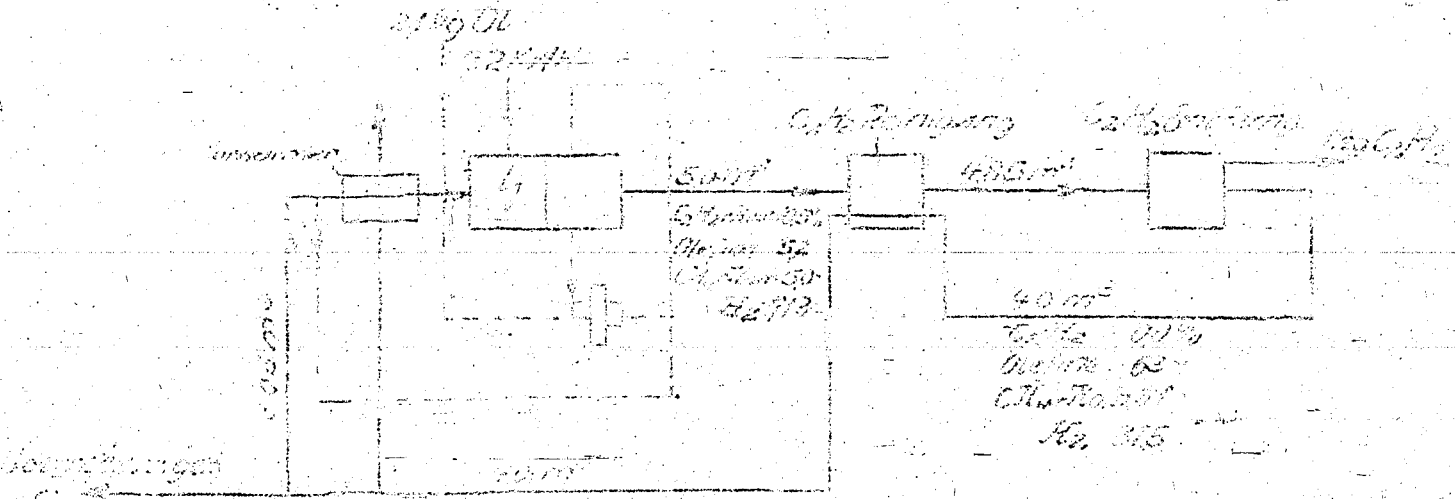
Quantitative Angaben über die Rußbildung konnten bei den bisherigen Versuchen nicht gewonnen werden. Rein qualitativ war die Rußbildung bei der Verarbeitung verschiedener Kohlenwasserstoffe viel geringer als bei der Verarbeitung des strierten Propanes. Da hierbei nach dem von Bouger-Einführung 0,25 kg Ruß / kg C_2H_2 + Homologen anzunehmen, so wird man bei zum Vorliegen genauer Zahlen bei 0,7 kg Gasöl / cbm Leuchtgas die schließlich aller notwendigen Verluste mit einem Verbrauch von 2 kg Gasöl / kg C_2H_2 + Homologen dem tatsächlichen Ölverbrauch sehr nahe kommen. Der Energieaufwand für die Acetylenbildung beträgt hierbei 0,7 kWh / kg C_2H_2 + Homologen.

Wie ein Blick auf die Gasanalysen bei der Verarbeitung von Gasöl im Lichtbogenofen (Anlage 4) zeigt, enthält das Ausgangsgas nach der Retortennahme Acetylen noch ca. 6% Paraffine ($C_3 = 1,2$) und ca. 6% Olefine oder im Mittel ca. 19,5 g Kohlen / cbm, gegenüber 18% CH_4 und 24% Olefine oder im Mittel 20,0 g Kohlen / cbm Leuchtgas. CO und H_2 verhalten sich im Lichtbogen völlig neutral. Der $\%$ -Gehalt an $CO + H_2 + H_2$ beträgt im Leuchtgas ca. 18%, im Lichtbogenabgas nach Retortennahme des Acetylen ca. 8%. Somit ist nicht zu erwarten, dass, wenn an Stelle von Leuchtgas bei einmaligen Durchgang durch den Lichtbogenofen im Kreislauf mit Kreislaufgas als Trägergas gearbeitet wird, wesentlich andere Resultate werden erhalten werden. Da die Gegenwart von CO_2 bekanntlich den Energieaufwand für die C_2H_2 -Bildung erhöht, so ist, wenn man mit Kreislaufgas arbeitet, sogar ein etwas niedrigerer Kilowatt - Aufwand zu erwarten. Um sicher zu gehen, wollen wir aber vorläufig an dem obigen Wert von 0,7 kWh / kg C_2H_2 + Homologen festhalten.

Der Material- und Energieverbrauch bei der Verarbeitung von Öl, Gasöl oder Gasöl im Lichtbogenofen wird sich demnach soweit dies bis jetzt zu übersehen ist, wie folgt gestalten:

Herstellung von Lichtbogenacetylen aus Öl.

Basis : 1 kg C_2H_2 .



Die oben mitgeteilten Versuche wurden unter Mitarbeit von Herrn Dr. Neer angeführt. Es ist geplant, wie in der Richtung fortzusetzen, dass zunächst einmal durch einen länger dauernden Versuch, in Anlehnung an obiges Schema, im Kreislauf über eine Druckwasserwäscher Entfernung des Acetylen, so lange gefahren werden soll, bis die Zusammensetzung des Kreislaufgases nicht mehr ändert. Dabei ist eine genaue Material- und Energiebilanz aufzustellen. Als nächster Schritt ist geplant, mit Hilfe eines besonderen, in der letzten Zeit in den Hochspannungversuchen entwickelten Verdampfers, auch minderwertiger, weniger leicht verdampfbarer Öle zu verarbeiten.

Praktische Bedeutung der Versuchsergebnisse.

Dr. Pont.

Wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde, liegt Dr. Pont der Fall vor, dass für das Reaktionsgas keine Verwendungsmöglichkeit

innerhalb der Du Pont - Betriebe besteht und die hier beschriebenen Versuche waren gütlich aus dem Grunde angelegt worden, einen Ausweg aus dieser für den Nachbrennverfahren im gewöhnlichen Betrieb wenig zum Tage Tag zu finden. Der Ausweg besteht, wie unsere Versuche zeigen, darin, dass man ein Ausgangsmittel für die CO_2 -Gewinnung flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Gasöl verwendet und dieses nach dem auf Seite 7 angegebene Schema aufarbeitet.

In der folgenden Tabelle sind die Acetylenpreise für Acetylen nach den verschiedenen bisher für Du Pont erörterten Möglichkeiten zusammengefasst. In Spalte 1 ist der Acetylenpreis wiedergegeben wie er sich ergeben würde, wenn das Erdgas zum Preis von 34 $\text{¢}/\text{MMBTU}$ von der Atlantic Seaboard Corporation gekauft und das gesamte Restgas unter denselben Bedingungen wieder abgegeben werden könnte. Dies ist ein Idealfall, dessen Verwirklichung an der Weigerung der Atlantic Seaboard Corporation, die die Möglichkeit innerhalb der Anlagen von Du Pont eine Verwendungsmöglichkeit für das Restgas zu finden, scheitert.

Spalte 2 gibt den Fall wieder, wie er den augenblicklichen Verhältnissen entspricht. Die Atlantic Seaboard Corporation liefert das Erdgas zum Preis von 40 $\text{¢}/\text{MMBTU}$ und nimmt das selbe Volumen an Restgas zum Preis von 10 $\text{¢}/\text{MMBTU}$ wieder zurück. (siehe Anlage zum Brief von Herrn Dr. Hochschwender vom 30. I. 36.)

Spalte 3 gibt den für die weitere Zukunft möglichen Fall wieder, wonach das gesamte Restgas zum Preis von 10 $\text{¢}/\text{MMBTU}$ wieder von der A.S.C. zurückgenommen wird.

Spalte 4 beruht auf denselben Bedingungen wie unter Spalte 3, aber mit der Änderung, dass das Erdgas nicht rein, sondern durch einen Teil des Restgas verdrängt, z. B. in der Form eines 80%igen Gemisches verarbeitet wird (siehe Aktinotie Fr. Scalling vom 17. II. 36).

In Spalte 5 ist angenommen, dass unter den selben übrigen Bedingungen wie unter 4, das überschüssige Restgas, das von der Atlantic Seaboard Corporation nicht zurückgenommen werden kann, zur Vorwärmung des in den Nachbrenn einzuverwenden Gas verwendet wird.

Spalte 6 endlich enthält die Acetylenpreise, wie sie sich auf Grund der neuen Versuchsergebnisse in Anlehnung an das Schema auf Seite 7 bei der Verarbeitung von z. B. Gasöl errechnen. Das Gasöl wurde mit einem Preis von 5,1 $\text{¢}/\text{gall}$ oder 0,45 $\text{¢}/\text{lb}$ eingekauft. Für das Restgas erfolgt keine Ausschüttung. Es kann zur Verdampfung des Gasöls und zur Ringen Aufwärmung des Gas verwendet werden. In Stelle

120000467

von Gasöl können natürlich auch andere flüssige Kohlenwasserstoffe z. B. Butan, Schwabenzin und unter Umständen auch minderwertigere Öle verwendet werden. Insbesondere ist es durchaus nicht notwendig ein Gasöl erster Qualität für die C_2H_2 -Herstellung zu verwenden, da Farbe und Geruch des Öles nebensächlich sind. Die einzige Forderung die wir hier jetzt stellen müssen ist die, dass es leicht ohne Rückbildung verdampfbar ist.

Ein anderer Vorteil bei der Verarbeitung von Öl, insbesondere bei der Abkühlung der heißen Ofengase durch Einspritzen von Öl besteht in der unter Umständen gegebenen Möglichkeit, einen Teil der auszuwendeten elektrischen Energie (etwa 5 kWh/kg C_2H_2 verlassen dem Lichtbogen wieder als kühlsere Wärme) zur Dampferzeugung zu verwenden. Die aus dem Ofen kommende Öl kann mit einer Temperatur von z.B. 120-150°C gefahren werden.

Gasstehkosten (ohne Amortisation) für 1 lb C_2H_2 im Falle der Mont.

Acetylenherzeugung : 10 t/ato.

Fall	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Allgemeine Unkosten (Löhne, Gehälter, Zuschläge u.a.m.)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Gaskosten bzw. Ölkosten	0,5	1,9	1,6	1,5	1,5	0,91
Energiekosten 0,325 kWh	1,8	1,8	1,8	1,92	1,60	1,56
Mengengebühr	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Summe \$ / lb C_2H_2	3,5	4,9	4,6	4,62	4,3	3,67

120000469

Zusammenfassung.

Die Anwendung des Lichtbogenverfahrens für die Herstellung von Acetylen war bisher nur unter folgenden Bedingungen möglich, die alle drei gleichzeitig erfüllt sein mussten:

- 1.) Es musste billig elektrische Energie zur Verfügung stehen.
- 2.) Es mussten genügend gasförmige Kohlenwasserstoffe (z.B. 4 kg C_3H_8 / kg C_2H_2) billig zur Verfügung stehen.
- 3.) Es musste die Möglichkeit bestehen, die Restgase nach der Herausnahme des im Lichtbogen gebildeten Acetylene in einem anderen Betrieb wieder zu verwenden.

Es wurden die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, auf Grund derer die hierdurch auferlegten Beschränkungen für die Anwendbarkeit des Lichtbogenverfahrens weitgehend eliminiert werden, sodass nunmehr das Lichtbogenverfahren z.B. auch überall da zur Herstellung von Acetylen verwendet werden kann, wo billige elektrische Energie zur Verfügung steht, auch wenn keine Verwendungsmöglichkeit für das anfallende Restgas besteht. Die Vorzüge für die C_2H_2 -Gewinnung werden flüssige Kohlenwasserstoffe benutzt, von denen angenommen wird, dass sie in den meisten in Frage kommenden Plätzen billig zur Verfügung stehen. Dies gilt vor allem für die Verhältnisse in U.S.A.

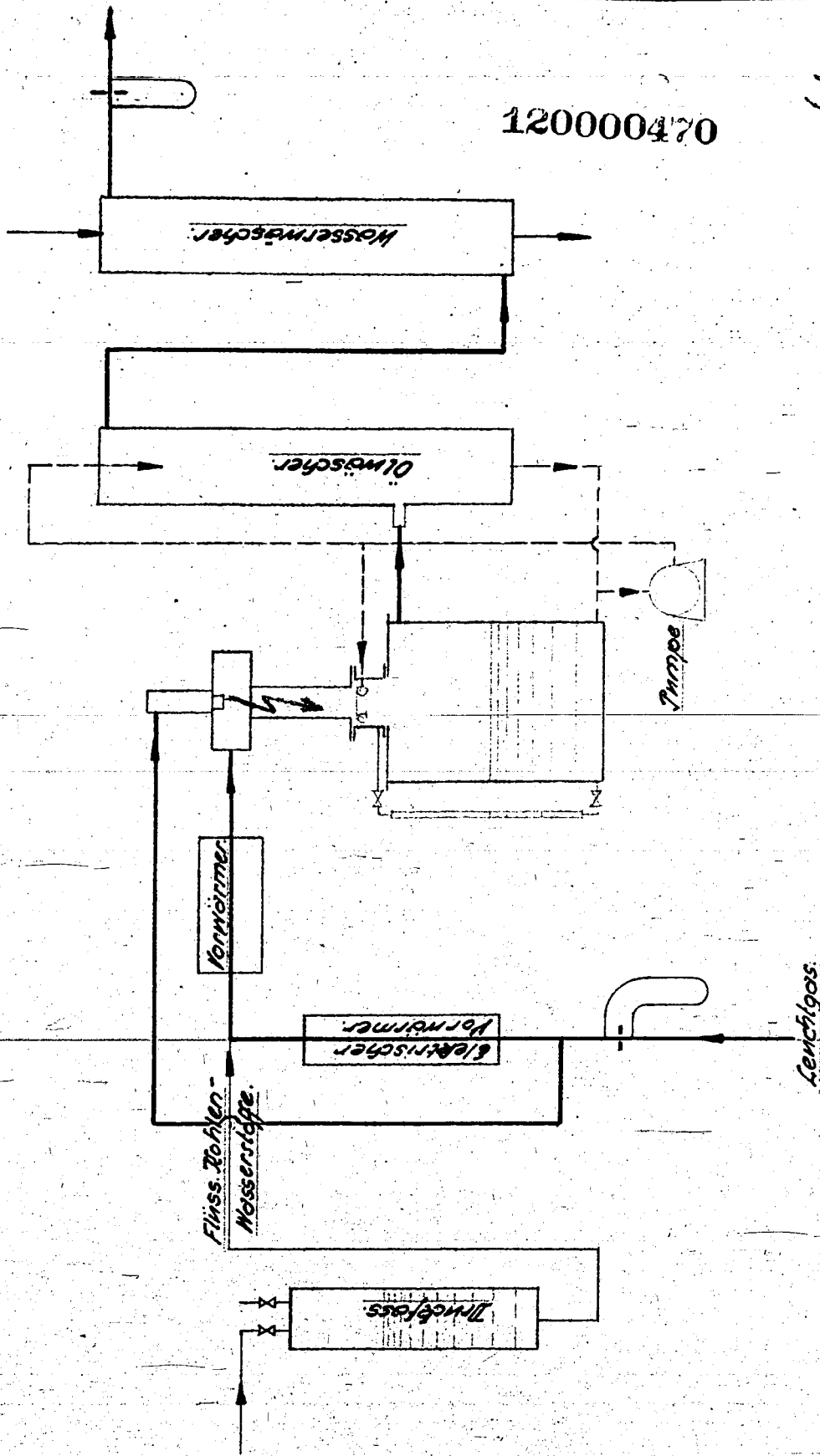
Für Deutschland besteht auf Grund der neuen Versuchsergebnisse die Möglichkeit, aus derselben Propanmenge bei demselben Energieaufwand pro kg C_2H_2 viel mehr (etwa die doppelte Menge) an Acetylen herzustellen, als dies nach der bisherigen Arbeitsweise möglich war.

gez. L. ...

120000470

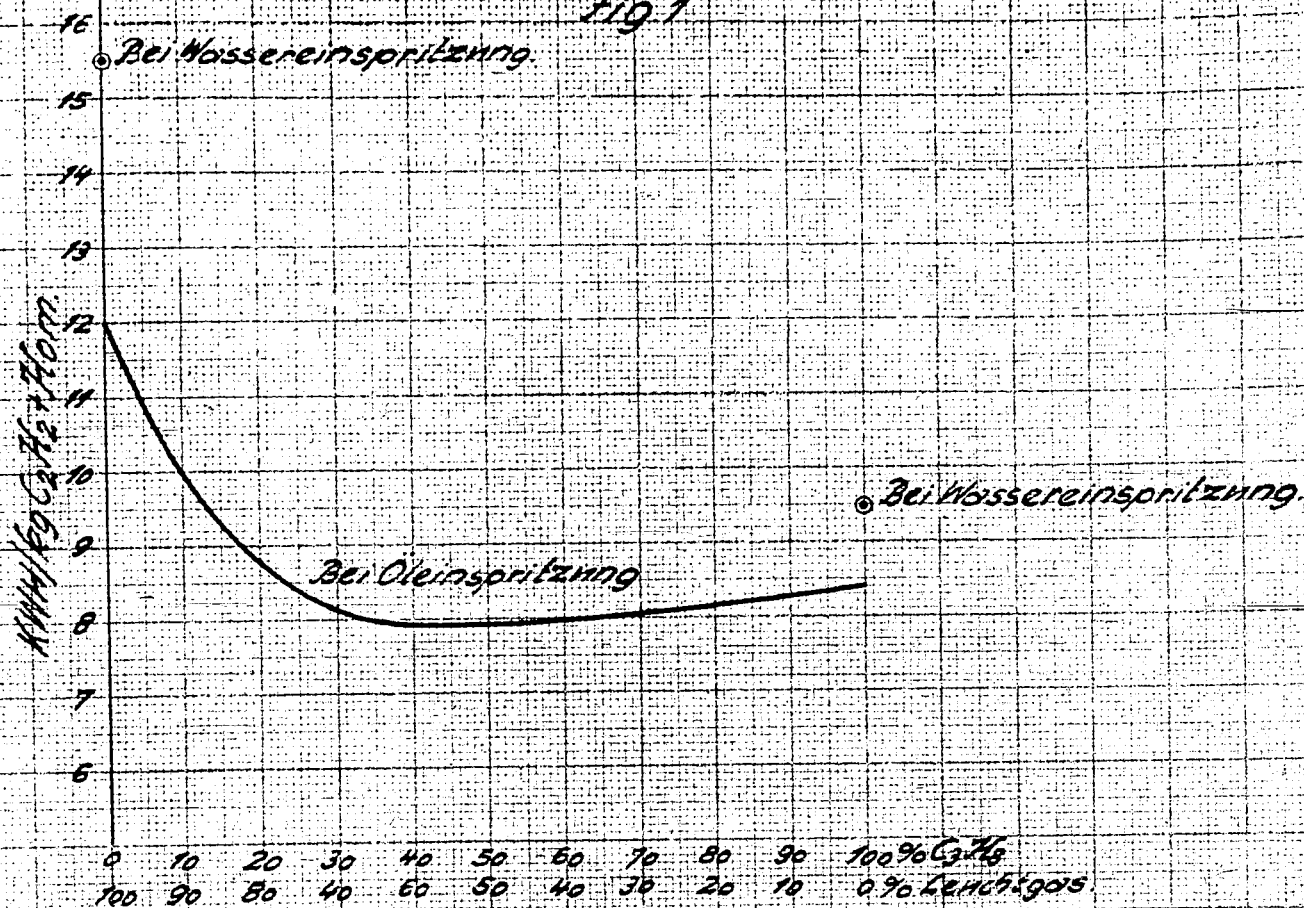
1/14

Anlage 1



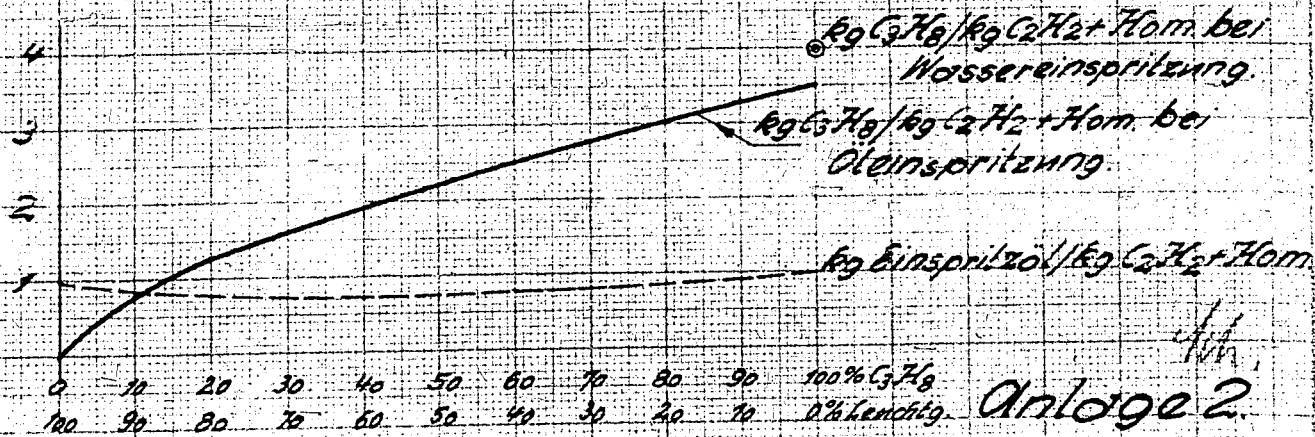
Energieaufwand für die C_2H_2 -Bildung
bei Verarbeitung von C_3H_8 -Leuchtgasgemischen

Fig. 1



Materialverbrauch für die C_2H_2 Bildung
bei Verarbeitung von C_3H_8 -Leuchtgasgemischen

Fig. 2



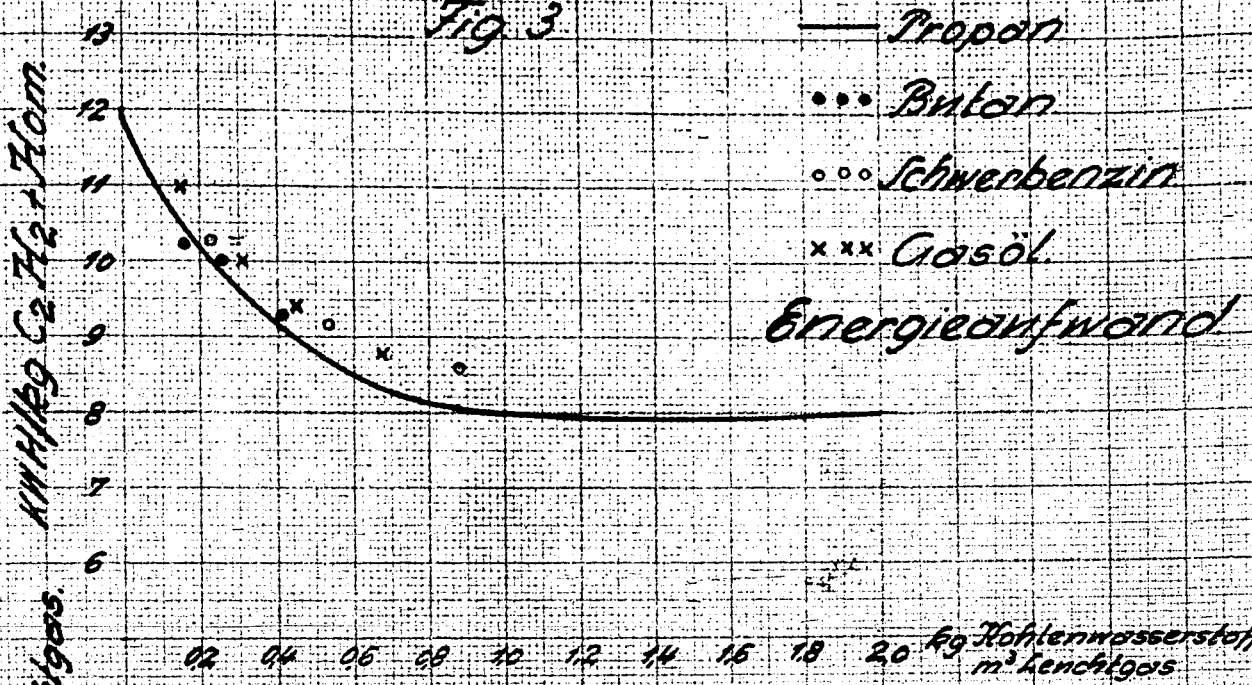
Anlage 2

HV 25

120000472

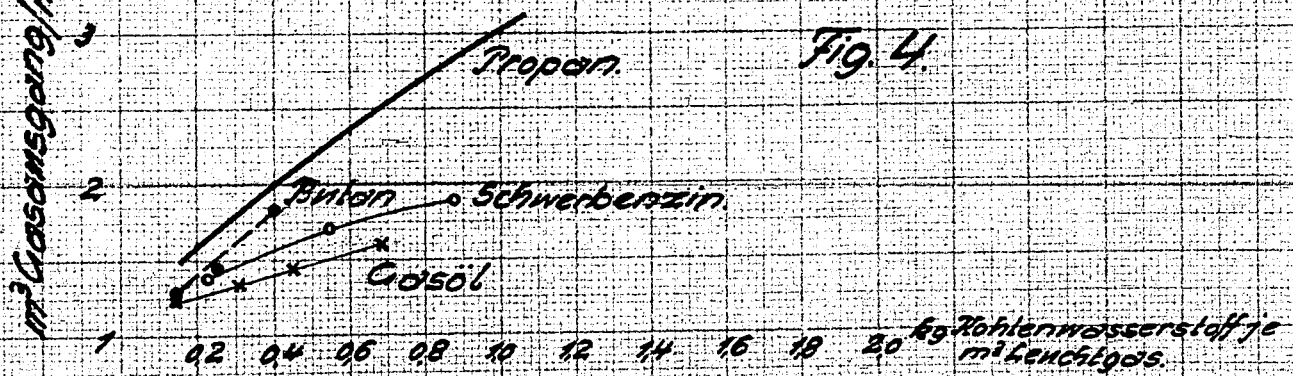
Zugabe höhermolekularer (flüss.)
H Wasserstoffe zu Leuchtgas.

Fig. 3



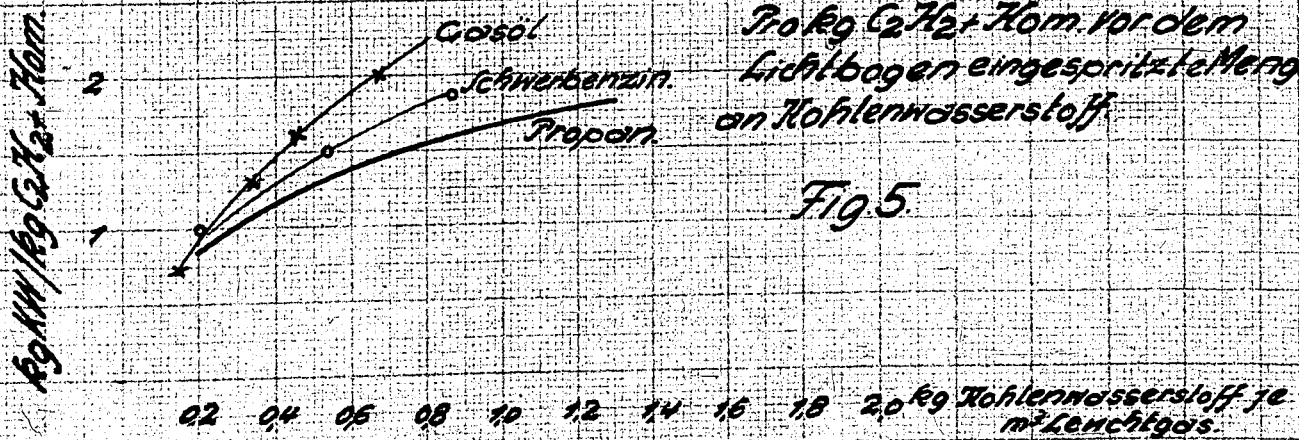
Volumenzunahme

Fig. 4



Pro kg $C_2H_2 + \text{Norm.}$ vor dem
Lichtbogen eingespritzte Menge
an Kohlenwasserstoff

Fig. 5



Anlage 3

Zusammensetzung des Lichtbogengases :

Zugabe von C₃H₈ :

120000473

kg C ₃ H ₈ pro cbm Leuchtgas.	0,35	0,46	0,65	0,72	0,97
CO ₂	0,6 %	0,7 %	0,5 %	0,7 %	0,4 %
Olef.	4,9	6,6	5,0	5,6	5,0
C ₂ H ₂	15,9	15,5	17,1	17,7	19,1
O ₂	0,4	0,3	0,3	0,4	0,5
CO	11,1	8,5	8,4	8,3	7,0
H ₂	54,6	55,8	54,5	53,7	55,0
CH ₄	6,0(C _m =1,28)	6,3(C _m =1,33)	8,8(C _m =1,63)	7,9(C _m =1,48)	8,0(C _m =1,66)
N ₂	6,5	6,2	5,4	5,7	5,0

Zugabe von C₄H₁₀ :

kg C ₄ H ₁₀ pro cbm Leuchtgas	0,15	0,25	0,40
CO ₂	0,8	0,8	0,8
Olef.	4,6	5,1	4,7
C ₂ H ₂	13,2	14,8	15,3
O ₂	0,4	0,4	0,3
CO	11,0	12,4	9,3
H ₂	57,2	54,5	52,8
CH ₄	5,3(C _m =1,13)	5,5(C _m =1,15)	10,4(C _m =2,16)
N ₂	7,5	6,5	6,5

Zugabe von Schwerbenzin :

kg Schwerbenzin pro cbm Leucht- gas	0,28	0,55	0,88
CO ₂	0,7	0,8	0,7
Olef.	5,1	5,4	6,2
C ₂ H ₂	16,6	18,9	20,9
O ₂	0,4	0,4	0,4
CO	12,1	10,3	8,9
H ₂	52,8	52,5	51,4
CH ₄	5,0(C _m =1,50)	5,7(C _m =1,47)	5,8(C _m =1,29)
N ₂	7,3	6,0	5,7

Zugabe von Gasöl :

kg Gasöl pro cbm Leuchtgas	0,15	0,31	0,45	0,68
CO ₂	0,7	0,7	0,7	0,8
Olef.	3,9	4,6	5,1	5,2
C ₂ H ₂	13,2	15,7	17,0	18,4
O ₂	0,3	0,4	0,3	0,3
CO	14,1	13,5	12,4	11,1
H ₂	55,6	54,1	53,1	53,5
CH ₄	4,6(C _m =1,17)	4,7(C _m =1,13)	4,1(C _m =1,24)	5,0(C _m =1,16)
N ₂	7,6	6,5	7,3	5,6

Energierverbrauch für Acetylenbildung aus
Bildungswärme berechnet.



120000474

Anzahl der C-Atome im Molekül

27.11.27

Anlage 5

Herrn Dir. Dr. H. Müller-Landau

120000475

31.

J. Gehl.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht

vom 18. März 1937.

Nr.

1469

Dr. Lieseberg und Dr. Schneider.

Modifiziertes Höchster Verfahren zur Verarbeitung
von ungereinigtem Lichtbogenacetylen auf Acetaldehyd.

18.3.1937.St.

Betr. Modifiziertes Höchster Verfahren zur
Verarbeitung von ungereinigtem Licht-
bogenacetylen auf Acetaldehyd.

gez. Grün

	<u>Seite</u>
I. Arbeitsweise und Ergebnisse von Bilanz - Versuchen.	2
II. Aktennotiz vom 18.März 1937 zur Kalkulation vom 19.10.34 (Dr.Hegelmann).	16
III. Allgemeine Gesichtspunkte bei der Verarbeitung von ungereinigtem Lichtbogengas.	18

I. Arbeitsweise und Ergebnisse von Bilanz-Versuchen.

1) Gewinnung des Acetaldehyds.

Es ist bereits früher gezeigt worden (vgl. Labor. Ber. Nr. 1412, 1427, 1445; Dr. Lieseberg), daß keine besonderen Schwierigkeiten chemischer Art für die Verarbeitung von Lichtbogengas auf Acetaldehyd bei Verwendung der modifizierten Höchster Kontaktlösung bestehen. Bei den Versuchen mit ungereinigtem Lichtbogengas wurde lediglich beobachtet, daß Schlammabscheidungen den mit Raschig-Ringen gefüllten Reaktionsturm allmählich verstopfen und dadurch den Durchsatz erheblich herabsetzen. Mit dem Übergang zu einer Gasverteilungsdüse wurden diese Störungen überwunden. Die Verwendung einer Düse erforderte die Quecksilberaufsättigung aus dem Reaktionsturm in einen vorgeschalteten "Hg.-Sättiger" zu verlegen. Um den Kreislauf der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten, war zur Überwindung der Druckverluste in der Düse und dem Hg-Sättiger der Einbau einer Lösungspumpe in den Lösungskreislauf notwendig. Da die Apparatur in den obengenannten Berichten schon wiedergegeben ist, so sind in Fig. 1 nur die beschriebenen Änderungen ergänzend dargestellt. Die Apparatur konnte nach diesem Umbau ohne Störungen selbst über längere Versuchszeiten mit hohem Acetylenumsatz gefahren werden.

Die Arbeitsweise ist folgendermassen: Der Reaktionsturm wird bis in den Beruhiger hinein mit 480 bis 500 Ltr. Kontaktlösung beschickt, die auch die Kreislaufleitung, die Pumpe, den

Vorwärmer und den Hg-Aufsättiger anfüllen. Die Lösung wird durch die Pumpe vom oberen Turmteil durch die Kreislaufleitung in den Hg-Sättiger und durch die Düse (Aussenrohr) in den unteren Turmteil bewegt. Gleichzeitig mit der Lösung tritt das Gas durch die Düse (Innenrohr) in den Reaktionsturm ein. Die Konstruktion und die Maße der Düse geben Fig.2 und Lichtbild 1 und 2 wieder. Figur 3 gibt die graphische Darstellung für die Abhängigkeit der Drucke vor dem Hg-Sättiger und der Düse von der Menge der im Kreislauf geführten Lösung bei konstanter Gaszufuhr ($15.7 \text{ m}^3/\text{h}$) wieder.

Zu Schlammabscheidungen und Verstopfungen kam es nicht mehr, zumal der Schlamm kontinuierlich aus der Apparatur entfernt wurde. Dies geschieht einmal auf dem Regenerationswege der Kontaktlösung. Die Turmlösung wird aus dem oberen Turmteil periodisch entnommen und fließt in die Regenerationsanlage. Der mitgehende Schlamm findet hier Zeit sich abzusetzen und kann von Zeit zu Zeit entfernt werden. Andererseits wird stets etwas Schlamm vom Beruhiger - zumal bei längerem Gebrauch der Lösung - gefördert durch die mit dem Gas abziehenden Wasserdämpfe mitgerissen und setzt sich in dem in der Abgasleitung eingebauten Abscheider ab, der, auch periodisch entleert wird. Pro Tonne Aldehyd entsteht ungefähr 10-15 Ltr. ¹⁾ abgepreßter Schlamm.

Es liegt von Ende Januar bis zum heutigen Tage eine störungsfreie Betriebszeit vor, deren Bedingungen stets messend

¹⁾ Diese Werte werden je nach dem Homologen-
gehalt des Gases nach oben oder unten ab-
weichen.

120000479

- 4 -

verfolgt wurden. Im Gebrauch war eine Kontaktlösung, die seit Anfang April 1936 nicht mehr gänzlich erneuert worden war. Nur die bei den Versuchen unvermeidlichen Verluste an Lösung waren stets ergänzt worden. Im Durchschnitt waren in der genannten Zeit folgende Bedingungen vorhanden:

Kontaktlösung im gesamten Kreislauf etwa		1700 - 1800 Ltr.
" im Reaktionskreislauf "		480 - 500 "
" enthielt an Quecksilber "		10 - 13 g pro Ltr.
" " an Gesamt-Eisen "		32 - 35 g " "
" " an freier-Schwefel-säure etwa		30 - 45 g " "
Oxydationsgrad der Kontaktlösung	"	30 %
Regenerierte Lösungsmenge	"	120 Ltr/Std.
Umgepumpte Lösungsmenge	"	5.7 m ³ /Std.
Gaszufuhr (0°C, 760 mm)	"	15½ - 16 m ³ /Std.
Verhältnis-Gas (2.8 atü) zu Flüssigkeit in der Düse:		1 : 1
Gehalt des Gases an Acetylen	etwa	17 - 18 %
Umsatz des Acetylens	"	95 %
Verbrauch an Ferri-Eisen 1)	"	400 g/kg Acetaldehyd
" an Salpetersäure 100 % bei einem Verbrauch von 130 % der Theorie	"	195 g/kg Acetaldehyd
Temperatur im Reaktionsturm	"	98 - 102° C
Druck im "	"	2 Atü

1) Ist der Homologengehalt des Gases geringer, so wird der HNO₃-Verbrauch kleiner!