

Schiedsvertrag

1. Streitigkeiten aus dem Vertrag sind durch ein Schiedsgericht zu entscheiden, wenn nicht der Reichsminister der Luftfahrt Entscheidung durch die öffentlichen Gerichte verlangt. Dieses Verlangen kann jedoch nur gestellt werden, solange das Schiedsgericht noch nicht gebildet ist.
2. Das Schiedsgericht besteht aus einem Obmann und zwei Beisitzern. Der Obmann muß die Befähigung zum Richteramt besitzen; er wird vom Kammergerichtspräsidenten ernannt. Jede Partei ernannt einen Beisitzer. Auch die etwaige ersatzweise Ernennung eines Beisitzers gemäß ZPO § 1031 erfolgt durch den Kammergerichtspräsidenten; an Stelle der dort genannten einwöchigen Frist tritt eine zweiwöchige Frist.
3. Das Schiedsgericht ist an die Anträge der Parteien gebunden. Es hat nach dem geltenden Recht zu entscheiden. Die Kostenentscheidung ist nach § 91 ff ZPO zu treffen; jedoch trägt jede Partei die Kosten ihrer Vertretung durch Bevollmächtigte selbst. Die Festsetzung des Streitwertes erfolgt ausschließlich durch die Parteien. Zuständiges Gericht für die Vornahme richterlicher Handlungen im Sinne des § 1036 ZPO ist das Landgericht Berlin.
4. Die Ernennung der Schiedsrichter darf erst erfolgen, nachdem über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren zwischen den Parteien Einigung erzielt ist. Zum Schiedsrichter kann nicht ernannt werden, wer mit dem Inhalt dieser Einigung nicht einverstanden ist.
Beim Ersuchen um Ernennung des Obmannes sind dem Kammergerichtspräsidenten der Schiedsvertrag und der Inhalt der Einigung der Parteien nach Abs. 1 mitzuteilen.

Schiedsvertrag

1. Streitigkeiten aus dem Vertrag sind durch ein Schiedsgericht zu entscheiden, wenn nicht der Reichsminister der Luftfahrt Entscheidung durch die ordentlichen Gerichte verlangt. Dieses Verlangen kann jedoch nur gestillt werden, solange das Schiedsgericht noch nicht gebildet ist.
2. Das Schiedsgericht besteht aus einem Obmann und zwei Beisitzern. Der Obmann muß die Befähigung zum Richteramt besitzen; er wird vom Kammergerichtspräsidenten ernannt. Jede Partei ernannt einen Beisitzer. Auch die etwaige ersatzweise Ernennung eines Beisitzers gemäß ZPO § 1031 erfolgt durch den Kammergerichtspräsidenten; an Stelle der dort genannten einwöchigen Frist tritt eine zweiwöchige Frist.
3. Das Schiedsgericht ist an die Anträge der Parteien gebunden. Es hat nach dem geltenden Recht zu entscheiden. Die Kostenentscheidung ist nach § 91 ff ZPO zu treffen; jedoch trägt jede Partei die Kosten ihrer Vertretung durch Bevollmächtigte selbst. Die Festsetzung des Streitwertes erfolgt ausschließlich durch die Parteien. Zuständiges Gericht für die Vornahme richterlicher Handlungen im Sinne des § 1036 ZPO ist das Landgericht Berlin.
4. Die Ernennung der Schiedsrichter darf erst erfolgen, nachdem über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren zwischen den Parteien Einigung erzielt ist. Zum Schiedsrichter kann nicht ernannt werden, wer mit dem Inhalt dieser Einigung nicht einverstanden ist.

Beim Ersuchen um Ernennung des Obmannes sind dem Kammergerichtspräsidenten der Schiedsvertrag und der Inhalt der Einigung der Parteien nach Abs. 1 mitzuteilen.

5. Dieser Schiedsvertrag tritt für den einzelnen Streitfall außer Kraft, wenn die Einigung nach Nr. 4 nicht binnen sechs Wochen zustande kommt. Diese Frist beginnt mit dem Zeitpunkt, in dem die eine Partei der anderen erstmals bestimmte Vorschläge über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren mit der Aufforderung gemacht hat, sich bei Vermeidung der Rechtsfolge des Außerkrafttretens des Schiedsvertrages binnen sechs Wochen zu erklären.

6. Jede Partei ist auf Anfordern des Schiedsgerichts verpflichtet, die Hälfte der voraussichtlich entstehenden Schiedsgerichtskosten an die Schiedsrichter vorschussweise zu zahlen. Kommt eine Partei dem Anfordern binnen einer vom Schiedsgericht gesetzten Frist nicht nach, so entscheidet das Schiedsgericht durch Schiedsspruch vorab über diese Verpflichtung.

Berlin, den 1939.

Für das Reich:

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe
in Vertretung:

Für die Firma:

J.G. Farbenindustrie A.G.
Frankfurt a/M.

**Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe**

Berlin W 8, den 27. März 1939.
Potsdamer Str. 7
Fernsprecher: 12 00 47
Tel. Nr.: Reichsluft Berlin

Nr. 91/39 (3 e) H. Kdos.

(Bitte in der Antwort vorliegendes Geschäftszeichen, das Datum und den Inhalt anzugeben.)

An die

Firma J.G. Farbenindustrie A.G.,
z. Hd. Herrn Dr. Müller-Cunradi,
oder Vertreter,
Ludwigshafen.

Betrifft: Erstellung einer Erzeugungsstätte
für Flugkraftstoffe.

Unter Bezugnahme auf die Besprechung im Reichs-
luftfahrtministerium am 16. März 1939 zwischen Ihrem
Herrn Dr. Müller-Cunradi und Regierungsrat Schreiber
übersende ich in o.a. Angelegenheit den Entwurf eines
Vertrages mit der Bitte um Kenntnisnahme.

Mit Rücksicht auf die Dringlichkeit der Ange-
legenheit schlage ich eine gemeinsame Besprechung des
Vertragsentwurfes für den 4. April 1939, 10⁰⁰ Uhr,
Zimmer 3320 im Reichsluftfahrtministerium vor.

Ich darf um Bestätigung bitten.

Örtliche Geschäftsregeln

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 63 des R.V.
2. Wer von Hand zu Hand oder in sonstiger Weise
in Kenntnis der Sache gegen Vorschriften über
Geheimhaltung verstößt,
3. Verletzung des § 63 durch Minder- oder Dolmetscher
Personen bei Befolgung ihrer Dienstpflicht von mehr
als 100 R.M.,
4. Befolgung jeder Art sowie Befolgung von Miss-
brauch,
5. Befolgung unter Verantwortung des Empfänger
des Geschäfts, ausgenommen im Falle des § 63
mit Strafe,
6. Befolgung dieser Regeln ist Strafe nach § 63.

Im Auftrag

gez. C e j k a.



F.d.R.
Cejka
B.angestellte.

Entwurf

Geheime Kommandosache

Zwischen dem Deutschen Reich - Reichsfiskus (Luftfahrt) vertreten durch den Reichsminister der Luftfahrt und Oberbefehlshaber der Luftwaffe,

- nachstehend kurz "Reich" genannt -
und der Firma I.G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a/M., vertreten durch ihren Vorstand,

- nachstehend kurz "Firma" genannt -
wird folgender

V e r t r a g

geschlossen:

§ 1.

Das Reich errichtet über die Luftfahrtkontor G.m.b.H. Berlin in ein Werk zur Erzeugung von Flugkraftstoffen für den Wehrmachtbedarf.

§ 2.

Das Reich überträgt der Firma die Planung und den Aufbau des Werkes. Die Pläne bedürfen außer den üblichen behördlichen Genehmigungen der Zustimmung des Reichsministers der Luftfahrt. Die Kosten der Planung und des Aufbaues trägt das Reich.

§ 3.

Die Firma erhält für die Planungs- und Aufbauarbeiten 2 % der Bausumme. Mit diesem Betrag ist die Tätigkeit der Firma abgegolten.

§ 4.

I.) Das Reich verpachtet das Werk ("Grundstücke", d.h. den Grund und Boden, sowie die "Gebäude und Anlagen", d.s. die mit dem Grund und Boden verbundenen Bauwerke, z.B. Gebäude, Röhren- und Drahtleitungen, Werkbahnen und Werkgleise, Werkstraßen, Zäune, Kräne) an die Firma.

II.) Als Pachtzins sind zu zahlen:

- 1) die nach den Grundsätzen der Preisprüfung des Reichsluftfahrtministeriums errechneten Abschreibungsbeiträge,
- 2) jährlich 6 % Zinsen auf den Wert der "Grundstücke" und auf den unter Berücksichtigung der nach Ziffer 1

gezahlt

gezahlten Abschreibungsbeträge jeweils bestehenden Restwert der "Gebäude und Anlagen".

Diese Beträge sind, beginnend mit der Inbetriebnahme der "Werkanlage", d.h. der Fabrikationsstätte in ihrer Gesamtheit, deren Zeitpunkt im Einvernehmen mit dem Reichsluftfahrtministerium noch festgestellt wird, vierteljährlich an das Reich abzuführen.

Die endgültigen Beträge werden jeweils zum Jahresende nach den Richtlinien der Preisprüfung des Reichsluftfahrtministeriums festgelegt. Die sich dabei unter Berücksichtigung der tatsächlich geleisteten Zahlungen ergebenden Differenzbeträge werden gegenseitig sofort nach erfolgter Festlegung der endgültigen Summen ausgeglichen.

III.) Die Firma ist verpflichtet, die "Werkanlage" auf ihre Kosten in mangelfreiem, stets betriebsfähigem Zustande zu erhalten und mit der Sorgfalt eines ordentlichen Kaufmannes zu verwalten. Diese Verpflichtung schließt auch die Zahlung der Steuern -wie z.B. Grund- und Hauszinssteuern, der öffentlichen Gebühren -wie Straßenreinigungs-, Entwässerungs- und Kanalbenutzungsgebühren-, ferner der Kosten für Heizung, elektrischen Strom und Wasser, der Versicherungsprämien, insbesondere für Feuer- und Haftpflichtversicherung, sowie der Kosten für Ersatzbeschaffungen ein. Unter Ersatzbeschaffung ist die Wiederanschaffung von Gegenständen zu verstehen, die als verbraucht, zerstört, veraltet usw. ausgeschieden werden müssen.

Fallen Ersatzbeschaffungen mit besonders hohem Kostenaufwand an oder sind Neubeschaffungen oder Neuinvestierungen erforderlich, so kann zwischen den Vertragschließenden eine besondere Vereinbarung getroffen werden.

Die Firma ist berechtigt, für Neubeschaffungen oder Neuinvestierungen monatlich bis RM ohne vorherige Genehmigung des Reiches zu verausgaben. Die Firma tritt hierfür in Vorlage bei einer Verzinsung der verauslagten Geldmittel von 1 % über dem jeweiligen Reichsbankdiskont. Rechnungslegung und Bezahlung seitens des Reiches soll jeweils am Ende eines Pachtjahres erfolgen. Neubeschaffungen und Neuinvestierungen, die über diesen vor-

erwähnten

erwähnten Pauschalbetrag hinausgehen, bedürfen der vorherigen Genehmigung des Reiches. In diesen Fällen ist der übliche Investierungsantrag bei dem Technischen Amt des Reichsluftfahrtministeriums zu stellen.

IV.) Die Firma ist verpflichtet, die dem Reich gehörenden "Grundstücke", "Gebäude und Anlagen" vorzugsweise zur Durchführung von mittelbaren und unmittelbaren Aufträgen des Reichsluftfahrtministeriums zur Verfügung zu halten. Soweit die "Werkanlage" hierdurch nicht voll ausgenutzt ist, kann sie nach vorheriger Zustimmung des Reichsluftfahrtministeriums, die auch allgemein erteilt werden kann, für Aufträge Dritter in Benutzung genommen werden. Auch in diesem Falle hat die Firma ihre Preise nach den Grundsätzen der Preisprüfung des Reichsluftfahrtministeriums zu errechnen und die in den Preisen einkalkulierten Abschreibungsbeträge als Teil des Pachtzinses vierteljährlich an das Reich abzuführen.

V.) Der Pachtvertrag wird unkündbar auf die Dauer von 10 Jahren geschlossen. Wird der Pachtvertrag nicht spätestens ein Jahr vor Ablauf von einem Teil gekündigt, so verlängert er sich jeweils um weitere 5 Jahre. Über die Kündigung aus wichtigem Grunde entscheidet allein das Reich. Beide Vertragsteile sind verpflichtet, bei Kündigung aus wichtigem Grunde den anderen Vertragspartner unter Fristsetzung von 3 Monaten zur Behebung des angegebenen Kündigungsgrundes aufzufordern. Erst nach erfolglosem Fristablauf treten die Rechtsfolgen aus der Kündigung ein. Der Fristsetzung bedarf es nicht bei wehrwirtschaftlichen oder wehrpolitischen Gründen.

VI.) Das Reich räumt der Firma bis zum Ablauf des Pachtvertrages (einschließlich Verlängerungen) das Recht ein, die "Grundstücke", "Gebäude und Anlagen" gegen Entrichtung eines zu gegebener Zeit zu vereinbarenden Kaufpreises käuflich zu erwerben.

Erfolgt der Kauf innerhalb von 3 Jahren nach Inbetriebnahme des Werkes, so bestimmt sich die Höhe des Kaufpreises nach dem Buchwert.

VII.) Das Reich ist berechtigt, während der Vertragsdauer die

- 3 -

erwähnten Pauschalbetrag hinausgehen, bedürfen der vorherigen Genehmigung des Reiches. In diesen Fällen ist der übliche Investierungsantrag bei dem Technischen Amt des Reichsluftfahrtministeriums zu stellen.

IV.) Die Firma ist verpflichtet, die dem Reich gehörenden "Grundstücke", "Gebäude und Anlagen" vorzugsweise zur Durchführung von mittelbaren und unmittelbaren Aufträgen des Reichsluftfahrtministeriums zur Verfügung zu halten. Soweit die "Werkanlage" hierdurch nicht voll ausgenutzt ist, kann sie nach vorheriger Zustimmung des Reichsluftfahrtministeriums, die auch allgemein erteilt werden kann, für Aufträge Dritter in Benutzung genommen werden. Auch in diesem Falle hat die Firma ihre Preise nach den Grundsätzen der Preisprüfung des Reichsluftfahrtministeriums zu errechnen und die in den Preisen einkalkulierten Abschreibungsbeträge als Teil des Pachtzinses vierteljährlich an das Reich abzuführen.

V.) Der Pachtvertrag wird unkündbar auf die Dauer von 10 Jahren geschlossen. Wird der Pachtvertrag nicht spätestens ein Jahr vor Ablauf von einem Teil gekündigt, so verlängert er sich jeweils um weitere 5 Jahre. Über die Kündigung aus wichtigem Grunde entscheidet allein das Reich. Beide Vertragsteile sind verpflichtet, bei Kündigung aus wichtigem Grunde den anderen Vertragspartner unter Fristsetzung von 3 Monaten zur Behebung des angegebenen Kündigungsgrundes aufzufordern. Erst nach erfolglosem Fristablauf treten die Rechtsfolgen aus der Kündigung ein. Der Fristsetzung bedarf es nicht bei wehrwirtschaftlichen oder wehrpolitischen Gründen.

VI.) Das Reich räumt der Firma bis zum Ablauf des Pachtvertrages (einschließlich Verlängerungen) das Recht ein, die "Grundstücke", "Gebäude und Anlagen" gegen Entrichtung eines zu gegebener Zeit zu vereinbarenden Kaufpreises käuflich zu erwerben.

Erfolgt der Kauf innerhalb von 3 Jahren nach Inbetriebnahme des Werkes, so bestimmt sich die Höhe des Kaufpreises nach dem Buchwert.

VII.) Das Reich ist berechtigt, während der Vertragsdauer

die

die Innehaltung aller vorstehenden vertraglichen Verpflichtungen der Firma von Zeit zu Zeit nachzuprüfen. Die Firma ist verpflichtet, dem Beauftragten des Reichsluftfahrtministeriums vorbehaltlos Einsicht in ihre gesamte, die Geschäfts mit dem Reich betreffende Betriebs- und Hauptbuchhaltung einschließlich des Jahresabschlusses und der dazugehörigen Unterlagen zu geben.

VIII.) Das Reich ist berechtigt, seine Rechte aus dem Pachtverhältnis an die Luftfahrtkontor G.m.b.H., Berlin, abzutreten.

§ 5.

Die Firma ist verpflichtet, außer der unentgeltlichen Einbringung des derzeitigen Verfahrens alle ihr bekannt gewordenen Verbesserungen und Neuerungen in der Erzeugung von Flugkraftstoffen, soweit sie verfügungsberechtigt ist, kostenlos für das errichtete Werk zur Verfügung zu stellen. Bei Aufhebung dieses Vertrages oder des Pachtvertrages ist das Reich berechtigt, die eingeführten Erzeugungungsverfahren für das errichtete Werk gegen eine zu gegebener Zeit nach den allgemein gültigen Richtlinien des Reichsluftfahrtministeriums zu vereinbarenden Entschädigung an die Firma weiterhin anzuwenden.

Die der Firma bekannt gewordenen grundsätzlich neuen Verfahren sind dem Reich umgehend mitzuteilen, das über ihre Anwendung im Benehmen mit der Firma entscheidet.

§ 6.

Die Firma unterliegt den Richtlinien des Reichsministers der Luftfahrt über Preisprüfung und wird von dessen Beauftragten geprüft. Die Jahresabschlüsse bedürfen der Zustimmung des Reiches. Ferner räumt die Firma dem Reich und dem Rechnungshof des Deutschen Reiches die in § 45 c Abs. 2 der Reichshaushaltsordnung genannten Prüfungsrechte ein.

§ 7.

Wird das Werk für die gedachten Zwecke nicht mehr benötigt und deshalb stillgelegt, so kann der Pachtvertrag von beiden Teilen mit einer Kündigungsfrist von 6 Monaten zum Schluß eines Kalendermonats gekündigt werden. In

diesem

diesem Falle werden die Lasten und Gebühren des Werkes sowie die über den Zeitpunkt der Kündigung hinaus laufenden Verpflichtungen aus den Strom- und Wasserlieferungsverträgen vom Reich getragen.

§ 8.

Beide Parteien verpflichten sich, den Inhalt dieses Vertrages nach außen auf das strengste geheim zu halten, ihr Personal nur soweit als dringend erforderlich, einzuweißen, dieses ebenfalls zu dauernder Verschwiegenheit zu verpflichten und alle Maßnahmen zu treffen, um die Geheimhaltung zu gewährleisten.

Die Firma verpflichtet sich, dritten Personen (auch innerhalb der Wehrmacht) über ihre Arbeiten und Erfahrungen auf dem Gebiete der Verwendung von Flugkraftstoffen nur mit Zustimmung einer noch vom Reichsminister der Luftfahrt zu bestimmenden Stelle Kenntnis zu geben oder mit ihnen zu verhandeln.

§ 9.

Sofern nicht die Zuständigkeit eines Schiedsgerichts nach dem gleichzeitig abgeschlossenen Schiedsvertrag (Anlage 1) gegeben ist, ist für die Streitigkeiten aus diesem Vertrage ohne Rücksicht auf den Wert des Streitgegenstandes das Landgericht Berlin zuständig.

Die Parteien haben sofort bei Beginn eines Rechtsstreites Anträge auf Ausschließung der Öffentlichkeit und der Verpflichtung der Prozeßbeteiligten zur Geheimhaltung gemäß §§ 172, 174 GVG sowie auf sorgfälligen Aktenverschluß zu stellen.

§ 10.

Die Kosten dieses Vertrages trägt die Firma.

§ 11.

Der Vertrag ist in zweifacher Ausfertigung ausgestellt und von beiden Parteien, wie folgt, vollzogen. Jeder Teil der Vertragschließenden erhält eine Ausfertigung.

Berlin, den 1939.

Für das Reich:

Der Reichsminister der Luftfahrt
u. Oberbefehlshaber der Luftwaffe

I.V.

Für die Firma:

I.G. Farbenindustrie AG

77 W

Schiedsvertrag

1. Streitigkeiten aus dem Vertrag sind durch ein Schiedsgericht zu entscheiden, wenn nicht der Reichsminister des Innern Entscheidung durch die ordentlichen Gerichte verlangt. Dieses Verlangen kann jedoch nur gestellt werden, solange das Schiedsgericht noch nicht gebildet ist.
2. Das Schiedsgericht besteht aus einem Obmann und zwei Beisitzern. Der Obmann muß die Befähigung zum Richteramt besitzen; er wird vom Kammergerichtspräsidenten ernannt. Jede Partei ernannt einen Beisitzer. Auch die etwaige ersatzweise Ernennung eines Beisitzers gemäß ZPO § 1031 erfolgt durch den Kammergerichtspräsidenten; an Stelle der dort genannten einwöchigen Frist tritt eine zweiwöchige Frist.
3. Das Schiedsgericht ist an die Anträge der Parteien gebunden. Es hat nach dem geltenden Recht zu entscheiden. Die Kostenentscheidung ist nach § 91 ff ZPO zu treffen; jedoch trägt jede Partei die Kosten ihrer Vertretung durch Bevollmächtigte selbst. Die Festsetzung des Streitwertes erfolgt ausschließlich durch die Parteien. Zuständiges Gericht für die Vornahme richterlicher Handlungen im Sinne des § 1036 ZPO ist das Landgericht Berlin.
4. Die Ernennung der Schiedsrichter darf erst erfolgen, nachdem über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren zwischen den Parteien Einigung erzielt ist. Zum Schiedsrichter kann nicht ernannt werden, wer mit dem Inhalt dieser Einigung nicht einverstanden ist.
Beim Ersuchen um Ernennung des Obmannes sind dem Kammergerichtspräsidenten der Schiedsvertrag und der Inhalt der Einigung der Parteien nach Abs. 1 mitzuteilen.

5. Dieser Schiedsvertrag tritt für den einzelnen Streitfall außer Kraft, wenn die Einigung nach Nr. 4 nicht binnen sechs Wochen zustande kommt. Diese Frist beginnt mit dem Zeitpunkt, in dem die eine Partei der anderen erstmals bestimmte Vorschläge über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren mit der Aufforderung gemacht hat, sich bei Vermeidung der Rechtsfolge des Inkrafttretens des Schiedsvertrages binnen sechs Wochen zu erklären.
6. Jede Partei ist auf Anfordern des Schiedsgerichts verpflichtet, die Hälfte der voraussichtlich entstehenden Schiedsgerichtskosten an die Schiedsrichter vorschussweise zu zahlen. Kommt eine Partei dem Anfordern binnen einer vom Schiedsgericht gesetzten Frist nicht nach, so entscheidet das Schiedsgericht durch Schiedsspruch vorab über diese Verpflichtung.

Berlin, den 1939.

Für das Reich:

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe

In Vertretung:

Für die Firma:

J.G. Farbenindustrie A.G.
Frankfurt a/M.

5. Dieser Schiedsvertrag tritt für den einzelnen Streitfall außer Kraft, wenn die Einigung nach Nr. 4 nicht binnen sechs Wochen zustande kommt. Diese Frist beginnt mit dem Zeitpunkt, in dem die eine Partei der anderen erstmals bestimmte Vorschläge über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren mit der Aufforderung gemacht hat, sich bei Vermeidung der Rechtsfolge des Außerkrafttretens des Schiedsvertrages binnen sechs Wochen zu erklären.
6. Jede Partei ist auf Anfordern des Schiedsgerichts verpflichtet, die Hälfte der voraussichtlich entstehenden Schiedsgerichtskosten an die Schiedsrichter vorschussweise zu zahlen. Kommt eine Partei dem Anfordern binnen einer vom Schiedsgericht gesetzten Frist nicht nach, so entscheidet das Schiedsgericht durch Schiedsspruch vorab über diese Verpflichtung.

Berlin, den 1939.

Für das Reich:

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe
In Vertretung:

Für die Firma:

J.G. Farbenindustrie A.G.
Frankfurt a/M.

5. Dieser Schiedsvertrag tritt für den einzelnen Streitfall außer Kraft, wenn die Einigung nach Nr. 4 nicht binnen sechs Wochen zustande kommt. Diese Frist beginnt mit dem Zeitpunkt, in dem die eine Partei der anderen erstmals bestimmte Vorschläge über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren mit der Aufforderung gemacht hat, sich bei Vermeidung der Rechtsfolge des Inkrafttretens des Schiedsvertrages binnen sechs Wochen zu erklären.
6. Jede Partei ist auf Anfordern des Schiedsgerichts verpflichtet, die Hälfte der voraussichtlich entstehenden Schiedsgerichtskosten an die Schiedsrichter vorschußweise zu zahlen. Kommt eine Partei dem Anfordern binnen einer vom Schiedsgericht gesetzten Frist nicht nach, so entscheidet das Schiedsgericht durch Schiedsspruch vorab über diese Verpflichtung.

Berlin, den 1939.

Für das Reich:

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe
In Vertretung:

Für die Firma:

J.G. Farbenindustrie A.G.
Frankfurt a/M.

5. Dieser Schiedsvertrag tritt für den einzelnen Streitfall außer Kraft, wenn die Einigung nach Artikel 4 nicht binnen sechs Wochen zustande kommt. Diese Frist beginnt mit dem Zeitpunkt, in dem die eine Partei der anderen erstmals bestimmte Vorschläge über den Wert des Streitgegenstandes und die Höhe der Schiedsrichtergebühren mit der Aufforderung gemacht hat, sich bei Vermeidung der Rechtsfolge des Inkrafttretens des Schiedsvertrages binnen sechs Wochen zu erklären.

6. Jede Partei ist auf Anfordern des Schiedsgerichts verpflichtet, die Hälfte der voraussichtlich entstehenden Schiedsgerichtskosten an die Schiedsrichter vorschussweise zu zahlen. Kommt eine Partei dem Anfordern binnen einer vom Schiedsgericht gesetzten Frist nicht nach, so entscheidet das Schiedsgericht durch Schiedsspruch vorab über diese Verpflichtung.

Berlin, den 1939.

Für das Reich:

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe
In Vertretung:

Für die Firma:

J.G. Farbenindustrie A.G.
Frankfurt a/M.

8. Februar 1939.

Dir. Dr. Müller-Gunrad.

Herrn
Dipl. Ing. M ü c k l i c h ,
Reichsluftfahrtministerium,

B e r l i n W 8 ,
Leipziger Strasse 7.

Sehr geehrter Herr Mücklich!

Beiliegend übersende ich Ihnen den Entwurf, den wir heute durchsprachen. Ich möchte nochmals darauf aufmerksam machen, dass es sich nicht um ein offizielles Angebot der I.G. handelt, sondern um ein von mir persönlich verfasstes Exposé, das eine Diskussionsgrundlage darstellen soll.

Heil Hitler !

Ihr sehr ergebener

8. Februar 1939.

Dir. Dr. Müller-Gumrad.

Herrn
Dipl. Ing. M ü c k l i c h ,
Reichsluftfahrtministerium,

B e r l i n W 6 ,
Leipziger Strasse 7.

Sehr geehrter Herr Mücklich!

Beiliegend übersende ich Ihnen den Entwurf, den wir heute durchsprachen. Ich möchte nochmals darauf aufmerksam machen, dass es sich nicht um ein offizielles Angebot der I.G. handelt, sondern um ein von mir persönlich verfasstes Exposé, das eine Diskussionsgrundlage darstellen soll.

Heil Hitler !

Ihr sehr ergebener

▼ ▼ M L I F ▲ Y T E F A S

E n t w u r f .

- - - - -

Die I.G. ist bereit, auf Wunsch des R L M eine Anlage zur Erzeugung von E T 100 mit einer berechneten Jahreskapazität von 50.000 t zu errichten.

Das R L M schliesst mit der I.G. einen zehnjährigen Liefervertrag für die genannte Produktion ab.

Der Preis pro Liter E T 100 ist zunächst RM -.,60 (ab Werk und frei von Abgaben). Die I.G. ist bemüht, diesen Preis baldmöglichst spätestens nach Erreichen der ersten 50.000 t - Produkt auf RM -.,55 pro Liter (ab Werk frei von Abgaben) zu senken. Dieser Preis, der verglichen mit dem Goldweltmarktpreis und unter Berücksichtigung des Qualitätswertes des Produktes angemessen ist, soll ein Festpreis für die restliche Dauer des Liefervertrages sein.

Das R L M leistet eine Anzahlung in Höhe des Wertes der Produktion der ersten zwei Jahre. Diese Anzahlung ist in vier gleichen halbjährlichen Raten, beginnend mit Liefervertragsabschluss, an die I.G. zu zahlen.

Die Verrechnung der Anzahlung erfolgt in zehn Jahresraten.

Ist das R L M infolge weiterer Entwicklung der Technik nicht mehr in der Lage die Produktion des Werkes abzunehmen, so soll die I.G. in billiger Weise für die noch nicht abgeschriebenen Anlagenteile entschädigt werden.

E n t w u r f .
- - - - -

Die I.G. ist bereit, auf Wunsch des R L M eine Anlage zur Erzeugung von E T 100 mit einer berechneten Jahreskapazität von 50.000 t zu errichten.

Das R L M schliesst mit der I.G. einen sechsjährigen Liefervertrag für die genannte Produktion ab.

Der Preis pro Liter E T 100 ist zunächst RM -,-50 (ab Werk und frei von Abgaben). Die I.G. ist bemüht, diesen Preis baldmöglichst spätestens nach Erreichen der ersten 50.000 t - Produkt auf RM -,-55 pro Liter (ab Werk frei von Abgaben) zu senken. Dieser Preis, der verglichen mit dem Goldweltmarktpreis und unter Berücksichtigung des Qualitätswertes des Produktes angemessen ist, soll ein Festpreis für die restliche Dauer des Liefervertrages sein.

Das R L M leistet eine Anzahlung in Höhe des Wertes der Produktion der ersten zwei Jahre. Diese Anzahlung ist in vier gleichen halbjährlichen Raten, beginnend mit Liefervertragsabschluss, an die I.G. zu zahlen.

Die Verrechnung der Anzahlung erfolgt in zehn Jahresraten.

Ist das R L M infolge weiterer Entwicklung der Technik nicht mehr in der Lage die Produktion des Werkes abzunehmen, so soll die I.G. in billiger Weise für die noch nicht abgeschriebenen Anlagenteile entschädigt werden.

f. Dr. A. Waller - Curacao

Bedarf nach Schema 4

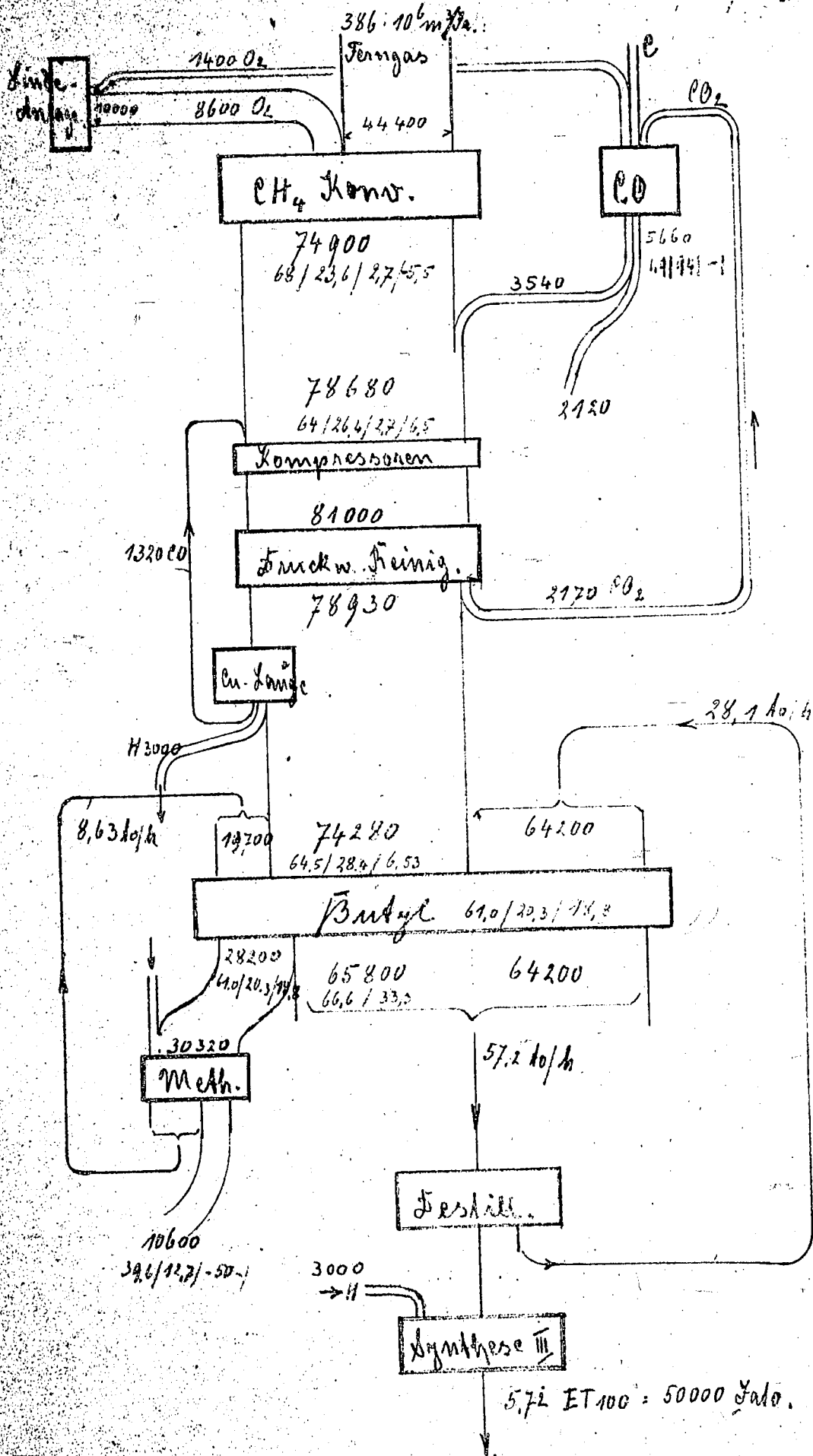
50 000 Jato ET 100 über Wasseriges aus Noko.

Anlage u. Leistung je Std.	Ein- heit	Zahl	Kosten 106 RM	Gas m ³ /h	Strom KW	Dampf Druck und Menge m ³ /100/h	Fluss- wasser m ³ /h	Konden- set od. Speise- wasser m ³ /h	Platz- be- darf m x m	Bemerkung:		
Wasserdampf-Tabrik 82.000 l. am / Std. 5,7% SO ₂ 40,0% SO 18,0% H ₂ 82% CH ₄ 67% H ₂	Quantum mit Dampf substant und Alithe- verwertung	11	6,6	-	1880	70 t 3 at	800	100-lben Speise- wasser	Gasfabrik 110 x 27 50 x 27 Geldsche. Plan in 57,5 t Dampf 20 m ³ of 3 at 99,9 Sp. geben 3800 311/1000			
Schlupf. Reinigung 82.000 l. am / Std.	Abwässer	16	1,6 F. 1000	-	160	2,0 t 3 at	80	-	65 x 20	75 kg NH ₃ / Std. Tabrik 82-lben Fruchtsaft 1000		
Kammerreinigung 93.500 l. am Dampf Gas + 7.200 + 50 m ³ Gas Dampf 95 120 l. am / Std. 17,5 SO ₂ 29,9% SO ₂ 24,5% SO ₂	Systeme	10	2,5 Kammer	-	1000	8,0 t 3 at	450	6-lben am Kammer	Kammer- Kammer 40 x 40 20 x 75 Geldsche.			
2. Gasfabrik für Wasserdampf u. Wasserdampf Gas 2.5000 l. am	Gaswerke	2	0,64	-	-	-	-	-	38 Ø			
Gas-Kompressor auf 95.120 l. am / Std.	Kompressor 2 700/1700 abw / 1000	7 + 1	6,8	-	26.500	-	2650	-	115 x 25			
Dampfwa. Reinigung 78.930 l. am / Std. 18,5% SO ₂ 40,0% SO ₂ 67% H ₂ mit Wasser- u. Kalkwasser	Wasserdampf	12	2,75	-	4900	-	500	-	Fruchtsaft- Kammer 50 x 35 20 x 75 Wasser-Regen	Wasser-Temperatur 240 C Kammer		
Hilfsanlagen 40.000 l. am / Std.			9,25						220 x 60			
			27,64									

Waller 14/1/99

Gas Mengen in m³/h für 50000 Talo ET 100

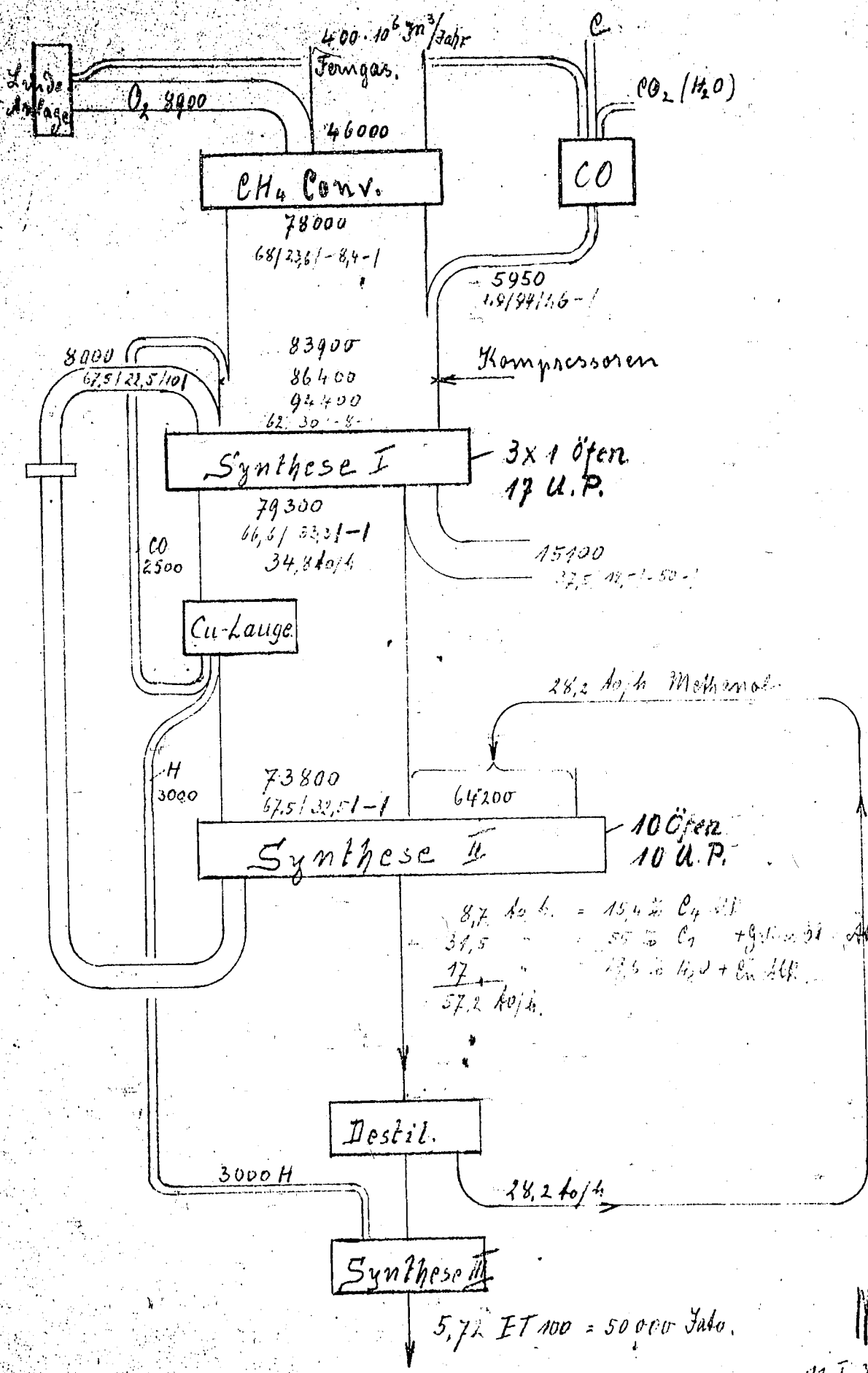
H / CO / CO₂ CH₄ H₂



11. 5. 34.

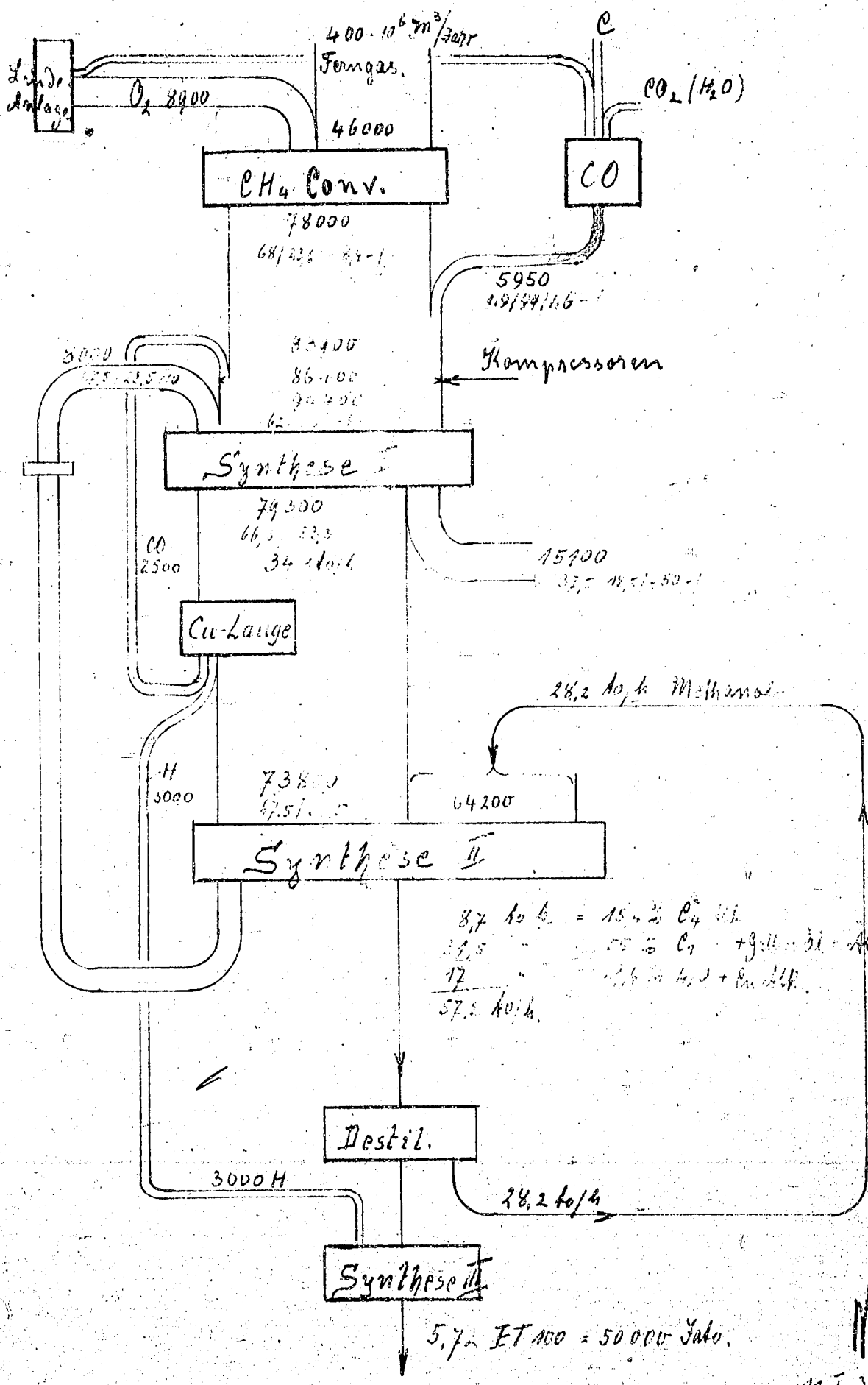
WV
16

Gasmenge in m³/h für 50000 Talo. ET 100
 H/CO/CO₂/CH₄/N



11. I. 39.

Gasmenge in m³/h für 50000 Talo. ET 100
 H/CO/CO₂/CH₄/N



I. G. Ludwigshafen

33.10.

An
Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi

Ihre Zeichen Ihre Nachricht vom Unsere Nachricht vom Unsere Zeichen Ludwigshafen a. Rh.
TA/Energien 22.10.43 R
15/Lu 10

Betreff
Vortrag Professor Sörensen über "Stromerzeugung durch Gasturbine"

Über den von mir verfaßten Bericht obigen Betreffs, hätte ich gerne eine Rücksprache mit Ihnen und bitte um Nennung eines Termines an dem ich bei Ihnen vorsprechen kann.



B e r i c h t

über den Vortrag von Professor S ö r e n s e n (M.A.N. Augsburg) vor der Teko/Wäko über Stromerzeugung durch Gasturbine

Ludwigshafen, den 13.10.1943

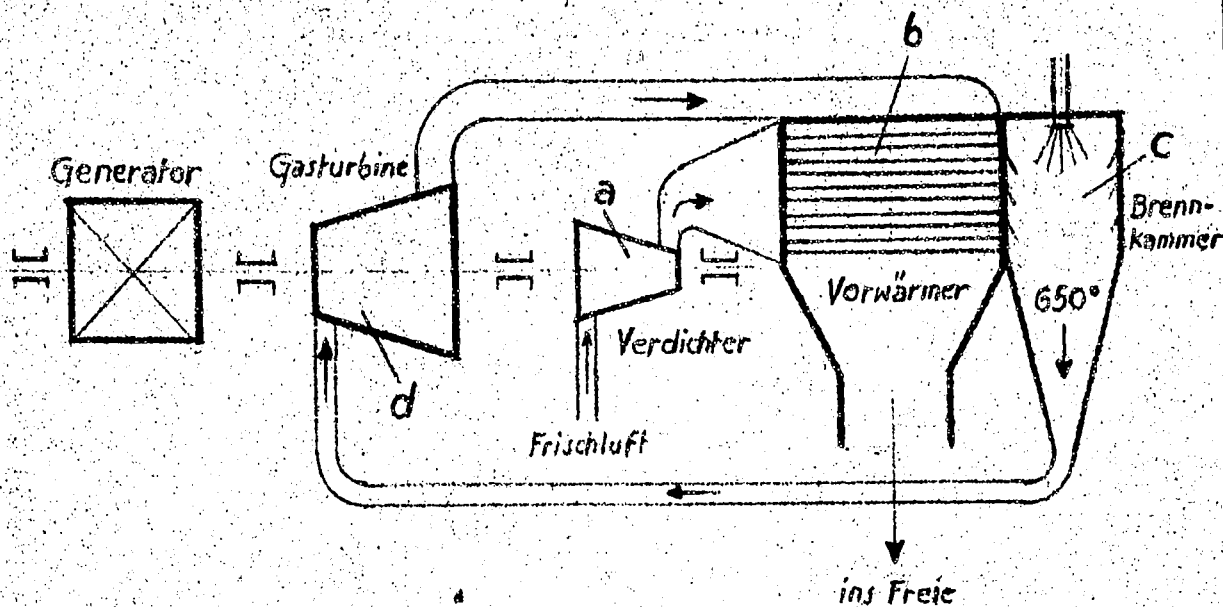
Professor Sörensen führte folgendes aus:

Durch den Krieg sind die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet in Deutschland bis jetzt vernachlässigt worden. Demgegenüber hat die Schweiz einen erheblichen Vorsprung gewonnen (BBC direkt befeuerte Gasturbine, Escher Wyss Gasturbine mit geschlossenem Kreislauf). Es ist der dringende Wunsch der Reichsregierung (Speer), daß Deutschland auf diesem Gebiet nicht zurückbleibt. Es soll daher die Forschungsarbeit auf diesem Gebiet trotz Krieg mit Energie weitergeführt werden. M.A.N. beschäftigt sich schon seit längerer Zeit mit diesen Problemen und Professor Sörensen gibt nun einen Überblick über den Stand der Arbeiten.

Es gibt drei Systeme von Gasturbinen

- 1) die direkt befeuerte
- 2) die Gasturbine mit geschlossenem Kreislauf und schwankendem Druckpegel (Escher Wyss)
- 3) die Holzwart Turbine.

Das erste System hält Professor Sörensen für das aussichtsreichste; es ergibt die einfachste Bauart von geringstem Gewicht und eröffnet große Aussichten, wenn es gelingt, die Turbinen-Eintrittstemperatur über die heute erreichbare zu steigern (z.B. durch Turbinenläufer aus keramischen Baustoffen). Das Prinzip hierfür ist folgendes: Ein Luftverdichter "a" saugt Frischluft an, drückt dieselbe (z.Zt. mit etwa 4 atü) über einen mit den Abgasen der Gasturbine beheizten Luftvorwärmer "b", tritt dann in die Brennkammer "c" ein und wird dort (bei 4 atü) auf die Temperatur gebracht, die heute nach Maßgabe der Baustoffe (siehe weiter unten) tragbar ist. Das Gas tritt dann in die Gasturbine "d", entspannt sich dort unter Arbeitsleistung (adiabatisch) und pufft dann in den erwähnten Luftvorwärmer "b" aus und anschließend ins Freie.



Demgegenüber hat das System Escher Wyss den Vorteil, daß es bei schwankender Belastung mit annähernd gleichem Wirkungsgrad arbeitet, ist aber im übrigen komplizierter und für steigende Temperaturen immer schwerer durchführbar.

(Die Wäko ist in der Aussprache der Meinung, daß das von Pfeleiderer zum Patent angemeldete Verfahren einer kombinierten Dampferzeugungs- und Gasturbinenanlage ebenfalls weiterverfolgt werden soll, weil es besonders für die chemische Industrie Vorteile bringen dürfte.)

Die Holzwart Turbine, die ähnlich wie bei Gasmotoren den Explosionsdruck ausnützen will, ist trotz jahrzehntelanger Arbeit als gescheitert zu betrachten. (Professor Meininghaus von Siemens, der das Erbe von Holzwart übernommen hatte, ist bei einem Angriff ums Leben gekommen.)

Im Einzelnen führt Professor Sörensen folgendes aus:

1) Baustoffe: Es gibt heute schon Baustoffe, die bis 800 °C aushalten, z.B. V₂AED (19 % Ni, 18 % Cr, ferner Vinidur 30 % Ni, 15 % Cr.)

(Curven über Dauerstandsfestigkeit wurden vorgeführt.)

Bis 600 °C hat sich das schwach legierte Material PUD 90 (1 Mo 1 Cr) sehr gut bewährt.

Große Aussichten bieten die keramischen Baustoffe. Bei z.B. 1000 °C sind sie jedem Metall weit überlegen. In erster Linie ist hierbei an Porzellan gedacht; z.Zt. sind bei diesen Materialien Temperaturänderungen noch gefährlich, jedoch ist

die betreffende Industrie mit diesem Problem beschäftigt und es sind Verbesserungen zu erwarten.

Quarz hält 1000 °C aus und ist gegen Temperaturänderungen unempfindlich, hat jedoch leider sehr geringe Festigkeit (schätzungsweise 1 kg/cm²). Die Preise solcher keramischer Läufer sollen durchaus tragbar sein. Bei den Gebläserotoren werden vielfach Kunststoffe verwendet mit guter Oberflächen-
güte. Die Festigkeit wird durch Stahleinlagen verbessert.

2) Wirkungsgrade: Die Einzelwirkungsgrade von Turbine und Verdichter beeinflussen den Gesamtwirkungsgrad sehr erheblich. Bei Versuchen sind Turbinenläufer mit 94 % η erreicht worden. Besonders wichtig ist der η des Verdichters, da er ca. 75 % der gesamten in der Turbine erzeugten Leistungen wegnimmt. Eine Erhöhung dieses Wirkungsgrades von 88 auf 93, wie er im Bereich der Möglichkeit liegt, erhöht den η der Gesamtanlage um 22 %.

3) Wärmeaustauscher: Dies ist der schwierigste Punkt in der Anlage, solange man noch auf relativ niedere Eintrittstemperatur an der Turbine angewiesen ist. (600 bis 700 °C). Um einen günstigen Gesamtwirkungsgrad zu erzielen, müßte sehr weit heruntergekühlt und damit sehr große Heizflächen angewandt werden. (Escher Wyss sieht z.B. vor, die Abgase bis auf 60 °C herunter zu kühlen). Solange sich die Gastemperatur nicht über 700 °C steigert, werden keine legierten Baustoffe in den Austauschern benötigt.

Bei den besten z.Zt. arbeitenden Wärmekraftanlagen auf Kondensation, kaltes Kühlwasser vorausgesetzt, ist der Wärmeverbrauch pro kW St. 2900 bis 3200 WE. Dies bezieht sich auf Großanlagen mit Zwischenüberhitzung.

Demgegenüber hat die von Sörensen entwickelte Gasturbinenanlage auf der Basis von 5000 kW Nutzleistung bei 650 °C einen Wärmeverbrauch von 3700 WE, bei 700 °C etwa 3250. (bezogen auf Heizöl). Man erkennt, daß eine Temperatursteigerung von 50 °C die verhältnismäßig kleine Anlage bereits in den Wirkungsgradbereich von Großanlagen mit Höchstdruckdampf bringt.

Brennstoff: Bei der zu entwickelnden Maschinentype muß Kohle zu verwerten sein, da flüssige Brennstoffe den Anwendungsbereich ungeneuer einschränken würden, und keinen Anreiz

zur Entwicklung bieten würden.

BBC/Baden baut seine Anlagen zunächst nur für flüssige und gasförmige Brennstoffe, da Kohlenstaub die Schaufeln in der Gasturbine derart erodiert, daß z.Zt. noch kein rationaler Betrieb möglich ist.

Diese Schwierigkeit vermeidet Escher Wyss durch den geschlossenen Kreislauf, muß dafür aber die Schwierigkeiten in Kauf nehmen, den Luftheritzer, der die der Turbine zu liefernde Luft vorwärmt, zu beheizen. Da die Luft an der Turbine 700°C haben soll, so werden bei dem relativ schlechten Wärmeübergang von Luft an Rauchgas Wandtemperaturen von 900°C auftreten. Man braucht also hochlegiertes Material. Zudem braucht eine Kohlenstaubfeuerung in der Brennkammer eine Zündtemperatur von 1400°C , sodaß Escher Wyss Kohlenstaubfeuerung z.Zt. ebenfalls für die Beheizung ausscheidet. Pfeleiderer versucht mit seinem Vorschlag diese Gefahren zu bannen und verwendet Kohlenstaub. (Vergl. Anmeldung)

Sørensen will daher für die Beheizung einen Generator verwenden. Er geht von dem Gedanken aus, daß die Gewinnung der Nebenprodukte eine gebieterische Forderung der Zukunft sei. Als Gaserzeuger verwendet er den Lurgi-Druckvergaser (20 ata), der ein marktfähiges, erprobtes Element darstellt. Für die Erzeugung von 5000 kW gibt der Lurgivergaser bei entsprechender Kohle 15 t Nebenprodukte in 24 St. Der Vergaser kann Kohle bis zu 30 % Schlackengehalt und bis zu 25 % Feuchtigkeit ohne Schwierigkeiten verarbeiten. (Rohbraunkohle?)

Gewichte: Diese sind pro kW Leistung wesentlich geringer, als beim Dampf-Kraftwerk. Die Anlage (vermutlich mit Gaserzeuger?) benötigt 16 bis 20 kg/kW installiert, ohne Bauteile. (Letzteres ist im allgemeinen 30 % des Gesamtisenverbrauches) Ein Dampfkraftwerk dieser Leistung benötigt etwa 150 bis 175 kg/kW installiert.

Wasserverbrauch: Einer der Hauptvorteile gegen Dampf ist der äußerst geringe Wasserverbrauch. Zu Kühlzwecken rechnet Sørensen 8 kg Wasser/kW St. Wenn der Gaserzeuger durch andere Einrichtungen ersetzt wird, kann man ganz ohne Wasser auskommen. Die Frage der Speisewasser-Reinigung fällt ganz fort.

Platzbedarf: Professor Sørensen zeigt ein Bild vor, das

den gesamten Kraftwerksblock für 5000 kW umfaßt. Er gebraucht einen Raum von 11000 mm Länge, 7000 mm Tiefe und 7400 mm Höhe; also sehr wenig Platz.

Sparstoffbedarf: Für die von M.A.N. projektierte Anlage wären erforderlich 600 - 1000 kg Cr., 100 kg Ni., 10 kg Mo, 10 kg Wo.

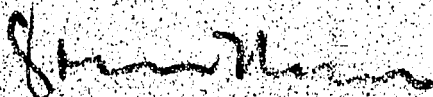
Kontingentierung: Diese wird Reichsminister Speer außer der Reihe sicherstellen.

Reichsminister Speer ist der Meinung, daß die chemische Großindustrie am ehesten in der Lage wäre, ein solches Problem anzupacken und stellt seine Beihilfe in jeder Hinsicht zur Verfügung. (Eventuell auch Finanzierungs-Beihilfe)

Anlagekosten: Roh geschätzt dürften diese als Versuchsanlage in der Größenordnung von 2 000 000 RM liegen. (400.-M/kW installiert.)

Da es sich bei der Gasturbinenanlage M.A.N. um eine technisch voraussichtlich wohl zu beherrschende Konstruktion handeln dürfte, andererseits in der Sache große Entwicklungsmöglichkeiten liegen, so war die Teco/Wüko der Meinung, daß die I.G. einer solchen Anlage näher treten sollte.

Bei Aufstellung einer Versuchsanlage im Raume Lu/Op wäre nach einem Vorschlag von Stechl das Aggregat nach Betriebsbewährung geeignet, das Wasserwerk Op mit Strom zu versorgen, (nach Art der Diesel-Notstromaggregate.)



Verteiler: Herrn Direktor Dr. Wurster
Herrn Direktor Dr. Ambros
Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi
Herrn Direktor Dr. Symans

den gesamten Kraftwerksblock für 5000 kW umfaßt. Er gebraucht einen Raum von 11000 mm Länge, 7000 mm Tiefe und 7400 mm Höhe; also sehr wenig Platz.

Sparstoffbedarf: Für die von M.A.N. projektierte Anlage wären erforderlich 600 - 1000 kg Cr., 100 kg Ni., 10 kg Mo., 10 kg Wo.

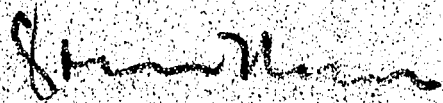
Kontingentierung: Diese wird Reichsminister Speer außer der Reihe sicherstellen.

Reichsminister Speer ist der Meinung, daß die chemische Großindustrie am ehesten in der Lage wäre, ein solches Problem anzupacken und stellt seine Beihilfe in jeder Hinsicht zur Verfügung. (Eventuell auch Finanzierungs-Beihilfe)

Anlagekosten: Roh geschätzt dürften diese als Versuchsanlage in der Größenordnung von 2 000 000 RM liegen. (400.-M/kW installiert.)

Da es sich bei der Gasturbinenanlage M.A.N. um eine technisch voraussichtlich wohl zu beherrschende Konstruktion handeln dürfte, andererseits in der Sache große Entwicklungsmöglichkeiten liegen, so war die Teco/Wäko der Meinung, daß die I.G. einer solchen Anlage näher treten sollte.

Bei Aufstellung einer Versuchsanlage im Räume Lu/Op wäre nach einem Vorschlag von Stechl das Aggregat nach Betriebsbewährung geeignet, das Wasserwerk Op mit Strom zu versorgen, (nach Art der Diesel-Notstromaggregate.)



Verteiler: Herrn Direktor Dr. Warster
Herrn Direktor Dr. Ambros
Herrn Direktor Dr. Müller-Gunradi
Herrn Direktor Dr. Eymann

den gesamten Kraftwerksblock für 5000 kW umfaßt. Er gebraucht einen Raum von 11000 mm Länge, 7000 mm Tiefe und 7400 mm Höhe; also sehr wenig Platz.

Sparatoffbedarf: Für die von M.A.N. projektierte Anlage wären erforderlich 600 - 1000 kg Cr., 100 kg Ni., 10 kg Mo, 10 kg Wo.

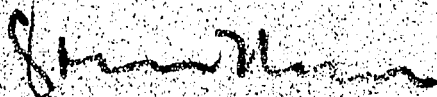
Kontingentierung: Diese wird Reichsminister Speer außer der Reihe sicherstellen.

Reichsminister Speer ist der Meinung, daß die chemische Großindustrie am ehesten in der Lage wäre, ein solches Problem anzupacken und stellt seine Beihilfe in jeder Hinsicht zur Verfügung. (Eventuell auch Finanzierungs-Beihilfe)

Anlagekosten: Roh geschätzt dürften diese als Versuchsanlage in der Größenordnung von 2 000 000 RM liegen. (400.-M/kW installiert.)

Da es sich bei der Gasturbinenanlage M.A.N. um eine technisch voraussichtlich wohl zu beherrschende Konstruktion handeln dürfte, andererseits in der Sache große Entwicklungsmöglichkeiten liegen, so war die Tuko/Wäko der Meinung, daß die I.G. einer solchen Anlage näher treten sollte.

Bei Aufstellung einer Versuchsanlage im Räume Lu/Op wäre nach einem Vorschlag von Stechl das Aggregat nach Betriebsbewährung geeignet, das Wasserwerk Op mit Strom zu versorgen, (nach Art der Diesel-Notstromaggregate.)



Verteiler: Herrn Direktor Dr. Wurster
Herrn Direktor Dr. Ambros
Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi
Herrn Direktor Dr. Lymann

Herrn Dr. G. Müller-Schwab

11.4.43

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

Journalauszug Nr. 285
13. Mai 1943

Dr. Mayer.

Alkylierung von Kohlenwasserstoffen.

Zurück an
Ammoniaklaboratorium Op

gez. G. Wietzel

Alkylierung von Kohlenwasserstoffen.Aufarbeitung von technischem Isobutyron.

Die vorliegende Arbeit dient dem Ziele der Aufarbeitung technisch anfallenden Isobutyrons zum Zwecke der Herstellung eines klopf-festen Benzins für Flugmotoren. Der beabsichtigte Arbeitsgang war folgender:

Isobutyron sollte mit Methylmagnesiumchlorid grignardiert werden, die entstandene Verbindung entweder mit nachfolgender Dehydration zum Carbinol zersetzt werden oder aber durch trockene Destillation in das Olefin umgewandelt werden. Das auf die eine oder andere Weise erzeugte Olefin sollte zum Paraffin, dem 2,3,4-Trimethyl-pentan hydriert werden.

An Ausgangsstoffen kamen zur Anwendung: Technisches Isobutyron wurde teilweise von Leuna bezogen, teilweise dem Kokerei-D-Betrieb, Oppau entnommen. Die Isobutyron enthaltende Flüssigkeit wurde vor ihrer Verwendung getrocknet und destilliert. Zur Herstellung der magnesium-organischen Verbindung kamen Magnesiumspäne Nr. 1, B i t t e r f e l d , und Methylchlorid aus Stahlflaschen zur Anwendung.

Die Versuche wurden, wie bereits oben angedeutet, zunächst in drei Stufen durchgeführt, sollten aber später in nur zwei Stufen zur Ausführung kommen. Zur ersten Stufe (Carbinolgewinnung) wurden folgende Versuche angestellt (A, B, D, C, d):

Als erstes wurde versucht ätherische Magnesiumchloridlösung in größerem Maßstab in vitro herzustellen. Die Bereitung des Grignard-Reagenzes gelang am besten nach der Methode von H. Schmalzfuß (c - Versuche). Danach werden ^{z.B.} 50 g Magnesiumspäne in einem Drei-Liter-Mehrhalokolben mit 200 ccm absolutem Äther und etwas Jod, sowie 5 ccm Äthyljodid versetzt. Diese Operation führt zur Bildung eines Katalysators und ist bei Verwendung von Methylchlorid unbedingt erforderlich. Der Reaktionskolben trägt je ein Ein-

leitungsrohr für getrockneten Stickstoff und getrocknetes Methylchlorid. Es empfiehlt sich das Einleitungsrohr für Methylchlorid T-förmig zu gestalten, um eine im Laufe der Reaktion meist eintretende Verstopfung mit Hilfe eines Glasstabes leicht beseitigen zu können. Der Reaktionskolben ist außerdem mittels eines Anschutzaufsatzes mit K.P.G. Rührwerk und Rückflusskühler versehen. Die Äthyljodid - Magnesiumreaktion tritt meist sofort ein. Nach Abklingen der Reaktion werden weitere 1100 ccm Äther zugesetzt. Unter Erwärmen des Äthers bis zum Sieden und konstanten Einhalten dieser Temperatur während der Dauer des Versuches, wird Methylchlorid in lebhaftem Strom eingeleitet. Durch die Apparatur soll zudem dauernd etwas Stickstoff hindurch geleitet werden.

Bis zum Verschwinden der Magnesiumspäne sind etwa 20 Stunden Reaktionsdauer notwendig. Die Ausbeute an ungesetztem Magnesium, durch Titration des vorher grob filtrierten Ansatzes bestimmt, betrug 80-90%.

Dagegenüber besitzt die Autoklavemethode zur Gewinnung von Magnesiummethylchlorid entschiedenen Vorteil. (d-Versuche). Beim Arbeiten im Autoklaven wird die Herstellungzeit entschieden verkürzt. Unter geeigneten Versuchsbedingungen gelang die Bereitung von vier Ansätzen an einem Arbeitstag (d 17 - d 20). Zur Bildung des Katalysators werden zunächst 10 g Magnesiumspäne in einem Becherglas mit absolutem Äther und 5 ccm Äthyljodid oder ebensogut Methylbromid versetzt. Die Reaktion tritt auch ohne Zusatz von Jod meist bald ein. Nach Abklingen der Reaktion wird vom Äther abgesehen und die so vorbehandelten Späne mit weiteren 40 g Spänen vermischt. Die Späne werden in einem V2A-Autoklaven mit 230 - 250 ccm absolutem Äther versetzt und 150 - 200 ccm Methylchlorid aufgepreßt. Beim Rühren tritt die Reaktion bald ein. Die Reaktionstemperatur beträgt durchschnittlich 86°. Dabei ist es nicht notwendig den Autoklaven durch Heizung anzuwärmen. Man erhält eine graue Paste, die meist noch geringe Mengen Magnesiumspäne enthält. Aus diesem Grunde müssen bei der Titration der erhaltenen Masse in der Regel zu hohe Werte erhalten werden. Der Gehalt an wirksamer Substanz (Methylmagnesiumchlorid) war

daher bei diesen Versuchen gasvolumetrisch nach der Zerewitinoff-Methode ermittelt. Es wurden Werte zwischen 36 - 53% (d 18) an Methylmagnesiumchloridgehalt erhalten. Der theoretische Gehalt an CH_3MgCl beträgt bei einem Ansatz von 50 g Mg und 250 ccm Äther bei einer Ausbeute von beispielsweise 280 g 53,5%. Geringere Mengen Äther als 250 ccm für 50 g Magnesiumansatz zu verwenden ist nicht ratsam, da die erhaltenen Reaktionsprodukte beim Ausbauen in Berührung mit Luft sich unter Umständen sofort entzünden, mindestens jedoch verglimmen. Die zuletzt beschriebene Eigenschaft der Methylmagnesiumchlorid - Produkte führte zu einer Reihe anderer in diesem Rahmen nicht zu erwähnenden Versuche (d₈, d₁₇, d₂₂, d₃₀, d₂₇, d₃₁, d₃₂).

Bei Ansätzen, die ohne Verwendung von Äther durchgeführt wurden, blieb auch bei der üblichen Vorbehandlung eines Teils der Magnesiumspäne sowie bei Anwendung höheren Drucks (Temperatur = 130°, Einwirkungsdauer = 10 Std.) jede Reaktion aus. Die Magnesiumspäne wiesen lediglich einen dünnen weißen Belag auf, der mit Wasser unter schwacher Gasentwicklung reagierte. (d₁, d₂). Versuche mit unvorbehandelten Magnesiumspänen im ausgewaschenen und somit von Kontaktmasse befreiten Autoklaven unter Verwendung von 500 ccm Äther und 200 ccm CH_3Cl für 50 g Magnesium bei 130° und 10 Std. Fahrzeit ausgeführt, ergaben homogene weiße Pulver, deren Gaswerte nach dem Zerewitinoff - Verfahren gemessen, jedoch äußerst niedrig lagen. (d₁₀ - d₁₂).

Das auf die eine oder andere Weise hergestellte Methylmagnesiumchlorid wurde mit Isobutyron zum Umsatz gebracht. In einem geräumigen Kolben ließ man unter Stickstoffzufuhr und Eiskühlung ein Isobutyron-Äther-Gemisch aus einem Tropftrichter unter gleichmäßigem Rühren zu dem Grignardreagens zufließen. Bei Vorlage von Autoklaven - Produkten wurden diese zunächst in absolutem Äther suspendiert. Nach Beendigung der Zugabe von Isobutyron - Gemisch wurde meist noch eine Stunde auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Äthers erwärmt, das Reaktionsgemisch in Eis gekühlt und mit Eiswasser und im Verhältnis 1:1 verdünnter Salzsäure versetzt, die Ätherschicht abgetrennt und ausgewaschen

Durchschnittlich einer Stunde Außenheizung erreicht die Innentemperatur ein Maximum von etwa $160 - 180^{\circ}$, sinkt jedoch bald wieder ab. Es entsteht eine gelblich-weiße, pulverige Masse. Das erhaltene Produkt wird unter Eiskühlung in gewöhnlichen Äther suspendiert und mit Eiswasser und verdünnter Säure versetzt. Man erhält beim Destillieren der ätherischen Phase etwa 40 - 50% Carbinol, bezogen auf die angewandte Menge technischen Isobutyrons (D 60 - D 69). Die oben beschriebene Herstellungsverfahren wurde auf Grund einer Versuchsreihe erhalten, bei welcher, unter geringfügiger Änderung der Mengenverhältnisse der Reaktionsteilnehmer, nach Druck und Temperatur variiert wurde (D 1 - D 5, D 13, D 16, D 17, D 20, D 46, D 47 - D 52). Bei Ansätzen, die bei 220° nach früheren Versuchen gefahren wurden, konnten nur geringe Mengen Carbinol erhalten werden. Es entstanden im wesentlichen Olefingemische ohne ausgesprochene Haltpunkte beim Destillieren. Erst bei Herabsetzung von Versuchstemperatur und -Dauer konnten bessere Ergebnisse bezüglich der Ausbeute an Carbinol erhalten werden. Im Laufe der Versuchsreihe war beabsichtigt Temperatur und Versuchsdauer noch weiter zu senken. Versuche dieser Art liegen bereits in den Ansätzen D 4 und D 5 sowie D 49 und D 65 vor. Z.B. wurde bei den erstgenannten Versuchen (D 4 und D 5) bei 50° gearbeitet und gute Ausbeuten an Carbinol erhalten (Leuna Isobut.).

Bei einigen weiteren Versuchen waren verschiedene Methoden der Aktivierung der Magnesiumspäne gegen Methylchlorid in Anwesenheit von Isobutyron untersucht worden. So wurde bei den bereits erwähnten Versuchen D 4 und D 5 das Magnesium nicht angeätzt. Im Autoklaven waren noch geringe Mengen vom vorangehenden Versuch enthalten, dessen Magnesium mittels Methylchlorid und Jod (1 g von 25 g) vorbehandelt wurde. Von den folgenden acht weiteren Versuchen (D 6 - D 13) mit ungeätztstem Magnesium hatten zwei Ansätze bei 200° und 200 atü unter Aufschrung des Magnesiums reagiert. Es war in jedem Fall ein homogener Brei entstanden, der mit Wasser nicht, mit Säure träge reagierte. (D 12) Die Brechungsindizes der nach der Zersetzung erhaltenen Fraktionen lagen höher als bei Isobutyron. Die übrigen restlichen Ansätze ergaben tiefgrüne Öle mit starkem Gehalt an blanken Magnesiumspänen.

Bei ähnlichen Versuche wurde Reaktion mit Magnesium auch festgestellt, wenn im verwendeten Isobutyron etwas Jod oder Methyljodid (D 17) gelöst war. Bei dem letzten Versuch wurden bei 40 mm Druck hochsiedende Fraktionen beobachtet. $n_D^{20} = 1,44$.

Die so erhaltenen Produkte wurden in der zweiten Stufe im Kontaktofen bei 300° über Aluminiumoxyd (626a) dehydratisiert (FD, FA - Versuche) und sollten durch Nickel-Katalysatoren in Autoklaven als dritter Stufe hydriert werden (HFA und HFD).

Beabsichtigt waren neben der im Text bereits erwähnten möglichen Erniedrigung der Reaktionstemperatur und somit Erhöhung der Ausbeute an Carbinol noch folgende Versuche:

Methoden der Aktivierung von Magnesium gegen Methylchlorid bei den inzwischen erhaltenen niedrigen Temperaturen nach den Versuchen (D 14, D 15, D 17) und die Erprobung der minimal benötigten Kontaktmasse (D 4, D 5) sowie Arbeiten zur Einsparung der zweiten Stufe durch Herstellung des Carbinols bei niedriger Temperatur im Autoklaven und anschließender Herausdestillation des Olefins durch Erhöhung der Temperatur im Reaktionsraum auf 220° .

gez. Mayer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. November 1942 bis 15. April 1943 durchgeführt.

Nach Abschluß der im Journalauszug dargelegten Arbeiten wurden anschließend noch einige weitere im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt. So sollten die Anwendungsmöglichkeiten von im Autoklaven dargestellten Methylmagnesiumchlorid als Methylierungsmittel noch näher untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde versucht, Benzaldehyd mit einem der erhaltenen Produkte zu methylieren. Benzaldehyd in absolutem Äther wurde hierzu mit in ebenfalls absolutem Äther aufgeschwemmten Methylmagnesiumchlorid zum Umsatz gebracht. Bei der Destillation bei 40 mm Hg-Säule des nach der Zersetzung mit Wasser und Säure erhaltenen Ätherauszuges wurde eine bei 116° übergehende Fraktion erhalten, deren Refraktion n_D^{20} zu 1,528 (Methylphenylcarbinol $n_D^{15} = 1,526$) und deren Molekulargewicht zu 128 (theoretisch 122) bestimmt wurde. Als weitere Anwendungsmöglichkeit für Methylmagnesiumchlorid wurde der Versuch gemacht das Grignardreagenz anstelle des teureren Methylmagnesiumjodids zu Analysenzwecken zu verwenden. Eine entsprechende Untersuchung auf Wirksamkeit wurde vom analytischen Labor Oppau durchgeführt. In der Halbmikroapparatur nach G r a s s n e r wurde nach dem Bericht dieses Labors etwa 0,5 g Methylmagnesiumchlorid (D 77) mit einer gewogenen Menge sekundären Isobutylalkohol in Anisol zur Reaktion gebracht. Die entwickelte Gasmenge entsprach der OH-Zahl 751 (berechnet auf Isobutanol = 778).

Die Methode zur Gewinnung von Methylmagnesiumchlorid im Autoklaven wurde weiter noch versuchsweise auf ein anderes Kohlenwasserstoffchlorid, das tertiäre Butylchlorid ausgedehnt. Bei Verwendung von 200 g tertiärem Butylchlorid auf 50 g mit Methylbromid angeätzte Magnesiumspäne und 230 ccm Äther wurden weiße, pulverige Massen erzielt, die jedoch noch deutlich sichtbar, blanke Magnesiumspäne enthielten. Die bei ihrer Herstellung im Autoklaven entwickelte Temperatur betrug 82°. Gasvolumetrische Messungen ergaben 29 - 44% Butylmagnesiumchlorid, unter der Voraussetzung, daß aus dem erhaltenen Produkt bei der Zersetzung mit Wasser tertiäres Butan entstanden war.

Autoklavenversuche zur Herstellung von 2,3,4-Trimethylpentanol mit weniger Magnesium, als dem molaren Verhältnis zu Isobutyron entsprach, unter den gleichen Bedingungen, wie den bisher beschriebenen Versuchen ausgeführt, ergaben entsprechend den verringerten Mengen

Nach Absch
anschließ
sowie daz
im Anfol
rungsst
verweilt
weitere
ebenfalls
zum Umset
nach der
wurde eine
So
tion n
folgt
Anwendung
auch Gese
nachstun
de Unter
durchgef
wurde nach
chlorid (2)
in Anfol
der OH-Gr
die Method
wurde weit
chlorid, d
200 g fest
Magnesium
erzielt, d
enthalten
Temperatur
Butylmagn
haltenen P
enthalten
Anfolaven
weiter ka
sprich, un
Versuchen

Magnesium weniger Carbinol.

Die oben beschriebenen nachträglichen Versuche wurden in der Zeit von 15. April bis 15. Mai ausgeführt.

gg. Mayer
Co

Original copy

Dr. Hoag

subject

H.

K O D A K S A F T

Nachträge zur Fabrikgeschichte.

Tanöl-Fabrik

Die Versuche wurden aufgenommen 1934 in Bau Op.106 und im Technikum von Op.193.

Eine halbtechnische Anlage errichtet in Op.195, angefahren am 20.5. 1935. Erstes Produkt am 22.5.35 (von Dir.Müller-Cunradi gelegentlich des damaligen Besuches von Generalfeldmarschall Blomberg und Minister Rust vorgezeigt). Die von der Maschinenfabrik Esslingen bestellte Gasumlaufpumpe wurde 8 Wochen nach dem Bestelitag in Betrieb genommen. Die Anlage war in Betrieb bis September 1939. Am 5. Oktober 40 wurde die Anlage in Op.559 und am 29.Januar 1940 die neue Hydrieranlage in Op.560 in Betrieb genommen.

Am 1.Oktober 1939 wurde der 1.Hilfsmeister angestellt. Die alte Belegschaft in Op.195 verblieb dort; in Op.559 und Op.560 wurden etwa 18 Mann neu eingestellt, sowie ein neuer Meister ernannt.

Veranlassung zur Fabrikation war der Mangel an Flugtreibstoff mit der Oktanzahl 100 in Deutschland, Voraussetzung die Lieferung von Isobutylalkohol zunächst von Leuna.

Lieferung nur an Wehrmacht und zugehörige Stellen.

Produktion:	1935	26	to	1939	449	to
	1936	82	"	1940	1979	"
	1937	112	"	1941	4149	"
	1938	363	"	1942	5240	"

C L 100 - Benzin, Grundbenzin, Treibgas.

Die Produktion dieser Produkte wurde im Februar 1941 aufgenommen und zwar zunächst in den Hochdruckversuchen in Lu, da in Oppau sowohl die Hochdruckhydrierung als auch die Destillation nicht rechtzeitig fertig wurden. Vom August 1941 ab wurde die Hydrierung in Op.560 und die Destillation in einer provisorischen Anlage in Op.195 ausgeführt. Seit 30.Mai 1942 wird in Op.624 destilliert.

Als Ausgangsmaterial dienen die höheren Alkohole der Butyldestillation(C₅, C₆, C₇).

C L 100 wird als Flugtreibstoff von der Wehrmacht und Grundbenzin als Autobenzin verwendet. Das in geringer Menge anfallende Treibgas wird an den Autobetrieb Lu in Flaschen abgegeben.

Produktion:	<u>0 L 100</u>	<u>Grundbenzin</u>	<u>Treibgas</u>
1941	2 562 to	437 to	- to
1942	3 980 "	2 206 "	136 "

Eichstoff Z wird anstelle von reinem Isooktan zum eichen von Prüfmotoren verwendet, es besteht in der Hauptsache aus Isooktan. Hergestellt wird das Produkt seit Januar 1941, es handelt sich jedoch nur um geringe Mengen. Fabrikation und Versand werden in Zukunft von Leuna ausgeführt.

Hexylen-Heptylen wird seit 1941 aus den entsprechenden Alkoholen als Zwischenprodukt hergestellt. 1941 = 25 to. 1942 = 70 to. Die weitere Fabrikation ist fraglich, da die Apparatur für andere Zwecke verwendet werden soll.

Die Arbeitskräfte sind die gleichen wie für die Fabrikation von Tanol.

J. Huber

Oppau, den 29. Juni 1943.

I. G. Ludwigshafen

Stickstoff-Abteilung

Vertraulich!

An Herrn
Direktor Dr. Müller-Cunradi
Op 190.

Op 51

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unser Zeichen Kz/Sch.	Tag 12. Mai 1943.
--------------	--------------------	--------------------------	----------------------

Betreff Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte:

Tanol-Fabrikation

Sonder-Treibstoffe: C L 100, A-Benzin, Eichstoff-2, N-Heptan,
Hexylen, Heptylen, Bonalin, Supralin,

Butyl-Destillation,

Borfluorid-Fumansäure.

Auf ausdrücklichen Wunsch des Herrn Direktor Dr. W u r s t e r soll die Fabrikgeschichte auch während des Krieges weitergeführt werden (Rundschreiben vom 5.9.1942). Die Unterlagen dafür sollen von Seiten der Betriebe für das Fabrik-Archiv jährlich bereitgestellt werden (Rundschreiben W u r s t e r vom 20.2.1940 und M ü l l e r - C u n r a d i vom 18.3.1940).

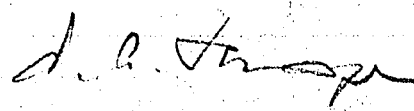
Das Fabrik-Archiv besitzt über die oben genannten Fabrikationen noch keine Unterlagen. Ich bitte um Berichte über die Jahre vom Beginn der Fabrikationen bis einschliesslich 1942.

Um die hierzu nötige Arbeit auf ein Mindestmass zu beschränken, können die laut Anlage erwünschten Angaben lediglich stichwortartig auf wenigen Schreibmaschinenseiten für den bezeichneten Zeitraum zusammengefasst werden, mit Ausnahme von 5, 6 und 11, die für jedes Jahr gesondert zu beantworten sind.

Für 1943 und die spätere Zeit sollen die Berichte sodann jährlich, spätestens im März, an den Unterzeichneten abgegeben werden. Da sie lediglich zur Aufbewahrung im Fabrik-Archiv Lu bestimmt sind und streng vertraulich behandelt werden, können Rücksichten der Geheimhaltung ausser Betracht bleiben.

Der Unterzeichnete erbittet die Unterlagen in jeweils einem Exemplar bis 1. Juli 1943. Durchschlag zurückbehalten!

Anlage



Angaben für die Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte.

- Bei
neuen
Betrie-
ben.
1. Zeitpunkt der Errichtung der Anlage bzw. der Aufnahme des Betriebes oder der Versuche.
 2. Veranlassung und Voraussetzungen für die Fabrikation oder die Versuche.
 3. Ausgangsstoffe und Erzeugnisse.
 4. Verwendungszweck der Erzeugnisse
 - a) für Rüstungsbedarf
 - b) für die übrige Wirtschaft, Bewirtschaftung durch den Staat.
 5. Produktion in jedem Jahr.
 6. Roh- bzw. Ausgangstoffverbrauch in jedem Jahr.
 7. Wichtige technische und organisatorische Ereignisse, mit Zeitangabe, z.B.:
 - Betriebsumstellungen- bzw. Verbesserungen.
 - Überführung aus dem Versuchsbetrieb in den Großbetrieb.
 - Anderungen in den Absatz- und Marktverhältnissen.
 - Verträge.
 - Vergrößerungen, Neuanlagen, Neubauten, Umbauten.
 - Einschränkungen, Stilllegungen.
 - Zusammenarbeit mit anderen I.G.- oder sonstigen Stellen.
 - Entwicklungsarbeiten im Laboratorium oder Versuchsbetrieb.
 - Wissenschaftliche Arbeiten.
 8. Besonders interessante Dokumente:
 - Früheste Betriebsbücher,
 - handschriftliche Notizen wichtigen Inhalts,
 - Berichte und Denkschriften,
 - Vorträge,
 - Patentanmeldungen und erteilte Patente,
 - Zeitschriften-Veröffentlichungen, wenn möglich mit Sonderdruck;
 - Werbe-Druckschriften,
 - Bildmaterial.
 9. Bedeutsame personelle, soziale, politische Ereignisse (z.B. Schädigungen durch Fliegerangriffe).
 10. Betriebsleitung: namentliche Angaben, personelle Veränderungen;
 11. Belegschaft je Jahr im Durchschnitt (1. Juli):
 - a) Zahl der Betriebsarbeiter, -arbeiterinnen; Stundenlohn; Zahl der Laborarbeiter, -arbeiterinnen.
 - b) Zahl der Vorarbeiter-Wochenlöhner.
 - c) Technisches Personal:
 - Meister - Hilfsmeister - Angest. Laboranten - Techniker.
 - d) Kaufmännisches Personal, männlich - weiblich.
 - e) Zahl der Ausländer nach Nationalitäten.

I. G. Ludwigshafen

Stickstoff-Abteilung

Vertraulich!

An Herrn
Direktor Dr. Müller-Cunradi
Op 190.

Op 51

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen Ks/Sch.	Tag 12. Mai 1943.
--------------	--------------------	---------------------------	----------------------

Betreff Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte:

Tanol-Fabrikation

Sonder-Treibstoffe: C L 100, A-Benzin, Eichstoff-Z, N-Heptan,
Hexylen, Heptylen, Bonalin, Supralin,

Butyl-Destillation.

Borfluorid-Fumansäure.

Auf ausdrücklichen Wunsch des Herrn Direktor Dr. W u r s t e r soll die Fabrikgeschichte auch während des Krieges weitergeführt werden (Rundschreiben vom 5.9.1942). Die Unterlagen dafür sollen von Seiten der Betriebe für das Fabrik-Archiv jährlich bereitgestellt werden (Rundschreiben W u r s t e r vom 20.2.1940 und M ü l l e r - C u n r a d i vom 18.3.1940).

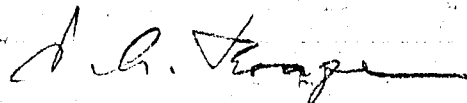
Das Fabrik-Archiv besitzt über die oben genannten Fabrikationen noch keine Unterlagen. Ich bitte um Berichte über die Jahre vom Beginn der Fabrikationen bis einschliesslich 1942.

Um die hierzu nötige Arbeit auf ein Mindestmass zu beschränken, können die laut Anlage erwünschten Angaben lediglich stichwortartig auf wenigen Schreibmaschinenseiten für den bezeichneten Zeitraum zusammengefasst werden, mit Ausnahme von 5, 6 und 11, die für jedes Jahr gesondert zu beantworten sind.

Für 1943 und die spätere Zeit sollen die Berichte sodann jährlich, spätestens im März, an den Unterzeichneten abgegeben werden. Da sie lediglich zur Aufbewahrung im Fabrik-Archiv Ia bestimmt sind und streng vertraulich behandelt werden, können Rücksichten der Geheimhaltung aussser Betracht bleiben.

Der Unterzeichnete erbittet die Unterlagen in jeweils einem Exemplar bis 1. Juli 1943. Durchschlag zurückhalten!

Anlage



K A D O K

Angaben für die Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte.

- Bei neuen Betrieben.
1. Zeitpunkt der Errichtung der Anlage bzw. der Aufnahme des Betriebes oder der Versuche.
 2. Veranlassung und Voraussetzungen für die Fabrikation oder die Versuche.
 3. Ausgangstoffe und Erzeugnisse.
 4. Verwendungszweck der Erzeugnisse
 - a) für Rüstungsbedarf
 - b) für die übrige Wirtschaft, Bewirtschaftung durch den Staat.
 5. Produktion in jedem Jahr.
 6. Roh- bzw. Ausgangstoffverbrauch in jedem Jahr.
 7. Wichtige technische und organisatorische Ereignisse, mit Zeitangabe, z.B.:
 - Betriebsumstellungen- bzw. Verbesserungen.
 - Überführung aus dem Versuchsbetrieb in den Großbetrieb.
 - Änderungen in den Absatz- und Marktverhältnissen.
 - Verträge.
 - Vergrößerungen, Neuanlagen, Neubauten, Umbauten.
 - Einschränkungen, Stilllegungen.
 - Zusammenarbeit mit anderen I.G.- oder sonstigen Stellen.
 - Entwicklungsarbeiten im Laboratorium oder Versuchsbetrieb.
 - Wissenschaftliche Arbeiten.
 8. Besonders interessante Dokumente:
 - Früheste Betriebsbücher,
 - handschriftliche Notizen wichtigen Inhalts,
 - Berichte und Denkschriften,
 - Vorträge,
 - Patentmeldungen und erteilte Patente,
 - Zeitschriften-Veröffentlichungen, wenn möglich mit Sonderdruck;
 - Werbe-Druckschriften,
 - Bildmaterial.
 9. Bedeutsame personelle, soziale, politische Ereignisse (z.B. Schädigungen durch Fliegerangriffe).
 10. Betriebsleitung: namentliche Angaben, personelle Veränderungen;
 11. Belegschaft je Jahr im Durchschnitt (1. Juli):
 - a) Zahl der Betriebsarbeiter, -arbeiterinnen; Stundenlohn; Zahl der Laborarbeiter, -arbeiterinnen.
 - b) Zahl der Vorarbeiter-Wochenlöhner.
 - c) Technisches Personal:
 - Meister - Hilfsmeister - Angest. Laboranten - Techniker.
 - d) Kaufmännisches Personal, männlich - weiblich.
 - e) Zahl der Ausländer nach Nationalitäten.

I. G. Ludwigshafen

Stickstoff-Abteilung

Vertraulich!

An Herrn
Direktor Dr. Müller-Cunradi
Op 190.

Op 51

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen Ks/Sch.	Tag 12. Mai 1943.
--------------	--------------------	---------------------------	----------------------

Betreff Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte:

Tancl-Fabrikation

Sonder-Treibstoffe: C L 100, A-Benzin, Eichstoff-Z, N-Heptan,
Hexylen, Heptylen, Bonalin, Supralin,

Butyl-Destillation:

Borfluorid-Fumarsäure.

Auf ausdrücklichen Wunsch des Herrn Direktor Dr. W u r s t e r soll die Fabrikgeschichte auch während des Krieges weitergeführt werden (Rundschreiben vom 5.9.1942). Die Unterlagen dafür sollen von Seiten der Betriebe für das Fabrik-Archiv jährlich bereitgestellt werden (Rundschreiben W u r s t e r vom 20.2.1940 und M ü l l e r - C u n r a d i vom 18.3.1940).

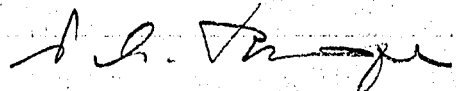
Das Fabrik-Archiv besitzt über die oben genannten Fabrikationen noch keine Unterlagen. Ich bitte um Berichte über die Jahre vom Beginn der Fabrikationen bis einschliesslich 1942.

Um die hierzu nötige Arbeit auf ein Mindestmass zu beschränken, können die laut Anlage erwünschten Angaben lediglich stichwortartig auf wenigen Schreibmaschinenseiten für den bezeichneten Zeitraum zusammengefasst werden, mit Ausnahme von 5, 6 und 11, die für jedes Jahr gesondert zu beantworten sind.

Für 1943 und die spätere Zeit sollen die Berichte sodann jährlich, spätestens im März, an den Unterzeichneten abgegeben werden. Da sie lediglich zur Aufbewahrung im Fabrik-Archiv Lu bestimmt sind und streng vertraulich behandelt werden, können Rücksichten der Geheimhaltung ausser Betracht bleiben.

Der Unterzeichnete erbittet die Unterlagen in jeweils einem Exemplar bis 1. Juli 1943. Durchschlag zurückbehalten!

Anlage



Angaben für die Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte.

Bei
neuen
Betrie-
ben.

- (1. Zeitpunkt der Errichtung der Anlage bzw. der Aufnahme des Betriebes oder der Versuche.
- (2. Veranlassung und Voraussetzungen für die Fabrikation oder die Versuche.
- (3. Ausgangstoffe und Erzeugnisse.
4. Verwendungszweck der Erzeugnisse
 - a) für Rüstungsbedarf
 - b) für die übrige Wirtschaft, Bewirtschaftung durch den Staat.
5. Produktion in jedem Jahr.
6. Roh- bzw. Ausgangstoffverbrauch in jedem Jahr.
7. Wichtige technische und organisatorische Ereignisse, mit Zeitangabe, z.B.:
 - Betriebsumstellungen- bzw. Verbesserungen.
 - Überführung aus dem Versuchsbetrieb in den Großbetrieb.
 - Anderungen in den Absatz- und Marktverhältnissen.
 - Verträge.
 - Vergrößerungen, Neuanlagen, Neubauten, Umbauten.
 - Einschränkungen, Stilllegungen.
 - Zusammenarbeit mit anderen I.G.- oder sonstigen Stellen.
 - Entwicklungsarbeiten im Laboratorium oder Versuchsbetrieb.
 - Wissenschaftliche Arbeiten.
8. Besonders interessante Dokumente:
 - Früheste Betriebsbücher,
 - handschriftliche Notizen wichtigen Inhalts,
 - Berichte und Denkschriften,
 - Vorträge,
 - Patentanmeldungen und erteilte Patente,
 - Zeitschriften-Veröffentlichungen, wenn möglich mit Sonderdruck;
 - Werbe-Druckschriften,
 - Bildmaterial.
9. Bedeutsame personelle, soziale, politische Ereignisse (z.B. Schädigungen durch Fliegerangriffe).
10. Betriebsleitung: namentliche Angaben, personelle Veränderungen;
11. Belegschaft je Jahr im Durchschnitt (1. Juli):
 - a) Zahl der Betriebsarbeiter, -arbeiterinnen; Stundenlohn; Zahl der Laborarbeiter, -arbeiterinnen.
 - b) Zahl der Vorarbeiter-Wochenlöhner.
 - c) Technisches Personal:
 - Meister - Hilfsmeister - Angest. Laboranten - Techniker.
 - d) Kaufmännisches Personal, männlich - weiblich.
 - e) Zahl der Ausländer nach Nationalitäten.

I. G. Ludwigshafen

Stickstoff-Abteilung

Vertraulich!

An Herrn
Direktor Dr. Müller-Cunradi
Op 190.

Op 51

K. Dr. Müller-Cunradi
12. Mai 1943

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen Kz/Sch.	Tag 12. Mai 1943.
--------------	--------------------	---------------------------	----------------------

Betreff Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte:

Tanol-Fabrikation

Sonder-Treibstoffe: C L 100, A-Benzin, Eichstoff-Z, N-Heptan,
Hexylen, Heptylen, Bonalin, Supralin,

Butyl-Destillation,

Borfluorid-Fumansäure.

Auf ausdrücklichen Wunsch des Herrn Direktor Dr. W u r s t e r soll die Fabrikgeschichte auch während des Krieges weitergeführt werden (Rundschreiben vom 5.9.1942). Die Unterlagen dafür sollen von Seiten der Betriebe für das Fabrik-Archiv jährlich bereitgestellt werden (Rundschreiben W u r s t e r vom 20.2.1940 und M ü l l e r - C u n r a d i vom 18.3.1940).

Das Fabrik-Archiv besitzt über die oben genannten Fabrikationen noch keine Unterlagen. Ich bitte um Berichte über die Jahre vom Beginn der Fabrikationen bis einschliesslich 1942.

Um die hierzu nötige Arbeit auf ein Mindestmass zu beschränken, können die laut Anlage erwünschten Angaben lediglich stichwortartig auf wenigen Schreibmaschinenseiten für den bezeichneten Zeitraum zusammengefasst werden, mit Ausnahme von 5, 6 und 11, die für jedes Jahr gesondert zu beantworten sind.

Für 1943 und die spätere Zeit sollen die Berichte sodann jährlich, spätestens im März, an den Unterzeichneten abgegeben werden. Da sie lediglich zur Aufbewahrung im Fabrik-Archiv Lu bestimmt sind und streng vertraulich behandelt werden, können Rücksichten der Geheimhaltung ausser Betracht bleiben.

Der Unterzeichnete erbittet die Unterlagen in jeweils einem Exemplar bis 1. Juli 1943. Durchschlag zurückbehalten!

Anlage

D. G. J...

Angaben für die Jahres-Nachträge zur Fabrikgeschichte.

- Bei
neuen
Betrie-
ben.
1. Zeitpunkt der Errichtung der Anlage bzw. der Aufnahme des Betriebes oder der Versuche.
 2. Veranlassung und Voraussetzungen für die Fabrikation oder die Versuche.
 3. Ausgangsstoffe und Erzeugnisse.
 4. Verwendungszweck der Erzeugnisse
 - a) für Rüstungsbedarf
 - b) für die übrige Wirtschaft, Bewirtschaftung durch den Staat.
 5. Produktion in jedem Jahr.
 6. Roh- bzw. Ausgangstoffverbrauch in jedem Jahr.
 7. Wichtige technische und organisatorische Ereignisse, mit Zeitangabe, z.B.:
 - Betriebsumstellungen- bzw. Verbesserungen.
 - Überführung aus dem Versuchsbetrieb in den Großbetrieb.
 - Anderungen in den Absatz- und Marktverhältnissen.
 - Verträge.
 - Vergrößerungen, Neuanlagen, Neubauten, Umbauten.
 - Einschränkungen, Stilllegungen.
 - Zusammenarbeit mit anderen I.G.- oder sonstigen Stellen.
 - Entwicklungsarbeiten im Laboratorium oder Versuchsbetrieb.
 - Wissenschaftliche Arbeiten.
 8. Besonders interessante Dokumente:
 - Früheste Betriebsbücher,
 - handschriftliche Notizen wichtigen Inhalts,
 - Berichte und Denkschriften,
 - Vorträge,
 - Patentanmeldungen und erteilte Patente,
 - Zeitschriften-Veröffentlichungen, wenn möglich mit Sonderdruck;
 - Werbe-Druckschriften,
 - Bildmaterial.
 9. Bedeutsame personelle, soziale, politische Ereignisse (z.B. Schädigungen durch Fliegerangriffe).
 10. Betriebsleitung: namentliche Angaben, personelle Veränderungen;
 11. Belegschaft je Jahr im Durchschnitt (1. Juli):
 - a) Zahl der Betriebsarbeiter, -arbeiterinnen; Stundenlohn; Zahl der Laborarbeiter, -arbeiterinnen.
 - b) Zahl der Vorarbeiter-Wochenlöhner.
 - c) Technisches Personal:
 - Meister - Hilfsmeister - Angest. Laboranten - Techniker.
 - d) Kaufmännisches Personal, männlich - weiblich.
 - e) Zahl der Ausländer nach Nationalitäten.

STICKSTOFF-ABTEILUNG
St/Cp.200

Oppau, den 9. April 1944. C.

ACA
Herrn Dr. Müller-C.
2. Kauf.

Streng vertraulich !

Isoprensynthese und Polymerisation.
=====

- 1) Isoprensynthese aus Isobutylen und Formaldehyd über 1.3 Dioxan.
(Kosten 154,8 Pfg/kg).
- 2) Dimethylbutadien, Tetramethyläthan und Pinakolin aus Trimethyläthylen auf Amylalkohol od. Pentangrundlage über 1.3 Dioxan wie Isopren.
- 3) Lösungspolymerisation von Butadien u. Isopren mit K-Metall zu synthetischem Kautschuk in Lösung (Spesen 10 Pfg./kg) - Oprena - vorwiegend für Streich-Kaschier und Tauchwaren, wobei die Isoprenlösungen mit der Pistole spritzbar sind, dabei ergeben sie ungefüllt Filme von gleicher Festigkeit und Dehnung wie Smoked Sheets.
- 4) Chlorkautschuk aus Oprena-Lösung durch Füllen ohne Eindampfen zu müssen.
- 5) Filapüfmethode zur Großzahlbestimmung für Forschung am Polymerisations- und Vulkanisationsvorgang und zur Kontrolle im Betrieb.

1933 hatte ich zusammen mit Dr. Werner H o e B bei Versuchen Butadien mit Olefinen zu farblosen Lackharzen zu kondensieren festgestellt, daß außerordentlich geringe Mengen organischer Verunreinigungen die Reaktion stark beeinflussen und wir begannen dann, diese Erfahrungen auf die Butadienpolymerisation zu synthetischem Kautschuk anzuwenden. Diese Versuche, die im technischen Maßstab mit Einheiten für 100-200 kg je Beschickung ausgeführt wurden, ließen sich im Herbst 1943 in den technischen und chemischen Erfordernissen soweit übersehen, daß die Unterlagen für eine größere technische Anlage gewonnen waren. Wir waren gerade dazu übergegangen an Stelle von Butadien das nach dem neuen von Dr. Wilh. Friedrichsen ausgearbeiteten Verfahren gewonnene Isopren zur Polymerisation zu verwenden, als durch eine Fliegerbombe am 9.9.43 beide Versuchsanlagen vollständig zerstört wurden.

In der Beilage 1 (S.4) ist das Herstellungsverfahren für Isopren durch Anlagerung von 2 mol Formaldehyd zum 4,4 Dimethyl 1.3 Dioxan und Wiederabspalten von 1 mol Formaldehyd und Wasser am Phosphorsäurekontakt in einem Fabrikationsschema wiedergegeben und Anlage- und Gesteuerungskosten auf Grund der bisherigen Erfahrungen für eine 10 Tatonlage aufgestellt. Isopr. ist danach erheblich billiger als Butadien herzustellen und erfordert im Vergleich zu dem aus Acetylen gewonnenen Butadien nur geringe Mengen an el. Energie. Die Untersuchung der aus Isopren hergestellten Polymerisate ergab, wie im Folgenden gezeigt wird, eine Reihe wertvoller, für die Streich- u. Kaschiertechnik besonders wichtiger

40185 -/-

ger Eigenschaften, die Polybutadienen und Bunaerzeugnissen ganz fehlen: Dehnungselastizitäten der ungefüllten Vulkanisate wie sie bisher nur mit Naturkautschuk zu erhalten waren, dabei eine so niedrige Viskosität ihrer Lösungen in Benzin, daß 20 % Lösungen nicht nur mit dem Pinsel streichbar, sondern sogar mit der Pistole spritzbar sind. Bei einer Besprechung im Sommer 43 wies Herr Dr. Rossmann von der Laro-Abteilung ganz besonders darauf hin, daß diese Eigenschaft bei Natur- und Kunstkautschuken bisher fehlt, für die Anstrichtechnik aber äußerst wertvoll ist. Sobald uns nach Wiederaufstellung der zerstörten Apparaturen die nötigen Mengen an Isoprenprodukten zur Verfügung stehen, sollen die Verwendungsmöglichkeiten in dieser Richtung hin durch die Laro-Abteilung geprüft werden. Diese Lösungspolymerisate in Benzin, deren Herstellung und Gesteungskosten in Beilage 2 (S.6) im einzelnen beschrieben sind und für die wir die Bezeichnung Oprena vorschlagen, zeigen ferner als Ausgangsrohstoff für Chlorkautschuk sehr vorteilhafte Eigenschaften. Dr. Ph. Schenkel, dem ich die Aufgabe gestellt hatte, nach Verwertung für unsere Oprenalösungen zu suchen, prüfte deren Verhalten bei Chlorieren und stellte dabei für die Isoprenpolymerisate fest, daß aus deren stark verdünnten Lösungen beim Einleiten von Cl_2 bei -10° unter guten Rühren ein feinkörniger gut filtrierbarer in allen für Lackrohstoffe in Frage kommenden Lösungsmitteln leichtlöslicher Chlorkautschuk erhalten werden kann.

Man vermeidet auf diese Weise das kostspielige Eindampfen der Chlorkautschuklösungen, wenn man als Lösungsmittel für die Isoprenpolymerisate gradkettige Paraffin-KW. benutzt. Butadienpolymerisate geben in gleicher Weise chloriert ebenfalls gut filtrierbare feinkörnige Chlorkautschuke, die aber in keinem bekannten Lösungsmittel löslich sind. Sie lassen sich in der Wärme wie andere Kunststoffe verformen und ihre Unlösbarkeit in allen Lösungsmitteln und ihre chemische Unangreifbarkeit können für besondere Zwecke wertvoll sein, doch sind schon die Rohstoffkosten und der Energiebedarf für sie im Vergleich zum Isopren so viel höher, daß sie sich damit nicht vergleichen lassen.

Unser erstes Bestreben ging dahin, die Oprenalösungen als solche für Streichwaren und zum Kaschieren von Grobgeweben oder auch zum Veredeln von Feingeweben zu verwenden und wir sandten am 12.3.42 eine Probe unserer Butadienpolymerisate an die Bunaprüfstelle Leverkusen.

1) Man weist oft darauf hin, daß im Vergleich zur Reifenindustrie, der Verbrauch an Buna für Streich- und Tauchwaren klein sei. Man muß hier aber nicht nur die reinen Fabrikatwerte vergleichen, sondern die der Volkswirtschaft erhaltenen großen Werte, wenn z.B. Textilwaren durch einen Schutzüberzug aus solchen kautschukartigen Stoffen eine erhöhte Lebensdauer erhalten. Gerade die Oprenalösungen zeigen gleiche, z.T. sogar höhere Festigkeiten und Dehnungselastizitäten bei viel geringeren Viskositäten als Naturkautschuk oder Bunaalösungen (siehe die Ergebnisse der neuen Prüfungsmethode für Kautschukfilme und die beigelegten Filmproben). Wir fanden im Werk Lu-Op Anwendungsgebiete zum technischen Ausprobieren solcher mit Oprena überzogener Gewebe in Arbeitshandschuhen, Arbeitsschuhen und in den Hanfschlüchsen der Feuerwehr und des Luftschutzes. Diese Versuche

1) Auf unsere Anfrage am 29.12.42 erfuhren wir, daß der Sachbearbeiter häufig verreist sei u. dies ist wohl auch Ursache, daß wir auch bis heute noch von dieser Stelle ohne Prüfungsergebnis sind.

fürten zu den Gebrauchsmusteranmeldungen Dr. Schenkels:

OZ 12955, 14396, 14391, G.M. 261/2, 293.

Es wurden bis zur Zerstörung der Fabrikschneiderei v. 1.1.43 - 9.9.43
13 380 Paar Handschuhe, Feuerwehrschläuche: v. 1.11.43 - 31.1.44
120 St. G-Schläuche kaschiert.

Auch das Werk Capel prüft die von uns mit Oprena überzogenen Gewebe.

Nachdem unsere Probesendung nach Leverkusen ohne Prüfungsergebnis geblieben war, die oben erwähnten Gebrauchsmusteranmeldungen zu Anfragen zweier auswärtiger Firmen, einer der Arbeitshandschuhbranche und einer der Arbeitsschuhbranche bei der Zentrale geführt hatten und schließlich über die Patentabteilung wir als die ausführende Stelle erkannt waren, gaben wir nochmals Proben zur Prüfung, diesmal an die neue Bunaprüfstelle Lu, von der wir auch unter dem 15.9.43 ein Prüfungsergebnis erhielten, auf das wir im Einzelnen in der Beilage 4, (die nachfolgt), eingehen. Die obenerwähnten Tatsachen hatten es uns erwünscht erscheinen lassen, uns selbst nach geeigneten Prüfungsverfahren umzusehen, zugleich nach solchen, die für Lösungen geeignet und nicht in erster Linie auf die Reifenprüfung zugeschnitten sind. Wir benutzen zu den Vergleichsprüfungen dünne 0,1 - 0,2 mm starke Filme, wie sie als Proben beiliegen.

Dr. W. Friedrichsen hat die in Beilage 3 (S. 9 - 37) im einzelnen beschriebene Methode ausgearbeitet und auf meine Veranlassung hat Frl. Hedwig Lotz, meine Assistentin, diese zur Reihenbestimmungsmethode weiterentwickelt. Geprüft werden vulkanisierte Filme, die aus Lösungen, nachdem diese mit Vulkanisator u. Schwefel versetzt sind, auf ebenen Glasplatten durch Eindunsten in einigen Stunden oder über Nacht gewonnen werden. Man kann nach dieser Prüfmethode, die keine maschinelle Einrichtung verlangt aus einem neuen Polymerisat nach mehreren Stunden, spätestens am nächsten Tage Vergleichswerte haben. Wir stellen täglich unter Beihilfe eines Laborjungen im 1. Lehrjahr und einer weiblichen Laborhilfskraft 30 Filme her und an jedem derselben werden je acht Festigkeits- und Dehnungswerte bestimmt. Trotz der durch die Fliegerangriffe im Werk Oppau entstandenen Störungen gelang es in der Zeit vom Sept. 43 - April 44 etwa 3000 Filme mit 15 - 20000 Prüfwerten an etwa 100 Polymerisaten auszuführen. Ohne diese Störungen wäre dieselbe Aufgabe in etwa der halben Zeit durchführbar gewesen. Sie war es nur dank der Einfachheit des Prüfgeräts und der Unbekümmertheit der Ausführenden um die schwierigen äußeren Umstände. Die beiliegenden, im einzelnen durch Anhänger bezeichneten Filmproben zeigen, daß es mit dem gewählten Vulkanisatorgemisch möglich ist, ungefüllte Filme herzustellen, von denen besonders die aus Isopren gewonnenen Oprenaproben in Festigkeit, Dehnung und Griff den Smoked Sheetsproben gleichen, nur in der Kerbzähigkeit sind alle synth. Produkte dem natürlichen bisher noch unterlegen. Isopren zeichnet sich bei den kaschierten Stoffproben noch durch seinen weichen Griff aus, dazu ist es sehr viel preiswerter. Die hohe Lagerbeständigkeit der Oprenaproben zeigen die von Dr. Daniel vor Jahren ausgeführten Proben. Die neue Filmprüfmethode bei der der Zerreißvorgang ja ein anderer als beim Schopperring ist, gibt kleinere Festigkeitswerte. Um beide Prüfweisen aufeinander beziehen zu können, haben zwei von der Bunaprüfstelle Lu auf dem Kalender hergestellten Filme auf unserem Prüfgerät zerrissen. Eine Smoked Sheetprobe ungefüllt, Schopperwert 120 kg 500 % Dehnung und eine ruß-gefüllte Buna-S-Probe Defo = 200., 250 kg 500 % Dehnung. Die erste ergab bei uns 50 kg 600 % und die zweite 106 kg 500 %, alle Daten auf ungedehnten Querschnitt bezogen. Das Verhältnis 120:250 ist nahezu dasselbe wie das

50:106. Der Zerreißwert von 50 kg für diese ungefüllte auf dem Kalandergemischte mit AZ vulkanisierte Filmprobe aus Smoked Sheets ist von der gleichen Höhe (S. 14) wie die der verschiedenen von uns aus Lösung gegossenen mit P extra M vulkanisierten Smoked Sheetsproben. Diese neue Filmprüfmethode ist also als Vergleichsmethode brauchbar und kann ihrer vielen Vorteile wegen für Forschungsarbeiten über verschiedene, Polymerisationsarten und Fragen der Vulkanisation sowie zur Kontrolle im Betrieb bei den einzelnen Fabrikationsstufen angewandt werden. Sie kann in der physikalischen Richtung hin viel weiter verfeinert werden und hierdurch manche Vorgänge der elastischen Dehnung, Messungen leicht zugänglich machen. Daß die Werte dieser Methode absolut niedriger sind als beim Schopperring hängt mit der anderen Dehnungsweise zusammen. Bei dem letzteren werden alle Strukturfasern durch die Dehnung parallel gerichtet und so stark verstrammt, bei der ersteren in der einen Ebene aber allseitig auseinandergezogen. Die Filmprüfmethode zeigt ferner eine erwartete Abhängigkeit der Festigkeit von der Filmdicke. Es überraschte aber, daß diese schon bei Dicken von $10-30 \cdot 10^{-2}$ mm so stark und besonders, daß sie für die verschiedenen synthetischen Produkte verschieden groß ist. (Vergl. die Kurventafeln, Beilage 3 S 21 ff bes. die von Oprena B 245 S.19). Es scheint ein Zusammenhang zwischen dieser von uns als Filmwert bezeichneten Größe und dem die Festigkeit steigenden Einfluß des aktiven, durch seine große Oberflächenentwicklung gekennzeichneten Rußes zu bestehen. Produkte mit hohem Filmwert zeigen eine besonders gesteigerte Festigkeit bei Rußzusatz. Mit Ruß gefüllte Filme zeigen einen entsprechend niedrigen Filmwert.

An den Filmen läßt sich die Kältebeständigkeit der elastischen Dehnung gleichfalls leicht bestimmen (Tafel am Ende von Beilage 3), einen Weg die Rückprallelastizität an Filmen zu messen, fanden wir noch nicht; da diese für den Reifen sehr wichtige Größe gegenüber der Dehnungselastizität ganz zurücktritt, wenn Filme auf festen Oberflächen oder Geweben verwendet werden, wurde davon ganz abgesehen, es sei aber auf die interessante Tatsache hingewiesen, daß bei Isopren Lösungspolymerisate bei hoher Festigkeit und Dehnungselastizität einen sehr schlechten Rückprall, Emulsionspolymerisate hohen Rückprall und geringe Festigkeit geben.

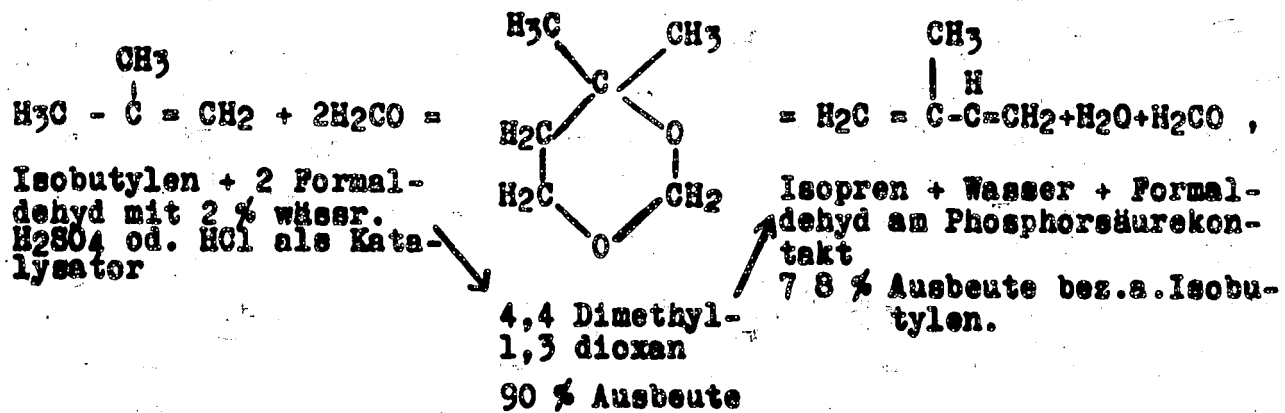
Auf eine wichtige neue Eigenschaft von Lösungspolymerisaten und gelösten Emulsionspolymerisaten sei noch aufmerksam gemacht. Mischt man zwei Lösungen von solchen verschiedener Festigkeit miteinander, so erhält man nicht annähernd den Mittelwert, wie bei der Mischung auf dem Kalandergemisch; man kann schon durch Zusatz von 10 % des hochwertigeren die Festigkeit des geringwertigen auf, ja über die des hochwertigeren hinaufbringen (Beilage 3, S.16), aber auch das Gegenteil ist möglich: mehrere gleichwertige können Minderwerte ergeben. Das molekulare Gemisch der Lösung verhält sich anders als das feine Mosaik des Kalandergemisches. Es besteht daher für Mischungen von Lösungen stets die Notwendigkeit der Prüfung. In dieser Eigenschaft der Lösungen liegt aber auch die Möglichkeit, Standardwerte durch Mischung zu erzielen.

-/-

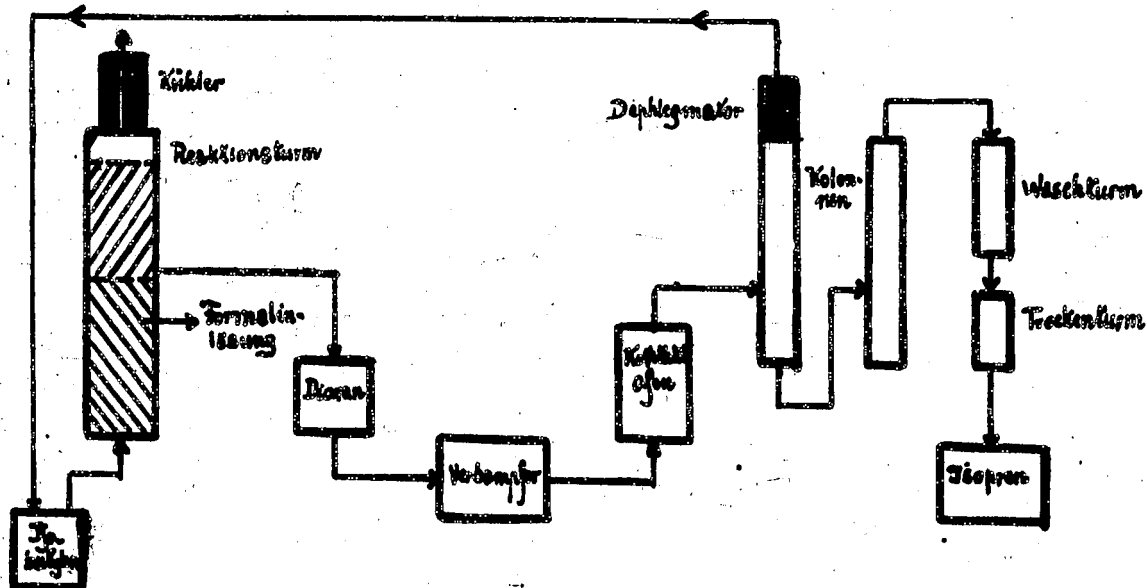
Beilage 1

Herstellung verzweigter Diene aus verzweigten Olefinen und Formaldehyd über die 1,3 Dioxane. Verf. Dr. W. Friedrichsen:

Isoprensynthese.



Fabrikationschema



Herstellungskosten bei Tato-Anlage: Anlagekosten 500 000 RM, davon
100 000 RM für Bauten,
Eisenbedarf 260 t, Apparatur 50 t
Bau.

Für 1 t Isopren Rohstoffe: 1053 kg Isobutylen,
1116 kg Formaldehyd 30 % Lg. 402 kg davon
zurück.

103 kg H₂SO₄,
85 kg NaOH,
4,5 kg KOH,
134 kg Kontakt.

Energien: H-Dampf 4 t,
N-Dampf 4 t, El.Hochspannung 1220 KWh
Kühlwasser 230 cbm,
Heizgas 750 000 WE.

Löhne: 3 Mann je Schicht RM 86,40 + 50 % Gehalt
+ 12 % Betriebsmat. u. Laborkosten.

Reparaturkosten: 8 %, Amortisation u. Zins 13 %, Feuer-
schutz u. Steuer 1,8 %.

Sa. 22,8 % v. Anlagekapital RM 312,26

Spesen je 1 kg. Tatoanlage:

10 Tatoanlage 6 Mann je
Schicht. RM 350000
Anlagekosten

Rohstoff:					
	Isobutylen	99,06	Pfg.	99,06	Pfg.
	Formaldehyd	18,30	"	18,30	"
	H ₂ SO ₄ , KOH, NaOH	1,88	"	1,88	"
	Kontakt	6,16	"	6,16	"
Energien:					
	Dampf, el. Energie, Wasser, Heizgas	4,74	"	4,74	"
	Löhne, Gehalt, Be- triebsmaterial	14.--	"	2,80	"
	Reparaturkosten, Amort., Zins, Steuer	31,23	"	21,86	"
		<u>175,37</u>	<u>Pfg.</u>	<u>154,80</u>	<u>Pfg.</u>
		=====		=====	

Beschreibung des Verfahrens:

Isobutylene wird bei 60° durch Filterkerzen fein verteilt in eine 30 % Formalinlösung, die 2 % H₂SO₄ enthält, eingeleitet. Das Dioxan scheidet sich als obere Schicht ab, und wird zum Verdampfer geführt, während die verarmte Formalinlösung neu angereichert wird. Das Dioxan das auch etwas Tertiärbutylalkohol enthält, wird über einen 1 % Phosphorsäurekontakt bei 260°C geleitet. Dabei zerfällt es in Isopren, Wasser und Formaldehyd, während der Tertiärbutylalkohol wieder Isobutylene bildet, das mittels Kolonne an einem Dephlegmator abgetrennt und zurückgeführt wird. In einer zweiten Kolonne wird das Isopren von der dünnen Formalinlösung (8 %) getrennt, gewaschen und getrocknet. Die Formalinlösung enthält noch unverändertes Dioxan und etwas (5 %) Rückstand. Die beiden letzteren lassen sich aus der Formalinlösung abtreiben, denn sie sind bei 92°C mit Wasserdampf flüchtig u. dann durch Destillation voneinander trennen. Mit Ausnahme des Reaktionsturmes, der in allen Teilen phenytlisiert sein muß, wird die Apparatur aus Eisen hergestellt.

Nach dem gleichen Verfahren wie hier das Isopren herstellbar ist, kann aus Trimethyläthylen Di-methylbutadien gewonnen werden. Trimethyläthylen läßt sich sowohl aus den verschiedenen Amylalkoholen durch H₂O-Abspaltung, als auch aus allen Pentanen durch Dehydrieren gewinnen, da sich in der Hitze am Kontakt alle Pentene bis zum Gleichgewicht in Trimethyläthylen überführen lassen. Es ist nicht nötig, diese Pentene voneinander zu trennen, denn mit Formaldehyd reagiert unter diesen Bedingungen nur ein Olefin mit der Doppelbindung am verzweigten C und das einzige noch mögliche Penten dieser Art, das 2 Methylbuten 1 ist bei den für die Entstehung des Trimethyläthylens notwendigen hohen Temperaturen ganz unbeständig. Es ist höchstens zu 1 % in dem Gemisch vorhanden. Bei Kleinversuchen im Labormaßstab wurden aus Trimethyläthylen 70 % Dimethylbutadien erhalten.

Pinakolin als Hochleistungsflugbenzin.

Es sei hier zugleich hervorgehoben, daß das aus Trimethyläthylen herstellbare 4,4,5 Trimethyl 1,3 dioxan zugleich die Möglichkeit bietet, das heute für Flugbenzin höchster OZ so wertvolle Pinakolin herzustellen. Zugleich mit diesem Dioxan entsteht wahrscheinlich das isomere 5,5,6 Trimethyl 1,3 dioxan, das mit starker wässriger HCl gespalten, Pinakolin liefert. Auf Dioxan bezogen wurden 47 % Pinakolin erhalten, hierbei fallen zwangsläufig 17 % Dimethylbutadien an, das man auch, wenn man auf Flugbenzin arbeitet, hydriert als Tetramethyläthan an Stelle von Isooktan verwerten kann, da es diesem verbleit in OZ gleichwertig und an Bleiempfindlichkeit überlegen ist (s.unten).

Für die Entstehung dieser Verfahren ist es von Interesse darauf hinzuweisen, daß 1936 bei unseren Arbeiten, die Zusammenhänge zwischen OZ und Konstitution bei KW und deren O-Abkömmlingen zum Ziel hatten. Dr. Friedrichsen feststellte, daß Pinakolin in OZ und Bleiempfindlichkeit besonders gute Eigenschaften bei seiner Verwendung im Flugbenzin hat. Auf unsere Anregung hin machte, nachdem wir 1 t Pinakolin aus Leverkusen hierfür bereitgestellt hatten, die Abteilung Brennstoffversuche im Flugmotor größere Versuche, die die bei den Prüfungen im kleinen gefundenen Werte bestätigten. Eine praktische Verwertung lehnte damals das Luftfahrtministerium mit dem Hinweis auf den O-Gehalt des Pinakolins als toten Ballast ab. Der Wunsch Pinakolin auf eine einfachere Weise als aus Aceton über Pinakon herzustellen, veranlaßte Dr. Friedrichsen, zu diesen Synthesen aus verzweigten Olefinen und Formaldehyd die höheren KW aufzubauen, zumal dabei auch höhere Diene

rein und einfach herzustellen waren. Das aus dem Dioxan abgespaltene Rohpinakolin ist 92 %, nach Waschen mit heißer starker HCl wird mit sehr guter Ausbeute daraus nach Destillation das Reinpinkolin mit nachstehenden OZ-werten erhalten.

Pinakolin aus Pinakon unverbleit OZ 112-114,		verbleit über der Mes-
		grenze d. Apparatur 1.
		Abt. Brennstoffversuche
"	" Dioxan	" " " " " "
		113,6
Tetramethyläthan	a. Pinakon	" " " " " "
		93
"	" Dioxan	" " " " " "
		93
		verbleit 110
		" 112 d. 1. Isook-
		tan (hohe Bleiempfind-
		lichkeit.

**Polymerisation von Butadien und Isopren mit Alkalimetall
in Benzollösung (Dr. W. Hoeß, Dr. G. Stern, Frl. H. Lotz)**

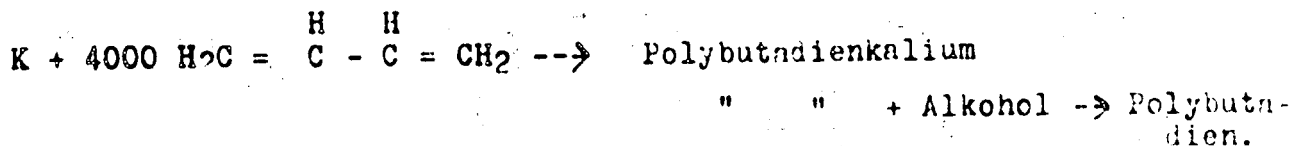
Beschreibung des Verfahrens:

Als wir unsere Versuche zur Herstellung farbloser Lackharze aus Di-
enen, vorzugsweise Butadien beendet hatten, wollten wir feststellen,
ob bei der technisch wichtigsten Dienpolymerisation, der von Buta-
dien zu kautschukartigem Polybutadien, in gleichem Maße die außeror-
dentlich geringen Spuren von O-haltigen Verbindungen hemmen oder
fördern, wie wir dies bei der Polymerisation mit $AlCl_3$ u. BF_3 beo-
bachtet hatten. Dabei hatte ich das Augenmerk vor allem auf die Poly-
butadienherstellung bei Atmosphärendruck gerichtet, um die umständ-
liche besonders auch bei Forschungsarbeiten viel Mechanikerarbeit er-
fordernde Druckapparatur zu umgehen. Zudem ist es für die fabrika-
tionstechnische Ausführung von großem Nutzen, wenn man das gesteckte
Ziel in einem drucklosen Verfahren erreichen kann. Wir begannen mit
der Polymerisation von gasförmigem Butadien an Alkalimetall und führ-
ten dies in einer kleinen technischen Apparatur Frühjahr 39 durch.
Die Feststellung im Verlauf des Krieges, daß Sowjetrußland, auf dem
gleichen Verfahren aufbauend, nur mit einem neuen leistungsfähigeren
Katalysator, seine Herstellung von synthetischem Kautschuk in großem
Maße erfolgreich durchgeführt hatte, bestätigte, daß der von uns da-
mals eingeschlagene Weg erfolgversprechend war und führte Okt. 42 zum
Auftrag Prof. Krauchs an uns, auf Grund unserer eigenen Erfahrungen
und den uns aus Rußland bekanntgewordenen Daten dieses Verfahren
versuchstechnisch durchzuprüfen. Dies veranlaßte uns zu unserem Vor-
schlag v. 18.1.43 die Polybutadienherstellung in der Gasphase ähnlich
wie beim Oppanol auf dem Band u. die Ausspeicherung mit dem Knetwolf
vorzunehmen. Dr. Hoeß hat hierfür einen dem Russenkatalysator in der
Leistung gleichen, in der Zusammensetzung ähnlichen, aber in der
Handhabung weniger empfindlichen Kontakt ausgearbeitet. Wir hatten
bei unseren ersten Versuchen körniges Na - oder K-metall verwendet
und in etwa 5 Tagen die Polymerisation zu Ende geführt, während der
Russenkontakt diese Leistung in 2 Tagen erzielte. Neben der Gasphase-
polymerisation hatten wir aber seit Ende 38 die Polymerisation in
Lösung ausgeführt, und festgestellt, daß diese viel rascher verläuft.
Wir erreichten damals in Lösung in 24 h dasselbe, was wir in Gasphase
in 5 Tagen erreichten. Dazu bot die Lösungspolymerisation eine Reihe
von Vorteilen. Vor allem war zu erwarten, daß sich bei einem solchen
Verfahren die Reaktionswärme viel leichter abführen und durch inten-

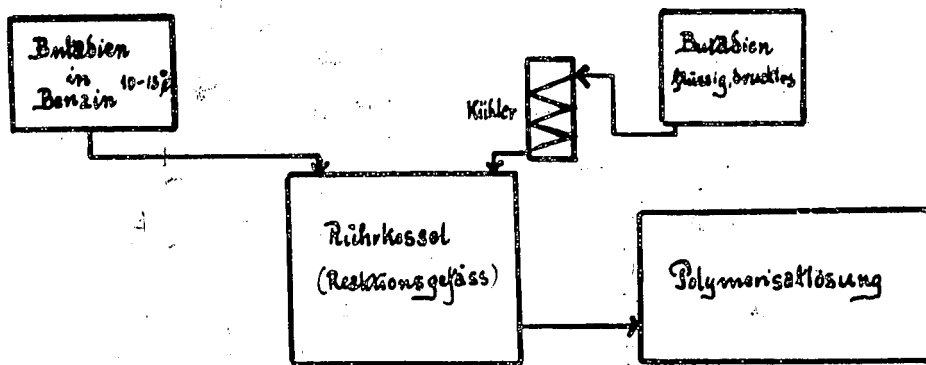
-/-

Beilage 2 .

Polymerisation von Butadien und Isopren mit Alkalimetall
in Benzinlösung (Dr. W. Hoeß, Dr. G. Stern, Frl. H. Lotz)



15 % Butadien in Benzin gelöst + K-metall als Paste (aktive K-menge < 1 %) bei 25-30° zur Reaktion anlaufen lassen, dann sogleich durch flüssiges Butadien abkühlen, auf einer Temperatur zwischen 0°C und 20°C halten, ergibt in wenig Stunden eine 20 - 30 % Polymerisationslösung. In 24 Std. wird der Rührkessel dreimal gefüllt und entleert.



Fabrikationsschema.

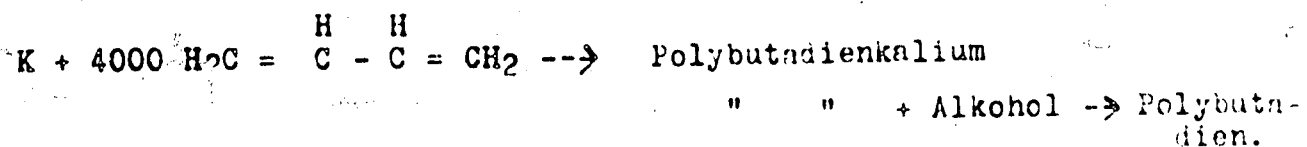
Herstellungskosten bei Tato-Anlage: Anlagekosten RM 75 000.-

Für 1 t Polybutadien als etwa 20-30 % Lösung in Benzin sind abgemessen von Benzin nötig:

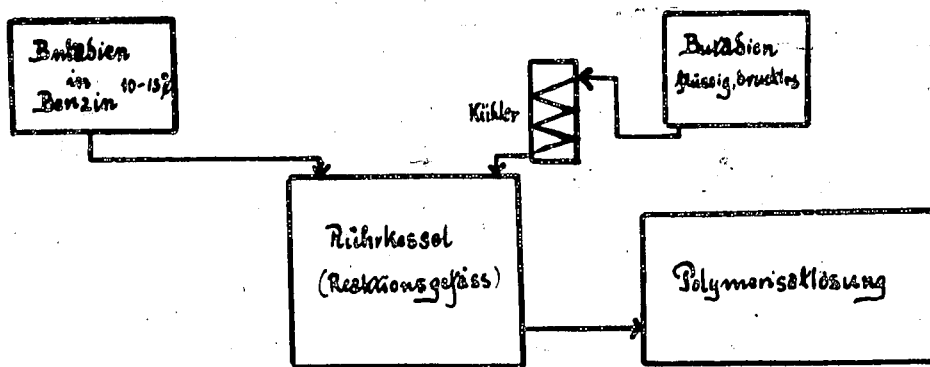
Rohstoffe: 1010 kg Butadien,
5,2 kg K-Paste (30 %),
2,5 kg NaOH (zur Feintrocknung).

Beilage 2 .

Polymerisation von Butadien und Isopren mit Alkalimetall
in Benzinlösung (Dr. W. Hoeß, Dr. G. Stern, Frl. H. Lotz)



15 % Butadien in Benzin gelöst + K-metall als Paste (aktive K-menge < 1 %) bei 25-30° zur Reaktion anlaufen lassen, dann sogleich durch flüssiges Butadien abkühlen, auf einer Temperatur zwischen 0°C und 20°C halten, ergibt in wenig Stunden eine 20 - 30 % Polymerisation. In 24 Std. wird der Rührkessel dreimal gefüllt und entleert.



Fabrikationsschema.

Herstellungskosten bei Tato-Anlage: Anlagekosten RM 75 000.-

Für 1 t Polybutadien als etwa 20-30 % Lösung in Benzin sind abgesehen von Benzin nötig:

Rohstoffe: 1010 kg Butadien,
5,2 kg K-Paste (30 %),
2,5 kg NaOH (zur Feintrocknung).

Energien: 360 KWh Niederspannung für Eismaschine, Rührer u. Pumpen, 96 cbm Kühlwasser.

Löhne : 3 Mann je Schicht RM 86,40 + 50 % Gehalt + 12 % Betriebsmaterial- und Laborkosten.
RM 86,40 + 43,20 + 10,37 = RM 140.-- .

Reparaturkosten: 8 % v. Anlagekapital + 13 % Amort. u. Zins + 1,8 % Feuerschutz u. Steuer Sa. 22,8 %
RM 46,84.

Spesen je 1 kg Tato-Anlage:

10 Tato-Anlage:
Anlagekosten RM 515 000
5 Mann je Schicht

Rohstoffe:	Butadien	257,72 Pfg.	Butadien	Isopren
	K-Paste	3,64 "	Pfg.	Pfg.
	NaOH	0,03 "	Rohstoffe :	261,39 156,50
Energien:	El. Energie	0,58 "	Energien :	0,68 0,68
	Kühlwasser	0,096 "	Löhne :	2,34 2,34
	Löhne	14.-- "	Rep. etc. :	3,23 3,23
	Rep. Am. St.	4,68 "		
		<hr/>		
		280,75		267,64 162,75
		=====	Oprena B	Oprena

sives Rühren im Reaktionsgefäß überall gleichmäßige Bedingungen einhalten lassen. Da nun Mittel und Arbeitskräfte es nicht gestatteten, beide Verfahren nebeneinander auszuführen, mußte ich mich dazu entschließen, die Gasphasepolymerisation zurückzustellen. Unsere Versuche haben nun ergeben, daß man in Lösung sehr gleichmäßige Polymerisate mit großem Durchsatz in einer sehr einfachen Apparatur und somit, wie die Zusammenstellung auf der vorhergehenden Seite zeigt, mit geringen Spesen erreichen kann.

Im Einzelnen ist über das Verfahren folgendes zu bemerken :

Man ist gewohnt, und ich folgte im Vorangegangenen diesem Gebrauche, diese Polymerisation als Katalyse zu bezeichnen. Unsere Versuche brachten mich zunächst als Arbeitshypothese, zur rein chemischen stöchiometrischen Auffassung. Am Kopf der vorigen Seite gab ich dies für ein Polybutadien vom Molekulargewicht 200 000 etwa, Ausdruck. Bei den bekannten Versuchen ist der tatsächliche Verbrauch an sogenanntem Katalysator stets größer, nie kleiner als es dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Es wird stets etwa 1/10000 vom entstandenen Polybutadien an Alkalimetall verbraucht, wenn man von dem durch Verunreinigungen bedingten Verbrauch absieht. Polymerisiert man in Gasphase, so bleibt die Reaktion bei giftfreiem Butadien im Höchstdfall beim 6000 X. stehen. Polymerisiert man in Lösung, so finden wir dann Produkte von gleichmäßigen Eigenschaften, also gleicher Molekülgröße, wenn man Sorge trug, daß nie mehr als einige zehntausendstel aktives Kalium vorhanden waren. Da die vorhandene Menge K-zerstörender Verunreinigungen stets größer sein wird, und zwar in jedem Falle in nie genau bestimmbar Maß, so gaben wir das Alkalimetall stets in Portionen von dieser Größenordnung zu und wählten die Zeitabstände so, daß der Reaktionseintritt zu erkennen war. (OZ 14258). Man kann das Polymerisat als ein Polybutadienkalium ansehen, das durch Alkohol zersetzt wird. Bei so geringen K-metallmengen ist Alkoholzusatz zur Zerstörung an sich nicht notwendig, wenn man sicher ist, daß die Alkalimetallmenge gleichmäßig verteilt ist. Vorsichtshalber wird man stets vor der Ausbringung zur Weiterverarbeitung etwas K-metall zerstörendes zusetzen, um etwaige der gleichmäßigen Verteilung entgangene K-metallreste sicher zu zerstören. Auch bei Emulsionspolymerisation liegt der O₂-verbrauch der Peroxyd-lösung in der Größenordnung von 1/10000 der entstandenen Bunsmenge und auf der gleichen Höhe, die für den Abbau wirksame Eisenoxydmenge. Man könnte hier von einem Bunaperoxyd sprechen und von dessen stöchiometrischem Umsatz mit Eisenoxyd. So betrachtet, kann man die Unsicherheit im Umsatz aller dieser Polymerisationsreaktionen dadurch kennzeichnen, daß die eine Reaktionskomponente selbst bei reinsten Ausgangsstoffen nur einen kleinen Bruchteil der stets vorhandenen Verunreinigungen darstellt, daß ein Teil dieser mit ihr sich umsetzen und sie zerstören kann und da uns meist kein analytisches Hilfsmittel zur Verfügung steht, die genaue Menge der schädlichen Verunreinigungen festzustellen. Nur an dem Eintreten oder Ausbleiben der Polymerisationsreaktionen selbst läßt sich An- oder Abwesenheit der schädlichen Verunreinigungen erkennen. Diese Überlegungen fanden wir für die Polybutadien und -isoprenherstellung bei den bisher üblichen Temperaturen über 25°C bestätigt. Wir erhielten Produkte gleichmäßiger Qualität dann immer bei portionsweisem Zusatz der kleinen Mengen. Bei diesem Vorgehen vergeht je nach der Menge schädlicher Verunreinigungen oft längere Zeit, bis diese durch die zugesetzte Menge Kaliummetall, als K-paste beseitigt sind. Wir fanden nun, daß man die benötigte Kaliummenge dann auf einmal zusetzen kann, wenn man die

sives Rühren im Reaktionsgefäß überall gleichmäßige Bedingungen einhalten lassen. Da nun Mittel und Arbeitskräfte es nicht gestattet, beide Verfahren nebeneinander auszuführen, mußte ich mich dazu entschließen, die Gasphasepolymerisation zurückzustellen. Unsere Versuche haben nun ergeben, daß man in Lösung sehr gleichmäßige Polymerisate mit großem Durchsatz in einer sehr einfachen Apparatur und somit, wie die Zusammenstellung auf der vorhergehenden Seite zeigt, mit geringen Spesen erreichen kann.

Im Einzelnen ist über das Verfahren folgendes zu bemerken :

Man ist gewohnt, und ich folgte im Vorangegangenen diesem Gebrauch, diese Polymerisation als Katalyse zu bezeichnen. Unsere Versuche brachten mich zunächst als Arbeitshypothese, zur rein chemischen stöchiometrischen Auffassung. Am Kopf der vorigen Seite gab ich dieser für eine Polybutadien vom Molekulargewicht 200 000 etwa, Ausdruck. Bei den bekannten Versuchen ist der tatsächliche Verbrauch an sogenannten Katalysator stets größer, nie kleiner als es dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Es wird stets etwa 1/10000 vom entstandenen Polybutadien an Alkalimetall verbraucht, wenn man von dem durch Verunreinigungen bedingten Verbrauch absieht. Polymerisiert man in Gasphase, so bleibt die Reaktion bei giftfreiem Butadien im Höchstdfall beim 6000 X. stehen. Polymerisiert man in Lösung, so fanden wir dann Produkte von gleichmäßigen Eigenschaften, also gleicher Molekülgröße, wenn man Sorge trug, daß nie mehr als einige zehntausendstel aktives Kalium vorhanden waren. Da die vorhandene Menge K-zerstörender Verunreinigungen stets größer sein wird, und zwar in jedem Falle in nie genau bestimmbar Maß, so gaben wir das Alkalimetall stets in Portionen von dieser Größenordnung zu und wählten die Zeitabstände so, daß der Reaktionseintritt zu erkennen war. (OZ 14258). Man kann das Polymerisat als ein Polybutadienkalium ansehen, das durch Alkohol zersetzt wird. Bei so geringen K-metallmengen ist Alkoholzusatz zur Zerstörung an sich nicht notwendig, wenn man sicher ist, daß die Alkalimetallmenge gleichmäßig verteilt ist. Vorsichtshalber wird man stets vor der Ausbringung zur Weiterverarbeitung etwas K-metall zerstörendes zusetzen, um etwaige der gleichmäßigen Verteilung entgangene K-metallreste sicher zu zerstören. Auch bei Emulsionspolymerisation liegt der O₂-verbrauch der Peroxyd-lösung in der Größenordnung von 1/10000 der entstandenen Bunsenmenge und auf der gleichen Höhe, die für den Abbau wirksame Eisenoxydmenge. Man könnte hier von einem Bunsenperoxyd sprechen und von dessen stöchiometrischem Umsatz mit Eisenoxyd. So betrachtet, kann man die Unsicherheit im Umsatz aller dieser Polymerisationsreaktionen dadurch kennzeichnen, daß die eine Reaktionskomponente selbst bei reinsten Ausgangsstoffen nur einen kleinen Bruchteil der stets vorhandenen Verunreinigungen darstellt, daß ein Teil dieser mit ihr sich umsetzen und sie zerstören kann und da uns meist kein analytisches Hilfsmittel zur Verfügung steht, die genaue Menge der schädlichen Verunreinigungen festzustellen. Nur an dem Eintreten oder Ausbleiben der Polymerisationsreaktionen selbst läßt sich An- oder Abwesenheit der schädlichen Verunreinigungen erkennen. Diese Überlegungen fanden wir für die Polybutadien und -isoprenherstellung bei den bisher üblichen Temperaturen über 25°C bestätigt. Wir erhielten Produkte gleichmäßiger Qualität dann immer bei portionsweisem Zusatz der kleinen Mengen. Bei diesem Vorgehen vergeht je nach der Menge schädlicher Verunreinigungen oft längere Zeit, bis diese durch die zugesetzte Menge Kaliummetall, als K-paste bereitigt sind. Wir fanden nun, daß man die benötigte Kaliummenge auch auf einmal zusetzen kann, wenn man die

-/-

sives Rühren im Reaktionsgefäß überall gleichmäßige Bedingungen einhalten lassen. Da nun Mittel und Arbeitskräfte es nicht gestatteten, beide Verfahren nebeneinander auszuführen, mußte ich mich dazu entschließen, die Gasphasepolymerisation zurückzustellen. Unsere Versuche haben nun ergeben, daß man in Lösung sehr gleichmäßige Polymerisate mit großem Durchsatz in einer sehr einfachen Apparatur und somit, wie die Zusammenstellung auf der vorhergehenden Seite zeigt, mit geringen Spesen erreichen kann. Im Einzelnen ist über das Verfahren folgendes zu bemerken:

Man ist gewohnt, und ich folgte im Vorangegangenen diesem Gebrauch, diese Polymerisation als Katalyse zu bezeichnen. Unsere Versuche brachten mich zunächst als Arbeitshypothese, zur rein chemischen stöchiometrischen Auffassung. Am Kopf der vorigen Seite gab ich dies für eine Polybutadien vom Molekulargewicht 200 000 etwa, Ausdruck. Bei den bekannten Versuchen ist der tatsächliche Verbrauch an sogenannten Katalysator stets größer, nie kleiner als es dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Es wird stets etwa $1/10000$ vom entstandenen Polybutadien an Alkalimetall verbraucht, wenn man von dem durch Verunreinigungen bedingten Verbrauch absieht. Polymerisiert man in Gasphase, so bleibt die Reaktion bei giftfreiem Butadien im Höchsthöchstfall beim 6000 X. stehen. Polymerisiert man in Lösung, so finden wir dann Produkte von gleichmäßigen Eigenschaften, also gleicher Molekülgröße, wenn man Sorge trug, daß nie mehr als einige zehntausendstel aktives Kalium vorhanden waren. Da die vorhandene Menge K-zerstörender Verunreinigungen stets größer sein wird, und zwar in jedem Falle in nie genau bestimmbar Maß, so gaben wir das Alkalimetall stets in Portionen von dieser Größenordnung zu und wählten die Zeitabstände so, daß der Reaktionseintritt zu erkennen war. (OZ 14258). Man kann das Polymerisat als ein Polybutadienkalium ansehen, das durch Alkohol zersetzt wird. Bei so geringen K-metallmengen ist Alkoholzusatz zur Zerstörung an sich nicht notwendig, wenn man sicher ist, daß die Alkalimetallmenge gleichmäßig verteilt ist. Vorsichtshalber wird man stets vor der Ausbringung zur Weiterverarbeitung etwas K-metall zerstörendes zusetzen, um etwaige der gleichmäßigen Verteilung entgangene K-metallreste sicher zu zerstören. Auch bei Emulsionspolymerisation liegt der O_2 -verbrauch der Peroxyd-lösung in der Größenordnung von $1/10000$ der entstandenen Bunsmenge und auf der gleichen Höhe, die für den Abbau wirksame Eisenoxymenge. Man könnte hier von einem Bunaperoxyd sprechen und von dessen stöchiometrischem Umsatz mit Eisenoxyd. So betrachtet, kann man die Unsicherheit im Umsatz aller dieser Polymerisationsreaktionen dadurch kennzeichnen, daß die eine Reaktionskomponente selbst bei reinsten Ausgangsstoffen nur einen kleinen Bruchteil der stets vorhandenen Verunreinigungen darstellt, daß ein Teil dieser mit ihr sich umsetzen und sie zerstören kann und da uns meist kein analytisches Hilfsmittel zur Verfügung steht, die genaue Menge der schädlichen Verunreinigungen festzustellen. Nur an dem Eintreten oder Ausbleiben der Polymerisationsreaktionen selbst läßt sich An- oder Abwesenheit der schädlichen Verunreinigungen erkennen. Diese Überlegungen fanden wir für die Polybutadien und -isoprenherstellung bei den bisher üblichen Temperaturen über $25^{\circ}C$ bestätigt. Wir erhielten Produkte gleichmäßiger Qualität dann immer bei portionsweisem Zusatz der kleinen Mengen. Bei diesem Vorgehen vergeht je nach der Menge schädlicher Verunreinigungen oft längere Zeit, bis diese durch die zugesetzte Menge Kaliummetall, als K-paste beseitigt sind. Wir fanden nun, daß man die benötigte Kaliummenge dann auf einmal zusetzen kann, wenn man die

-/-

Reaktionslösung, sobald sich bei etwa 25° eine Temperatursteigerung bemerkbar macht, rasch auf unter 20° abkühlt. Die Reaktion verläuft bei diesen zwischen 0° u. 20° C liegenden Temperaturen ebenso rasch, wie bei den höheren - in der Hauptsache in etwa 2-Stunden. Diese bei niedriger Temperatur entstandenen Produkte zeigen noch bessere Werte, wie die nach dem vorbeschriebenen Verfahren erhaltenen und sind ebenso gleichmäßig. Hierbei fällt die geringe Abhängigkeit der eigentlichen Polymerisationsreaktion von der Temperatur besonders auf; während die Anlaufreaktion, bei der sich nach der Auffassung Zieglers möglicherweise ein K-Butadien oder nach anderer Meinung aus einem Elektron des Kaliums ein aktives Butadien als Reaktionskeim bildet, in üblicher Weise temperaturabhängig ist. Die Anlaufreaktion folgt den kinetischen Gesetzen der Reaktionen in verdünnten Lösungen, während die Polymerisation Folge eines durch den Reaktionskeim ausgelösten Energiestoßes auf einen schon dichter gepackten, möglicherweise als Aggregate schon vorgebildeten Molekülverband ist. Je niedriger die Temperatur, umso enger sind die Moleküle benachbart um so günstiger für die Polymerisation, um so ungünstiger aber für die Anlaufreaktion zur Reaktionskeimbildung.

Bei der Polybutadienherstellung bietet sich das Butadien, das durch die Reaktionswärme verdampft oder frisch zugeführt wird als Kühlmittel an, bei der Polyisoprenherstellung ist es zweckmäßig ein niedrig siedendes Lösungsmittel, z.B. Butan und einen Zusatz von Butan zu verwenden. Da letzteres uns nicht zugänglich war, benutzten wir an dessen Stelle das für diese Reaktion entgegen weitverbreiteter Auffassung gänzlich indifferente Isobutylen.

An die Reaktionsteilnehmer sind nach unseren Erfahrungen folgende Anforderungen zu stellen:

Lösungsmittel:

Es kann jeder gesättigte oder ungesättigte KW verwendet werden, der nicht mit Alkalimetall reagiert, gleichgültig welchen Siedepunkt er hat. Er muß frei von alkalimetallzerstörenden Verunreinigungen sein. Seine Auswahl kann dem Verwendungszweck angepaßt werden. Leicht siedende für den Herstellungsprozeß nötige kann man zum Schluß durch höhersiedende ersetzen. Da die Art des Lösungsmittels vom Verwendungszweck bestimmt wird oder es wieder vollständig in den Herstellungsprozeß zurückkehrt, wurde davon abgesehen es in die Unkostenberechnung einzusetzen.

Butadien (Isopren): Es muß frei sein von alkalimetallschädlichen Stoffen, z.B. Aminen, die aus dem Kontakt herkommen können und frei von Dimeren, die beim Lagern unter Druck entstehen. Isopren neigt bei Luftzutritt zur Formaldehydbildung. Alle diese Verunreinigungen sind bei der Herstellung leicht zu beseitigen und wenn das Butadien von der Fabrikation frisch gasförmig oder flüssig durch Leitung bezogen wird, dann ist nur eine letzte Nachtrocknung des flüssigen Butadiens mit festem NaOH nötig. Soll Butadien gelagert werden, so ist es drucklos zu lagern, dann kann es noch nach Monaten ohne weitere Reinigung verwendet werden. Bei Bezug in Transportgefäßen ist stets eine stärkere Nachtrocknung nötig.

K-metall: Es wird als Paste, 30 % angewandt, wie sie vom Kautschukwarentrieb Lu hergestellt wird.

Handwritten signature

18.10

I. G. Ludwigshafen

Von Stickstoff-Abteilung
Dr. Hirschbeck Sp. 733

an A. Dr. N. Müller - Cincinnati

Tag 13.11.53. Uhr Min.

Rückseite ebenfalls verwendbar.

3570-500-398

I. G. Ludwigshafen

Von Abteilung

an Stickstoff-Abteilung

Tag

Uhr

Min.

I. G. Ludwigshafen

Von Abteilung

an Stickstoff-Abteilung

Tag

Uhr

Min.

I. G. Ludwigshafen

Von Abteilung

an Stickstoff-Abteilung

Tag

Uhr

Min.

STICKSTOFF-ABTEILUNG
Kohlenwasserstoff-Versuche Op.198/339

(Bericht Nr. 136)

Die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Versuche Op. 198/339

in den Jahren 1939 - 1943.

Ein Beitrag zur Fabrikgeschichte.

Die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Versuche
Op. 198/339 in den Jahren 1939 - 1943.
=====

Ein Beitrag zur Fabrikgeschichte.

Die Kohlenwasserstoff-Versuche Op 198/339 sind ein Versuchsbetrieb der Stickstoff-Abteilung Oppau (Versuche Dr.Fr.Winkler) mit der Aufgabe aus nachfolgenden Arbeitsgebieten Verfahren bis zum technischen Einsatz zu entwickeln.

1. Thermische u.katalytische Spaltung gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe.
2. Anreicherung u. Abtrennung von Olefinen aus Gasgemischen (Spaltgasen), vor allem mittels Kupferlauge.
3. CO-Abtrennung aus Gasgemischen mittels Kupferlauge.
4. Selektive Acetylenhydrierung zu Äthylen.
5. Gasentschwefelung (vor allem COS-Entfernung) aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen.
6. Gasreinigung, insbesondere Feinstreinigung von Kohlenwasserstoffgasen.
7. Herstellung von Benzin- und Benzol-Kohlenwasserstoffen aus gasförmigen paraffinischen u/od. olefinischen Kohlenwasserstoffen durch thermische u/od. katalytische Polymerisation, Kondensation Alkylierung usw.
8. Herstellung von Kohlenwasserstoffölen (Schmieröle, Elektroöle) und von festen Stoffen (Harze, Faktis-Ersatz) aus Olefinen.
9. Butadienherstellung aus Kohlenwasserstoffen.

A. Die Entwicklung bis zum Jahre 1939.
=====

Dieser Teil der Betriebsgeschichte ist in der Herrn Dr.Fr.Winkler zu seinem 25-jährigen Dienstjubiläum gewidmeten Festschrift in großen Zügen niedergelegt.

Das Schwergewicht der Arbeit dieser Jahre lag auf der Herstellung von Olefinen aus Paraffinen und anschließender thermischer Polymerisation der Olefine zu Benzin. Die hierbei zu überwindenden Schwierigkeiten, vor allem bezüglich geeigneter Apparate-Baustoffe, sind in obengenannter Festschrift bereits geschildert worden. Während die Polymerbenzinverfahren bis zum Jahre 1937 nur mit den beiden Umsetzungsstufen Krackung und Polymerisation entwickelt worden sind, kam ab 1937 durch Entwicklung der Olefinabtrennung mittels Kupferlaugewäsche die Ausarbeitung verschiedener kombinierter Verfahren hinzu, die in der Verarbeitung von Äthan, Propan, Butan, Hydrierwerkgasolen und "Fischer"-Gasolen in Dauerversuchen erprobt und anschließend von der A.W.P. Merseburg kalkuliert wurden.

Gleichzeitig wurden - soweit die Unterlagen zugänglich waren - die im Rahmen der Standard- und Polyco-Verträge bekannt gewordenen amerikanischen Verfahren geprüft und teilweise nachgearbeitet (therm. Alkylierung, Neohexan).

Die Arbeiten kamen ungefähr bei Kriegsbeginn zum Abschluß, da die Entwicklung auf dem Gebiete der leichten Kohlenwasserstoffe und der erhöhte Bedarf an hochklopfesten Spezialtreibstoffen die Entscheidung auf dem Polymerbenzingegebiet zunächst zugunsten der katalytischen Polymerisation fällte, die bei der vorhandenen Arbeitsfülle in Op 198/339 leider nicht mit-bearbeitet werden konnte. Die thermischen Polybi-Verfahren wurden jedoch soweit ausgearbeitet und niedergelegt, daß im Bedarfsfalle jederzeit darauf zurückgegriffen werden kann. Neben den praktischen Arbeiten wurden laufend alle Veröffentlichungen der I.G. und anderen Stellen gesammelt (s.u. "Literaturarbeiten"), und mit deren Herausgabe in Berichten begonnen.

Nachdem die Verfahren im kleintechnischen Maßstabe erprobt waren, galt es die großtechnische Ausführungsform der Reaktionsräume zu entwickeln. Für die thermischen Umsetzungen waren hierzu vor allem temperatur- und druckbeständige Materialien notwendig, die außerdem nicht in unerwünschter Weise (Förderung der Kohlenstoffabscheidung) katalytisch wirken durften. Die Arbeiten führten zur Einführung der FF30- bzw. FF25-Stähle, die später an anderen Stellen auch für andere Verfahren (katalyt. Dehydrierung) in Großanlagen angewandt worden sind.

Im Jahre 1937 wurde in Leuna (organische Abteilung) ein Versuchsofen errichtet für Athanspaltversuche in halbertechnischen Durchsätzen (ca. 20 m³/h). Aus diesen Versuchen entwickelte sich der als "Häuber-Ofen" bezeichnete "Schlangenofen", der zunächst in Oppau ab März 1939 mit Propangas (10 m³/h) erprobt wurde, anschließend in Leuna (Dr. Giesen) für den Durchsatz von 400-450 m³/h erstellt wurde.

Der Schlangenofen enthält Rohrschlangen aus Chromstahl mit mehr als 20 % Cr, in welchen die Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Der Durchmesser der Schlangen - windungen beträgt wenigstens das 20-fache des Rohrdurchmessers.

Diese Ausführungsform wurde zum Patent angemeldet (O. Z. 11 150, DRP 738 764, Dr. Häuber-Dr. Hirschbeck).

B. Die Geschichte der Kohlenwasserstoff-Versuche 1939-1943.

I. Verfahrensmässige Entwicklungsarbeiten.

Seit Kriegsbeginn stand die Herstellung von reinen und konzentrierten Olefinen oder Olefingemischen aus gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen im Vordergrund des Interesses. Bevor jedoch an den großtechnischen Einsatz der in den Kohlenwasserstoffversuchen Op 198/339 entwickelten, kurz "Häuber-Verfahren" genannten Arbeitsweisen gedacht werden konnte, waren noch eine Reihe von Problemen zu lösen, worin die Hauptarbeitsrichtung in den letzten Jahren lag.

Gleichzeitig wurden - soweit die Unterlagen zugänglich waren - die im Rahmen der Standard- und Polycoc-Verträge bekannt gewordenen amerikanischen Verfahren geprüft und teilweise nachgearbeitet (therm. Alkylierung, Neohexan).

Die Arbeiten kamen ungefähr bei Kriegsbeginn zum Abschluß, da die Entwicklung auf dem Gebiete der leichten Kohlenwasserstoffe und der erhöhte Bedarf an hochklopfesten Spezialtreibstoffen die Entscheidung auf dem Polymerbenzingegebiet zunächst zugunsten der katalytischen Polymerisation fällte, die bei der vorhandenen Arbeitsfülle in Op 198/339 leider nicht mit-bearbeitet werden konnte. Die thermischen Polybi-Verfahren wurden jedoch soweit ausgearbeitet und niedergelegt, daß im Bedarfsfalle jederzeit darauf zurückgegriffen werden kann. Neben den praktischen Arbeiten wurden laufend alle Veröffentlichungen der I.G. und anderen Stellen gesammelt (s.u. "Literaturarbeiten"), und mit deren Herausgabe in Berichten begonnen.

Nachdem die Verfahren im kleintechnischen Maßstabe erprobt waren, galt es die großtechnische Ausführungsform der Reaktionsräume zu entwickeln. Für die thermischen Umsetzungen waren hierzu vor allem temperatur- und druckbeständige Materialien notwendig, die außerdem nicht in unerwünschter Weise (Förderung der Kohlenstoffabscheidung) katalytisch wirken durften. Die Arbeiten führten zur Einführung der FF30- bzw. FF25-Stähle, die später an anderen Stellen auch für andere Verfahren (katalyt. Dehydrierung) in Großanlagen angewandt worden sind.

Im Jahre 1937 wurde in Leuna (organische Abteilung) ein Versuchsofen errichtet für Athanspaltversuche in halbertechnischen Durchsätzen (ca. 20 m³/h). Aus diesen Versuchen entwickelte sich der als "Häuber-Ofen" bezeichnete "Schlangenofen", der zunächst in Oppau ab März 1939 mit Propangas (10 m³/h) erprobt wurde, anschließend in Leuna (Dr. Giesen) für den Durchsatz von 400-450 m³/h erstellt wurde.

Der Schlangenofen enthält Rohrschlangen aus Chromstahl mit mehr als 20 % Cr, in welchen die Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Der Durchmesser der Schlangen - windungen beträgt wenigstens das 20-fache des Rohrdurchmessers.

Diese Ausführungsform wurde zum Patent angemeldet (O.Z. 11 150, DRP 738 764, Dr. Häuber-Dr. Hirschbeck).

B. Die Geschichte der Kohlenwasserstoff-Versuche 1939-1943.

I. Verfahrensmässige Entwicklungsarbeiten.

Seit Kriegsbeginn stand die Herstellung von reinen und konzentrierten Olefinen oder Olefingemischen aus gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffen im Vordergrund des Interesses. Bevor jedoch an den großtechnischen Einsatz der in den Kohlenwasserstoffversuchen Op 198/339 entwickelten, kurz "Häuber-Verfahren" genannten Arbeitsweisen gedacht werden konnte, waren noch eine Reihe von Problemen zu lösen, worin die Hauptarbeitsrichtung in den letzten Jahren lag.

Kurze Beschreibung des Häuber-Verfahrens.

Gasförmige Methanhomologe, welche bis zu 20 % Olefine enthalten können, werden in Rohrschlangen aus nickelfreiem Chromstahl mit einem Cr-Gehalt von mehr als 20 % (FF30- oder FF25-Stahl) bei 800-950°C thermisch gespalten. Die Anwesenheit von Wasserstoff oder Methan beeinträchtigt die Spaltung an sich nicht. Sofern im Ausgangsmaterial kein Kohlenoxyd enthalten ist und auch keine sauerstoffhaltige Bestandteile dem Ofeneingangsgas zugeführt werden, erhält man ein CO-freies Spaltgas.

Das die Spaltschlangen verlassende Gasgemisch enthält neben dem nichtumgesetzten Ausgangsmaterial die gebildeten Olefine, Wasserstoff, Methan und Spuren von Acetylen; letztere werden in einer nachgeschalteten Hydrierungsanlage mit Nickelchromoxyd als Katalysator quantitativ aus dem Spaltgas entfernt.

Das acetylenfreie Spaltgas wird auf ca. 20 atü komprimiert, durch Aktivkohlebehandlung von den geringen Mengen der bei der Spaltung gebildeten höheren Kohlenwasserstoffen - hauptsächlich Benzol - befreit und mit Cupronitrat-Äthanolamin-Lauge gewaschen. Hierbei werden die Olefine von der Lauge aufgenommen und hieraus durch Erwärmen und Vakuumbehandlung wieder abgeschieden ("Olefinas"). Aus dem von der Kupferlösung nicht aufgenommenen Gase werden durch eine Ölwäsche die Methanhomologen abgetrennt und der Spaltschlange wieder zugeführt. Das verbleibende "Restgas" besteht praktisch nur mehr aus Wasserstoff und Methan.

Das "Olefinas" (enthaltend ca. 97-99 % Olefine, Rest: Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoff) wird mit verd. H_2SO_4 und NaOH nachgewaschen und seiner Verwendung zugeführt.

Enthält das Ausgangsmaterial CO, so kann dieses durch eine nachgeschaltete "Nickellauge-Wäsche" aus dem Olefinas entfernt werden.

1. Spaltversuche in Oppau.

Der in Op 339 erstmals erbaute "Schlangenofen" erwies sich bereits nach seinen ersten Laufperioden grundsätzlich als richtig. Die Versuche wurden hier vor allem mit Propan und für kürzere Zeit mit Butan mit Durchsätzen bis zu 10 m³/h gefahren, welches kesselwagenweise von Leuna bezogen wurde. Die Versuche mit Äthan waren zunächst nur in dem für weit höhere Durchsätze ausgelegten Häuber-Ofen in Leuna durchführbar. Erst nach Inbetriebnahme der Saargaserlegung Op 451 stand ab Oktober 1941 Äthan zur Verfügung. Da während der Anfahrzeit der Saargaserlegung mitunter das Äthan größere Mengen an Äthylen und höheren Kohlenwasserstoffen enthielt, konnte die Betriebssicherheit des Häuber-Ofens bei starken und plötzlichen Schwankungen in der Gaszusammensetzung eingehend erwiesen werden. In monatelangen störungsfreien Versuchsperioden wurden die für die Planung von Großanlagen erforderlichen Unterlagen gesammelt und ausgewertet.

2. Spaltversuche in Leuna.

Der bereits erwähnte Spaltofen in Leuna (Me 924 x) wurde von Novbr. 1939 bis Mai 1943 mit Äthangas gefahren und anschließend zur Erstellung von mehreren Produktionsöfen abgebrochen. In dieser Zeit wurden einige Spaltschlangen mit verschiedenen Rohrdurchmessern und Längen und aus verschiedenen Materialien mit Durchsätzen von 200-

450 m³/h in Versuchsperioden bis zu nahezu 2000 Stunden erprobt. Hierbei wurden die für die späteren Kalkulationen, Vergleiche mit anderen Verfahren und die für die Projektierungen erforderlichen Unterlagen gesammelt. Die Versuche ergaben ferner, daß FF30 dem FF30-Supra-Material vorzuziehen ist und daß anstelle von FF30 (= 30 % Cr) auch FF25 (= 25 % Cr) verwendet werden kann.

Ab Dezember 1942 wurde der Spaltofen vom Äthan-Verarbeitungsbetrieb Leuna gefahren.

3. Acetylenhydrierung Leuna.

Das in Op 198/339 entwickelte Verfahren zur Entfernung geringer Mengen von Acetylen aus Spaltgasen ohne Olefinverluste (DRP. 612 205, Dr.Häuber-Dr.Linckh) wurde in Leuna ebenfalls mit den Spaltversuchen erprobt.

Nachdem im Jahre 1938 bereits gezeigt wurde, daß dieses Verfahren auch auf CO-haltige Spaltgase angewandt werden kann, wurde 1939 eine die gesamte Spaltgasproduktion aufnehmende Anlage errichtet, welche am 18.9.1939 in Betrieb genommen wurde und seither ihre Soll-Leistung weit übertroffen hat.

Beim Anfahren dieser Anlage wurde festgestellt, daß außer Acetylen auch Sauerstoff selektiv aus dem Gas entfernt wird. Durch weitere Versuche in Op 198/339 wurde diese Beobachtung verallgemeinert und führte zum "Verfahren zur Entfernung geringer Mengen Sauerstoff aus Wasserstoff- und Olefine enthaltenden Gasgemischen" (DRP 729 960, Dr.Häuber-Dr.Hirschbeck).

4. Olefinabtrennung durch Kupferlauge.

Für die Olefinabtrennung mittels Kupferlauge wurde zunächst die Betriebslauge der Wasserstoffreinigung (ab 1936; Laborversuche Dr.Hirschbeck) angewandt. Im Dezember 1942 begannen Dr.Häuber-Dr.Hagen mit den Laborversuchen zur Entwicklung einer neuen Kupferlauge auf Äthanolaminbasis, welche bereits bei geringem Arbeitsdruck eine höhere Aufnahmefähigkeit für Olefine zeigte als die bisherige Lauge. Im Frühjahr 1940 wurde mit der betrieblichen Erprobung der Lauge begonnen und anschließend ihre Herstellung in größeren Ansätzen (300 Ltr.) und die Regeneration der Altlauge ausgearbeitet.

Die neue Lauge hat sich inzwischen in zahlreichen Dauerversuchen mit Äthan-spaltgas und Propanspaltgas bestens bewährt. Sie wurde 1941 auch angewandt zur Abtrennung von Äthylen aus den Gasgemischen der Acetylenhydrierung mit einem Äthylengehalt von über 60 % und ferner zur CO-Entfernung bzw. Abtrennung aus CO-reichen Gasen; letztere Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen (O.Z.12833, Dr.Häuber-Dr.Hagen: DRP 732 693).

1941-1942 wurde in längeren Versuchsperioden die Äthanolamin-kupronitratlauge auch in der "Häuber-Anlage Leuna" gefahren, wobei die Oppauer Resultate bestätigt werden konnten.

5. Kohlenoxydentfernung aus Äthylen mittels Nickellauge-Wäsche.

Versuche zur Entwicklung einer selektiv und sehr leicht CO quantitativ absorbierenden Nickel (I) Salzlösung wurden im April 1942 von Dr.Häuber und Dr.Hagen begonnen. Es gelang die Lauge so weit zu stabilisieren, daß sie technisch eingesetzt werden kann.

Im Juni 1942 wurde die Lauge erstmalig im Versuchsbetrieb angewandt. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen (Regeneration, Materialfragen).

6. Kohlenoxysulfid-Entfernung aus Kohlenwasserstoffgasen.

Da das für die Äthanspaltanlage Heydebreck zu verarbeitende Ausgangsmaterial (Äthangas Blechhammer und C₂-Fraktion der Ferngaszerlegung) Kohlenoxysulfid enthalten kann, ergab sich zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen und Verschlechterung der Äthylensqualität die Notwendigkeit ein Verfahren zur COS-Entfernung auszuarbeiten. Diese z.Zt. im wesentlichen abgeschlossenen Entwicklungsarbeiten, die von Dr. Häuber gemeinsam mit Dr. Winter und später mit Dr. Racky ausgeführt wurden, führten zum Einsatz von Oxyalkylaminlösungen.

7. SS-Öl-Versuche.

Da das in den "Häuber-Anlagen" anfallende Äthylens während des Krieges auf SS-Öl verarbeitet werden soll und an die Reinheit des Äthylens für diesen Zweck extrem hohe Anforderungen gestellt werden, mußte die Verwendbarkeit des Häuber-Äthylens für diesen Zweck erwiesen werden. Die ersten Versuche hierzu wurden vor Jahren von Dr. Zorn in Oppau ausgeführt. Im Jahre 1941 konnte in Leuna die Brauchbarkeit dieses Äthylens in einer Reihe von Versuchen grundsätzlich gezeigt werden. Diese Versuche wurden im Frühjahr 1942 von Dr. Häuber zusammen mit Dr. Hirschbeck mit dem Äthylens der Häuber-Anlage Op 339 begonnen und unter Ausdehnung auf das "Saargas Äthylens" von Dr. Häuber weitergeführt. In einer Reihe von Versuchen, die noch nicht abgeschlossen sind, wurden nicht nur die geforderten Ölqualitäten erreicht, sondern zugleich weitere wertvolle Erkenntnisse für die großtechnische Durchführung der SS-Öl-Herstellung gesammelt.

8. Zusammenarbeit mit anderen Betrieben.

a) Äthylensabgabe:

Das in der Versuchsanlage Op 339 anfallende Äthylens wird - soweit nicht zu weiteren Versuchen benötigt - an die Oppanol-fabrikation Op 369 abgegeben.

b) Katalytische Butan- und Propandehydrierung:

Bei der steigenden Bedeutung der C₄-Kohlenwasserstoffe lag es nahe, die Verwendbarkeit der Äthanolamin-Cupronitratlauge auch zur Butylenabtrennung festzustellen. Zu diesem Zweck wurde von Dr. Conrad (Ammonlab.) in Op 339 ein Versuchsofen zur katalyt. Dehydrierung nach dem von ihm entwickelten Schleus-Verfahren aufgestellt. Da diese Versuche jedoch die erwarteten Ergebnisse nicht erbrachten, wurde von Dr. Häuber eine für halbtechnische Arbeiten geeignete Ofeneinheit für den Durchsatz von 40-50 m³/h Propan umgebaut, die - auf den Laboratoriumsarbeiten von Dr. Conrad fußend - das Arbeiten mit ruhendem Kontakt ermöglicht. Dieser Ofen ist seit Frühjahr 1942 in störungsfreiem Betrieb.

Mit dem bei diesen Arbeiten anfallenden Propan-Propylen-Wasserstoff-Gemisch hat dann Dr. Häuber in der in Op 339 stehenden kleintechnischen Versuchsanlage die Brauchbarkeit der Kupferlauge-Wäsche für die Gewinnung von konz. Propylen aus einem Propan-Propylen-Wasserstoffgemisch erwiesen.

Die Erstellung einer Produktionsanlage in Heydebreck wird z.Zt. projektiert.

c) Oxierungsversuche Dr. Nienburg.

Die von Dr. Nienburg bearbeitete Herstellung von Alkoholen aus Olefinen und Kohlenoxyd soll mit dem in Op 339 anfallenden Äthylen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird z. Zt. eine kleintechnische Versuchsanlage errichtet.

II. Errichtung von Produktionsanlagen (Neuanlagen).

Nachdem die großtechnische Einsatzfähigkeit des Häuber-Verfahrens durch Dauerversuche erprobt war, die ausbeute- und spesenmäßigen Vorteile gegenüber anderen Verfahren festgestellt worden sind und die Verwendbarkeit des erzeugten Äthylens für die SS-Öl-Herstellung gezeigt werden konnte, wurde im Juli 1941 von den Werksleitungen Oppau und Leuna beschlossen, dieses Verfahren für die Äthylenherstellung der in Heydebreck, Moosbierbaum, Oppau und Leuna (SS-Öl-Erweiterung) zu errichtenden SS-Öl-Anlagen einzusetzen. Unter der für die verfahrensmäßige Ausarbeitung verantwortlichen Leitung von Dr. Häuber und ingenieurmäßig verantwortlichen Leitung von Ob. Ing. Waellnitz, waren mit diesen Arbeiten besonders beschäftigt Dr. Hirschbeck und Dipl. Ing. Soldan seitens des Betriebes und Dipl. Ing. Albert seitens des Konstruktionsbüros.

1) Anlage Heydebreck.

Diese Anlage umfaßt die oben bereits beschriebenen Verfahrensstufen des Häuber-Verfahrens (Gasentschwefelung, thermische Spaltung, Kupferlauge-Wäsche) und ist zunächst ausgelegt für 38 000 jato Blechhammer-Äthan. Der Produktionsbeginn der aus 8 Spaltöfen bestehenden Anlage wird voraussichtlich im Frühjahr 1944 erfolgen.

Die als Ausbau II vorgesehene Verarbeitung der C₂-Fraktion der Ferngaszerlegung wird wahrscheinlich ungefähr zu dem gleichen Zeitpunkt betriebsbereit sein.

2) Anlage Moosbierbaum.

Hier wird lediglich die Spaltung nach Häuber (Ausbau I = 1 Spaltofen) durchgeführt. Äthylenabtrennung erfolgt in der dort erforderlichen Gaszerlegungsanlage nach Linde.

3) Anlage Oppau.

In Oppau wird zunächst eine Feinreinigungsanlage für das aus der Saargaszerlegung anfallende Äthylen gebaut unter Berücksichtigung der aus den oben beschriebenen SS-Öl-Versuchen gewonnenen Ergebnissen. Anfahrtermin: Januar 1944.

Außerdem wird z. Zt. eine Spaltenanlage für das in der DHD-Anlage anfallende Äthan (bis zu 400 m³/h = 1 Spaltofen) entworfen.

4) Anlage Leuna.

Im Rahmen des Ausbaues der dortigen SS-Öl-Anlage werden 4 Spaltöfen aufgestellt, die bereits im Herbst ds. Jrs. in Betrieb kommen sollen. Die Weiterverarbeitung des Spaltgases erfolgt gemeinsam mit dem Spaltgas der bisherigen Anlage.

III. Veröffentlichungen der Kohlenwasserstoff-Versuche
Op 198/339 1939 - 1943.

1. Die wichtigsten Aktennotizen (A) und Berichte (B)
über die Entwicklungsarbeiten.

Nr.:	Datum:	Verfasser:	Titel:
A 34	14. 2.39	Dr.Häuber	Vorausschätzungen über die Polybi-Verfahren für die I.G. von P.C.Keith jr. vom 22.11.38.
A 39	10. 7.39	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Herstellung gasförmiger Olefine durch therm Spaltung von Propan. Ergebnisse der im "Schlangenofen" Dr.Häuber durchgeführten Versuche mit Propangas "Leuna".
A 43	25. 8.39	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck Dr.Weinhart	Kalkulationsunterlagen für die Herstellung von Polybi aus n-Butan nach den in Op 198/339 entwickelten Verfahren (therm. Polym. Dr.Häuber).
A 46	3.11.39	Dr.Häuber Dr.Hagen	Dehydrierung von n-Butan.
A 48	4. 1.40	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Herstellung gasförmiger Olefine durch therm Spaltung von n-Butangas im Schlangenofen nach Dr.Häuber.
A 49	8. 1.40	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Entfernung geringer Sauerstoffmengen aus Gasgemischen.
A 50	8. 1.40	Dr.Häuber	Äthylen aus Äthan durch therm. Spaltung nach Dr.Häuber. Großversuch Me 924 x.
A 57	19. 6.40	Dr.Hirschbeck	
A 69	19. 5.41		
A 74	4.12.41		
A 51	6. 2.40	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Kalkulationsunterlagen für die Herstellung von Polybi aus Propan nach dem in Op 198/339 entwickelten Verfahren (therm. Polym. Dr.Häuber).
A 62	4.10.40	Dr.Häuber Dr.Weinhart	Kostenvorausschätzung zur Herstellung von Olefinen aus Propan nach dem Häuber-Verfahren.
A 63	28.10.40	Dr.Häuber Dr.Weinhart	Kostenvorausschätzung zur Herstellung von Äthylen aus Äthan durch therm. Spaltung und Kupferlauge-Wäsche (Häuber-Verfahren).
A 65	5. 3.41	Dr.Häuber Dr.Hagen	Verwendung einer Äthanolaminocupronitrat-lauge für die Absorption von Kohlenoxyd.

Nr.:	Datum:	Verfasser:	T i t e l :
A 71 A 75	30. 8.41 20.12.41	Dr.Häuber Dr.Hagen	Abtrennung von Kohlenoxyd aus Wassergas mit Äthanolamincupronitratlösung als Waschflüssigkeit.
A 84	14. 4.42	Dr.Häuber	Kostenvorausschätzung für die Herstellung von Reinäthylen in Heydebreck.
A 88	29. 5.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Äthylenherstellung aus Saargas-Äthan durch therm.Spaltung und Äthylenabtrennung mittels Kupferlauge (Häuber-Verfahren).
B 90	27. 7.42	Dr.Häuber Dr.Hagen	Olefinabsorption mittels Cuprosalzlösungen. I. Mitteilung.
A 91	6. 7.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Kostenvorausschätzung für die Herstellung eines Äthylen-Propylengemisches aus Propan nach dem Häuber-Verfahren.
A 95	25. 8.42	Dr.Häuber D.I. Soldan	CO-Waschanlage-Vorausschätzung für Waldenburg (Schles.).
A 100	22.10.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	SS-Öl-Versuche aus Häuber-Äthylen in Op 198/339. 1.Mitteilung.
A 107	14.12.42	Dr.Häuber Dr.Hagen	Vergleich der Löslichkeit von Äthylen in Cupronitrat-Äthanolaminlauge und in Silbernitratlösungen.
A 123	13. 5.43	Dr.Häuber	Gewinnung von konz.Propylen aus dem Abgas der katalyt.Propandehydrierung.
A 125	1. 6.43	Dr.Häuber	SS-Öl-Versuche in Op 198/339. - 2. Mitteilung.
A 127	8. 6.43	Dr.Häuber	Herstellung von 24 000 jato Propylen (95%ig) aus Propan nach dem Verfahren Dr.Conrad - Dr.Häuber.
A 130	12. 6.43	Dr.Häuber	Vorausschätzung für die Hilfsstoff- u.Spesenkosten der Gewinnung von 24 000 jato Reinpropylen aus einem nach Dr.Conrad gewonnenen Dehydrierungsgas mittels Kupferlauge-Wäsche.

Nr.:	Datum:	Verfasser:	T i t e l :
A 71	30. 8.41	Dr.Häuber	Abtrennung von Kohlenoxyd aus Wassergas mit Äthanolamincupronitratlösung als Waschflüssigkeit.
A 75	20.12.41	Dr.Hagen	
A 84	14. 4.42	Dr.Häuber	Kostenvorausschätzung für die Herstellung von Reinäthylen in Heydebreck.
A 88	29. 5.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Äthylenherstellung aus Saargas-Äthan durch therm.Spaltung und Äthylenabtrennung mittels Kupferlauge (Häuber-Verfahren).
B 90	27. 7.42	Dr.Häuber Dr.Hagen	Olefinabsorption mittels Cuprosalzlösungen. I. Mitteilung.
A 91	6. 7.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Kostenvorausschätzung für die Herstellung eines Äthylen-Propylengemisches aus Propan nach dem Häuber-Verfahren.
A 95	25. 8.42	Dr.Häuber D.I. Soldan	CO-Waschanlage-Vorausschätzung für Waldenburg (Schles.).
A 100	22.10.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	SS-Öl-Versuche aus Häuber-Äthylen in Op 198/339. 1.Mitteilung.
A 107	14.12.42	Dr.Häuber Dr.Hagen	Vergleich der Löslichkeit von Äthylen in Cupronitrat-Äthanolaminlauge und in Silbernitratlösungen.
A 123	13. 5.43	Dr.Häuber	Gewinnung von konz.Propylen aus dem Abgas der katalyt.Propandehydrierung.
A 125	1. 6.43	Dr.Häuber	SS-Öl-Versuche in Op 198/339. - 2. Mitteilung.
A 127	8. 6.43	Dr.Häuber	Herstellung von 24 000 jato Propylen (95%ig) aus Propan nach dem Verfahren Dr.Conrad - Dr.Häuber.
A 130	12. 6.43	Dr.Häuber	Vorausschätzung für die Hilfsstoff- u.Spesenkosten der Gewinnung von 24 000 jato Reinpropylen aus einem nach Dr.Conrad gewonnenen Dehydrierungsgas mittels Kupferlauge-Wäsche.

Nr.:	Datum:	Verfasser:	T i t e l :
A 71	30. 8.41	Dr.Häuber	Abtrennung von Kohlenoxyd aus Wassergas mit Äthanolamincupronitratlösung als Waschflüssigkeit.
A 75	20.12.41	Dr.Hagen	
A 84	14. 4.42	Dr.Häuber	Kostenvorausschätzung für die Herstellung von Reinäthylen in Heydebreck.
A 88	29. 5.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Äthylenherstellung aus Saargas-Äthan durch therm.Spaltung und Äthylenabtrennung mittels Kupferlauge (Häuber-Verfahren).
B 90	27. 7.42	Dr.Häuber Dr.Hagen	Olefinabsorption mittels Cuprosalzlösungen. I. Mitteilung.
A 91	6. 7.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Kostenvorausschätzung für die Herstellung eines Äthylen-Propylengemisches aus Propan nach dem Häuber-Verfahren.
A 95	25. 8.42	Dr.Häuber D.I. Soldan	CO-Waschanlage-Vorausschätzung für Waldenburg (Schles.).
A 100	22.10.42	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	SS-Öl-Versuche aus Häuber-Äthylen in Op 198/339. 1.Mitteilung.
A 107	14.12.42	Dr.Häuber Dr.Hagen	Vergleich der Löslichkeit von Äthylen in Cupronitrat-Äthanolaminlaugen und in Silbernitratlösungen.
A 123	13. 5.43	Dr.Häuber	Gewinnung von konz,Propylen aus dem Abgas der katalyt.Propandehydrierung.
A 125	1. 6.43	Dr.Häuber	SS-Öl-Versuche in Op 198/339. - 2. Mitteilung.
A 127	8. 6.43	Dr.Häuber	Herstellung von 24 000 jato Propylen (95%ig) aus Propan nach dem Verfahren Dr.Conrad - Dr.Häuber.
A 130	12. 6.43	Dr.Häuber	Vorausschätzung für die Hilfsstoff- u.Spesenkosten der Gewinnung von 24 000 jato Reinpropylen aus einem nach Dr.Conrad gewonnenen Dehydrierungsgas mittels Kupferlauge-Wäsche.

Nr
B
B
B
B

2. Zusammenstellung der in den Jahren 1939 - 1943 herausgegebenen Patent- und Literaturzusammenstellungen auf dem Gebiete der Verarbeitung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Nr.:	Datum:	Verfasser:	Gegenstand:
B 37	1. 5.39	Dr.Häuber Dr.Hagen	Katalytische Polymerisation von Olefinen.
B 54	20. 4.40	Dr.Häuber Dr.Hagen	Katalytische Polymerisation von Olefinen. I. Ergänzung.
B 45	25.10.39	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck Dr.Hagen	Gaszerlegung (Kohlenwasserstoffe), Olefinabtrennung.
B 53	16. 4.40	Dr.Häuber Dr.Hirschbeck	Katalytische und thermische Spaltung und Dehydrierung.
B 135	15. 9.43	Dr.Hirschbeck Dr.Hagen	Herstellung von Benzinkohlenwasserstoffen durch thermische u/od.katalyt. Umwandlung gasförmiger Kohlenwasserstoffe einschl.Gasreversion.

3. Zusammenstellung der in den Jahren 1939-1943 eingereichten Patentanmeldungen.

O.Z.:	Datum :	Anmelder:	T i t e l :	Stand der deutschen Anmeldung
11550	17. 5.39	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Umwandlung v.Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen.	erteilt (738 764)
11551	17. 5.39	Dr. Häuber	Verf.z.Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen.	zurückgezogen.
11990	1.11.40	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Entf.geringer Mengen Sauerstoff aus Wasserstoff u.Olefine enthaltenden Gasgemischen.	erteilt (729 960)
12376	2.10.40	Dr. Häuber Dr. Hagen	Verfahren zur Abtrennung von Olefinen aus Gasen.	Vorprüfung
12377	2.10.40	Dr. Häuber Dr. Hagen	Verfahren zur Abtrennung von Olefinen aus Gasen.	"
12455	25.11.40	Dr. Häuber Dr. Hagen	Verfahren z.Wiederbelebung v. Kupfersalzlösungen für die Abtrennung von Olefinen aus Gasen.	"
12613	4. 3.41	Dr. Häuber	Verfahren z.Entfernung von Dienkohlenwasserstoffen aus Gasgemischen.	"
12833	19. 6.41	Dr. Häuber Dr. Hagen	Verfahren z.Abtrennung von CO aus technischen Gasen.	erteilt (732 693)
13680	22. 9.42	Dr. Hagen Dr. Häuber	Verfahren z.Herstellung beständiger Nickel (1)-cyanidlösungen.	Vorprüfung
13681	22. 9.42	Dr. Häuber Dr. Hagen	Verfahren z.Entfernung von CO aus olefinhaltigen Gasen.	"
13743	13.10.42	Dr. Häuber Dr. Hagen	Geheim - Anmeldung.	"
13799	18.11.42	Dr. Häuber Dr. Winkler	Verfahren z.Entfernung organ. Schwefelverbindungen aus Gasen.	"

Von früheren Anmeldungen wurden in den Jahren 1939-1943
folgende Patente erteilt :

O.Z.:	Datum:	Anmelder:	T i t e l :	Stand der deutschen Anmeldung
8441	29. 1.32	Dr. Häuber Dr. Winkler	Herstellung von zähen elastischen Massen.	<u>erteilt</u> 695 135
10014 10019	1. 6.37 3. 6.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Herstellung hochkonz. Olefine d.Behandlg.d.olefinhalt.acetylenfreien Gasgemischen mit Kupferlauge. <u>F.P. 838 189.</u>	zurückgezogen.
10087	5. 7.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Gewinnung v.Kohlenwasserstoffölen. <u>A.P. 2 159 148</u> <u>E.P. 498 526</u> <u>F.P. 839 874</u>	<u>erteilt</u> Beschwerde
10222 10357	18. 9.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Herstellung von Äthylen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. <u>A.P. 2 154 676</u> <u>E.P. 506 832</u> <u>F.P. 842 578 .</u>	Vorprüfung
10358	25.11.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verfahren z.Herstellung gasförmiger Olefine. <u>E.P. 507 567</u> <u>F.P. 845 896 .</u>	zurückgezogen.

Von früheren Anmeldungen wurden in den Jahren 1939-1943
folgende Patente erteilt :

O.Z.:	Datum:	Anmelder:	T i t e l :	Stand der deutschen Anmeldung
8441	29. 1.32	Dr. Häuber Dr. Winkler	Herstellung von zähen elastischen Massen.	<u>erteilt</u> 695 135
10014 10019	1. 6.37 3. 6.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Herstellung hochkonz. Olefine d.Behandlg.d.olefinhalt.acetylenfreien Gasgemischen mit Kupferlauge. <u>F.P. 838 189.</u>	zurückgezogen.
10087	5. 7.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Gewinnung v.Kohlenwasserstoffölen. <u>A.P. 2 159 148</u> <u>E.P. 498 526</u> <u>F.P. 839 874</u>	<u>erteilt</u> Beschwerde
10222 10357	18. 9.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Herstellung von Äthylen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. <u>A.P. 2 154 676</u> <u>E.P. 506 832</u> <u>F.P. 842 578 .</u>	Vorprüfung
10358	25.11.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verfahren z.Herstellung gasförmiger Olefine. <u>E.P. 507 567</u> <u>F.P. 845 896 .</u>	zurückgezogen.

Von früheren Anmeldungen wurden in den Jahren 1939-1943
folgende Patente erteilt :

O.Z.:	Datum:	Anmelder:	T i t e l :	Stand der deutschen Anmeldung
8441	29. 1.32	Dr. Häuber Dr. Winkler	Herstellung von zähen elastischen Massen.	<u>erteilt</u> 695 135
10014 10019	1. 6.37 3. 6.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Herstellung hochkonz. Olefine d.Behandlg.d.olefinhalt.acetylenfreien Gasgemischen mit Kupferlauge. <u>F.P. 838 189.</u>	zurückgezogen.
10087	5. 7.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verf.z.Gewinnung v.Kohlenwasserstoffölen. <u>A.P. 2 159 148</u> <u>E.P. 498 526</u> <u>F.P. 839 874</u>	<u>erteilt</u> Beschwerde
10222 10357	18. 9.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Herstellung von Äthylen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. <u>A.P. 2 154 676</u> <u>E.P. 506 832</u> <u>F.P. 842 578 .</u>	Vorprüfung
10358	25.11.37	Dr. Häuber Dr. Hirschbeck	Verfahren z.Herstellung gasförmiger Olefine. <u>E.P. 507 567</u> <u>F.P. 845 896 .</u>	zurückgezogen.

IV. Betriebsführung Op 198/339.

1. Betriebsleitung:

Dr. Fritz Winkler , Chemiker , Abteilungsleiter
 Dr. Hans Häuber , " , Betriebsleiter, seit 1927
 Dr. Jos. Hirschbeck, " , seit 1936
 Dr. Werner Hagen , " , " 1938
 Dr. Herbert Winter, " , 1939-1942
 Dr. Georg Racky , " , " 1942
 Dr. Herm. Weinhart, Ingenieur, 1938-1941
 D.I. Gerd Soldan , " , 1941
 Georg Volkmer , Fachmeister
 Hugo Lettermann, Hilfsfachmeister,
 zugleich Amtswalter u. Betriebszellenwalter.

2. Gefolgschaftsstand:

	1939	1940	1941	1942	1943
Chemiker	3	4	4	4	4
Ingenieure (Dipl.Ing.)	1	1	1	1	1
Bürokräfte	x)	x)	x)	x)	x)
Meister u. H'Meister	2	2	2	2	2
Vorarbeiter (Wochenlöhner)	1	1	1	1	1
Arbeiter : Männer	39	40	29	30	27
Frauen	1	2	4	1	4
Gesamtbelegschaft :	47	50	41	39	42
Hiervon sind :					
Labor-Arbeiter : Männer	5	5	2	3	2
Frauen	-	1	3	1	3
Jugendl.	6	6	4	4	3
Betriebs-Arbeiter: Männer	28	29	23	23	22
Frauen	1	1	1	-	1
Jugendl.	-	-	-	-	-
Die Gesamtbelegschaft setzt sich zusammen aus :					
Reichsdeutschen	47	50	39	36	37
Franzosen (Zivil-Arbeiter)	-	-	1	-	-
Italiener	-	-	1	1	1
Belgier	-	-	-	-	1
Spanier	-	-	-	-	1
Kriegsgefangene (Frz.)	-	-	-	2	2

x) Die Büroarbeiten werden vom gemeinsamen Büro der Abteilung Dr.Fr. Winkler erledigt.

In obigen Zahlen sind nicht enthalten jene Arbeitskräfte, die für die gemeinsamen Arbeiten mit Dr. Conrad und Dr. Nienburg vom Ammoniaklaboratorium abgestellt worden sind.

Von den Betriebsangehörigen der Kohlenwasserstoffversuche Op 198/339 befinden sich 20 Gefolgschaftsmitglieder bei der Wehrmacht. Hiervon erlitten bis jetzt Uffz. Karl W e n z (Verwundetenabz. in Bronze) und Gefr. Erwin F r o s c h (Verwundetenabz. in Silber) schwere Verwundungen.

An Kriegsauszeichnungen wurden verliehen (soweit dem Betrieb gemeldet) das Kriegsverdienstkreuz 2. Klasse an Obgefr. Koch
" " " 2. " " " Schumacher
" Infanteriesturmabzeichen " " Schumacher.

3. Luftschutz:

Abgesehen von einigen durch Alter und Krankheit bedingten Ausnahmen, stehen sämtliche Gefolgschaftsmitglieder aktiv im Luftschutzdienst, teilweise bereits seit mehreren Jahren vor dem Krieg. Dr. Häuber führt neben dem Betrieb den Werksabschnitt 6 als Hauptabschnittsleiter und hat bei Kriegsbeginn den Ausbau der Kokskammeranlage von Op 106 zu Luftschutzräumen einschl. Rettungsstelle und Abschnittsleitung durchgeführt.

Mit dem Luftschutzhonorenzeichen 2. Klasse wurden ausgezeichnet:

Dr. Häuber (Hauptabschnittsleiter, Abschnitt 6)
Meister Volkmer (Abschnittsleiter v.D. " 6)
H'Mstr. Lettermann (Obertruppleiter " 6)

4. Schaden durch Fliegerangriffe:

Am 14.4.43 explodierte vor dem Bau Op 339 eine 8,8 - Flak-Granate, deren Splitterwirkung einigen, jedoch nicht wesentlichen Schaden verursachte.

5. Gesundheitszustand der Belegschaft:

Der Gesundheitszustand der Belegschaft ist als sehr gut zu bezeichnen. Die in den bisherigen Kriegswintern durchgeführte "Vitamin-Aktion" war jedesmal ein voller Erfolg: die Zahl der Erkrankungen war praktisch gleich Null. Ein großer Teil der Gefolgschaft hat die "Kohlhof-Kurzkuren" bereits besucht; die Teilnahme wird fortgesetzt.

Schwere Unfälle und Berufserkrankungen sind seit Jahren nicht zu verzeichnen.

6. Betriebsveranstaltungen:

Die in den Vorkriegsjahren eingeführten jährlichen Betriebsausflüge wurden jeweils in Gemeinschaft mit den anderen Versuchsbetrieben der Abteilung Dr. Fr. Winkler durchgeführt.

Der alljährlich mit den eingezahlten Beträge der "Betriebssparkasse der Kohlenwasserstoff-Versuche" durchgeführte Ausflug der Betriebsangehörigen und ihrer Frauen fand letztmals im Juni als Besuch der Gartenbauausstellung Stuttgart statt.

7. Bauliche Veränderungen in Op 198/339:

Im Sommer 1939 wurden die Büroräume von Op 198 erweitert.

Häuber
gez.: Häuber

8129

Neukonstruktion von Apparaten
der
Ammoniak-, Tanol- und Methanolsynthese.

Bericht vom 5. 2. 43.
(Dr. Beckmann Op 36a)

Abschrift an:

- | | |
|-----------------------------------|--------|
| Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi | Op 190 |
| " Obering. Dr. Schierenbeck | Op 51 |
| " Dr. Goeggel | Op 36a |
| " Obering. Berger | Lu 10 |
| " Obering. Hahn | Op 36a |
| " Dr. Dürr | Op 105 |
| " Dr. Heinzel | Op 36a |
| " Dipl.Ing. Weber Heydebreck | |
| " Dr. Beckmann | Op 36a |
| 2 x Leuna | |

Neukonstruktion von Apparaten für Ammoniak-, Tencel-
und Methanolsynthese.

Oppau, den 5. 2.1943/Sch.

Die in den letzten Jahren in Oppau gesammelten betrieblichen Erfahrungen in der Ammoniak- und Tencelsynthese haben zu einer Reihe von Neukonstruktionen geführt, die neben einer Ersparnis wichtiger und nur in beschränktem Maße verfügbarer Materialien zu einer Vereinfachung der Betriebsanlagen führen. Über einige Neuentwürfe soll nachstehend kurz berichtet werden:

1) Neuer Tencelregenerator mit Brenner:

Bei den neuen Großanlagen zur Herstellung von Tencel in 1200er Kontaktöfen (Oppau, Heydebreck, Anschwitz) befinden sich in der Kammer neben Ofen und Regenerator ein eigener Vorwärmer, der in Oppau aus einem Dreifachbrenner in einem 600er Hochdruckmantel, in Heydebreck aus einem Röhrensystem, das elektrisch geheizt ist, und in Anschwitz aus zwei hintereinander geschalteten Einzelbrennern besteht, von denen jeder sich in einem Hochdruckmantel 350 ϕ befindet.

Es ist ein neuer Regenerator mit eingebautem Brenner konstruiert und in Auftrag gegeben worden, dessen Einzelheiten am besten durch eine Gegenüberstellung der alten und neuen Konstruktion (Abb.1) und der alten und neuen Kammeranordnung (Abb.2 und 3) hervorgehen.

Bei der alten Regeneratorkonstruktion (Abb.1) tritt das Kreislaufgas am oberen Deckel ein, umspült das Regeneratorbündel und tritt am unteren Deckel aus, um über den Vorwärmer zum Ofen zu strömen. Es tritt vom Ofen kommend am unteren Deckel wieder in den Regenerator ein, durchströmt die

Regeneratorrohre innen und verläßt den Regenerator an oberen Deckel. Nur 39% des verfügbaren Hochdruckraumes sind nutzbringend als Regenerationsfläche (265 m^2) ausgenutzt worden, während die übrigen 61% mit Isolierung ausgefüllt sind. Der damit tatsächlich erreichte Wärmeschutz des Mantels steht aber in keinem Verhältnis zur Stärke der Isolierung, da gerade am unteren Ende des Regenerators, wo das vorgewärmte Gas am heißesten ist, aus konstruktiven Gründen die Isolierung des Hochdruckmantels nur etwa 3,5 cm beträgt gegen etwa 11,7 cm an den Teilen, wo eine starke Isolierung nicht erforderlich ist.

Bei der Neukonstruktion tritt das Gas am unteren Deckel des Regenerators ein, strömt zunächst zwischen Regeneratoreinsatz und Hochdruckmantel entlang und hält dadurch den Hochdruckmantel kalt. Dieser Mantel kann daher trotz der hohen Temperaturen im Innern des Regeneratoreinsatzes aus unlegierten Material bestehen und die Isolierung zwischen Regeneratorbündel und Leitrohr sehr dünn gehalten werden. Das Kreislaufgas umspült dann von oben kommend das Regeneratorbündel, tritt von unten in das Zentralrohr ein, in dem sich ein 1200 kW - Brenner befindet, und strömt am oberen Deckel austretend direkt zum Ofen.

Vom Ofen kommend tritt das Gas am unteren Deckel in den Regenerator ein, durchströmt das Röhrenbündel und verläßt es am oberen Deckel.

Trotz Einbau des Brenners und damit Fortfall eines eigenen Vorwärmers ist die Regenerationsfläche mit 380 m^2 um mehr als 40% größer als die der alten Konstruktion und damit der Hochdruckraum für seinen eigentlichen Zweck wesentlich

besser ausgenutzt (rund 70% gegenüber 39% der alten Konstruktion).

Der Fortfall eines besonderen Vorwärmers führt bei der Oppauer Hochdruckanlage zu einer einfacheren Leitungsführung in der Kammer gegenüber der jetzigen Anordnung und damit auch zu einer Vereinfachung in der Kammeranlage (Abb. 2 und 3).

Die betrieblichen Erfahrungen haben gezeigt, daß das Regeneratorbündel außen stark verschmutzt und oft schon nach einer einzigen Fahrperiode (90 Tagen), spätestens aber nach zwei Fahrperioden vollständig zerlegt und gereinigt werden muß. Mit Rücksicht darauf ist die Konstruktion so getroffen, daß die Zerlegung einfach vorgenommen und die einzelnen Teile weitgehend wieder verwendet werden können.

2) Ammoniakschachtofen 800 Ø und 1200 Ø.

Nachdem die Brauchbarkeit eines Kaltgasschachtofens für die NH_3 -Synthese durch zwei Versuchsofen 800 Ø, 12 m lg. grundsätzlich erwiesen ist, (siehe Bericht des Herrn Dr. Heinsel "Der Kaltgasschachtofen" vom 22. 5.42) wurde unter Berücksichtigung der an ihnen in Betrieb gesammelten Erfahrungen der in Abb. 4 dargestellte Einsatz 800 Ø entwickelt und in Auftrag gegeben.

Der konstruktive Aufbau dieses NH_3 -Schachtofens ist erheblich einfacher als beim Röhrenofen und damit der Materialaufwand wesentlich geringer. Der Ofen kann ohne Ausfahren des Einsatzes aus dem Hochdruckmantel mit Kontakt gefüllt und abgeseugt werden. Die Isolierung ist im Innern des Leitrohres angebracht, so daß eine Korrosion durch Wasserstoffangriff

nicht zu befürchten ist. Schweißungen sind weitgehend vermieden worden; wo sich solche nicht umgehen ließen, liegen die Schweißraupen, durch Isolierung geschützt, an kalten Stellen. Die einzelnen Teile sind einer Reparatur gut zugänglich.

Die Regenerationsfläche des Einsatzes beträgt rund 170 m^2 gegenüber rund 230 m^2 beim Röhrenofen, reicht aber nach den Versuchen zur Aufheizung des Kreislaufgases auf eine ausreichende Höhe aus. Die Kontaktmenge ist etwa die gleiche wie beim Röhrenofen.

Der 1200er Ammoniakschachtofen zeigt grundsätzlich den gleichen Aufbau wie der 800er Ofen, jedoch kann hier das Innere des Rohres befahren und die Roste von Hand eingelegt werden. Die Länge des 1200er Ofens beträgt zweckmäßig 18 m, wobei 5 Kontaktschichten angeordnet werden. Der Ofen kann auch in 12 m Länge ausgeführt werden, es genügen dann vier Kontaktschichten.

Betrieblich bietet der NH_3 - Schachtofen den Vorzug eines geringen Widerstandes und einen wesentlich besseren Aufbau der Ammoniakprocente. Er ist leicht zu regulieren und dürfte sich besonders vorteilhaft bei höheren Drücken verhalten, bei denen im Röhrenofen die Abführung der Reaktionswärme Schwierigkeiten bereitet.

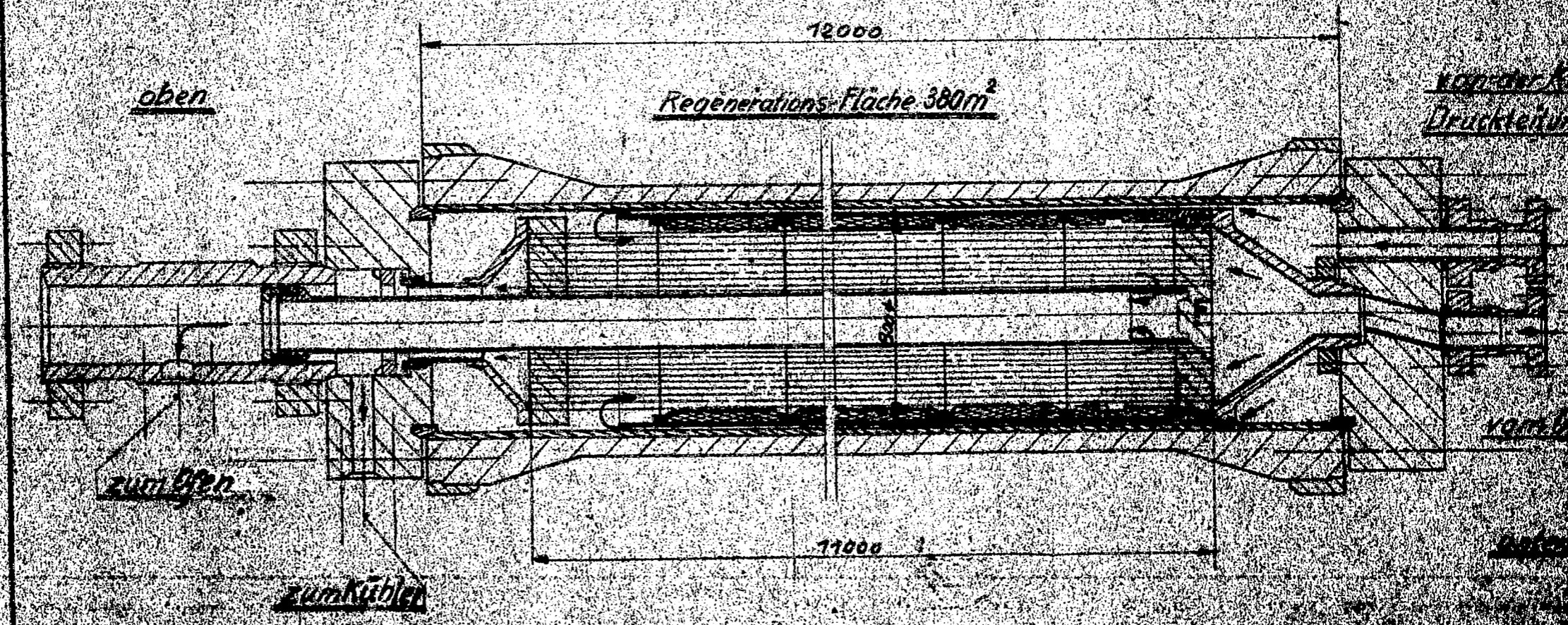
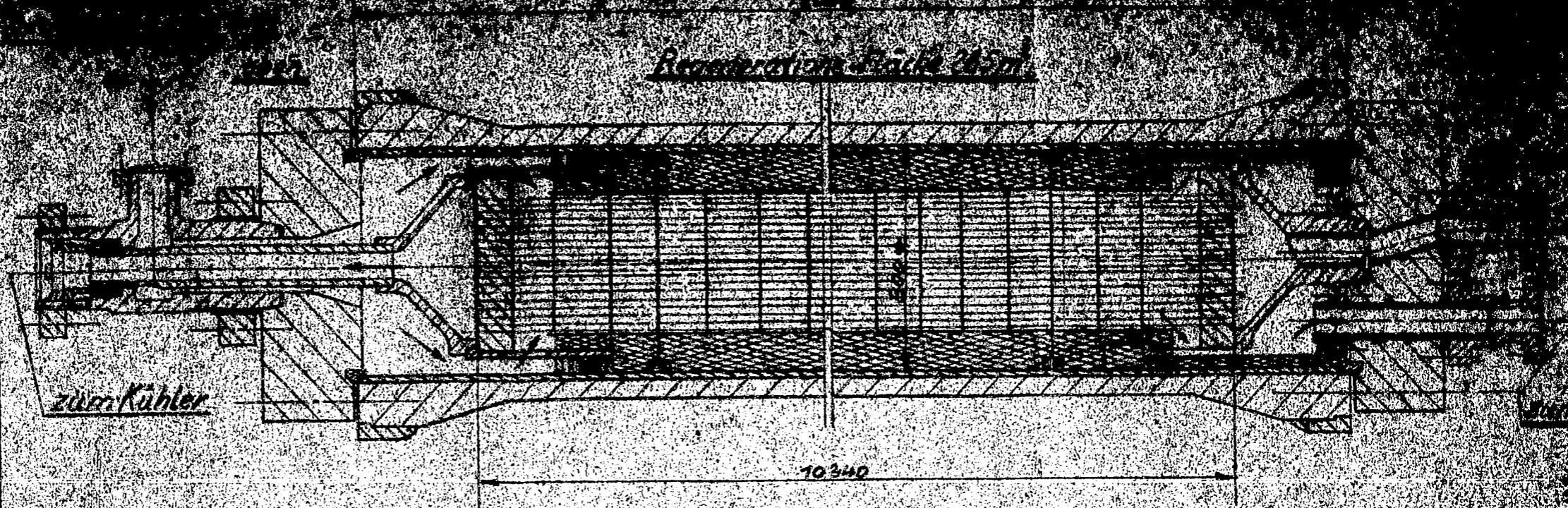
3) Methanlofen 1200 ø, 18 m lang.

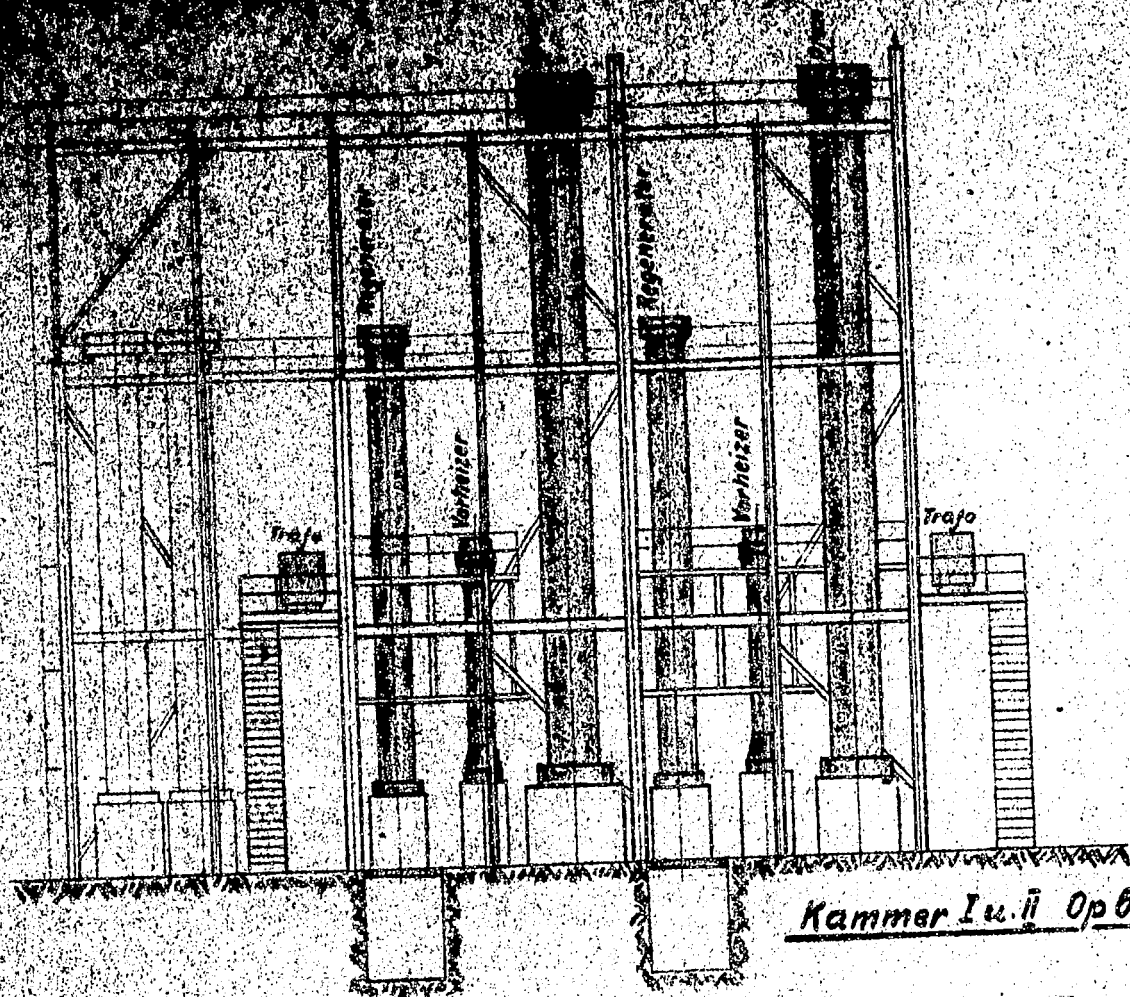
Bei den engen Zusammenhängen, die betrieblich zwischen der Methanol- und Tanolsynthese bestehen, liegt es nahe, die Apparate beider Synthesen weitgehend einander anzugleichen und austauschbar zu machen. Da bei Neuanlagen der Tanol-

synthese der 1200er Ofen, 18 m lang, vorgesehen und die Kammeranlage entsprechend ausgebaut wird, sollte auch der Methanolofen die gleichen Abmessungen haben. Würde man jedoch den gesamten Hochdruckraum dieses Ofentyps (20 m^3) mit Kontakt füllen, wie das bei der Tanolsynthese der Fall ist, so ergibt sich für Methanol eine außerordentlich große Produktion von rund 300 - 400 Tonne Produkt. Damit werden auch die Kreislaufgasmengen so hoch, daß sie mit den größten zur Verfügung stehenden Hochdruckleitungen (200 mm \varnothing) kaum zu- und abgeführt werden können.

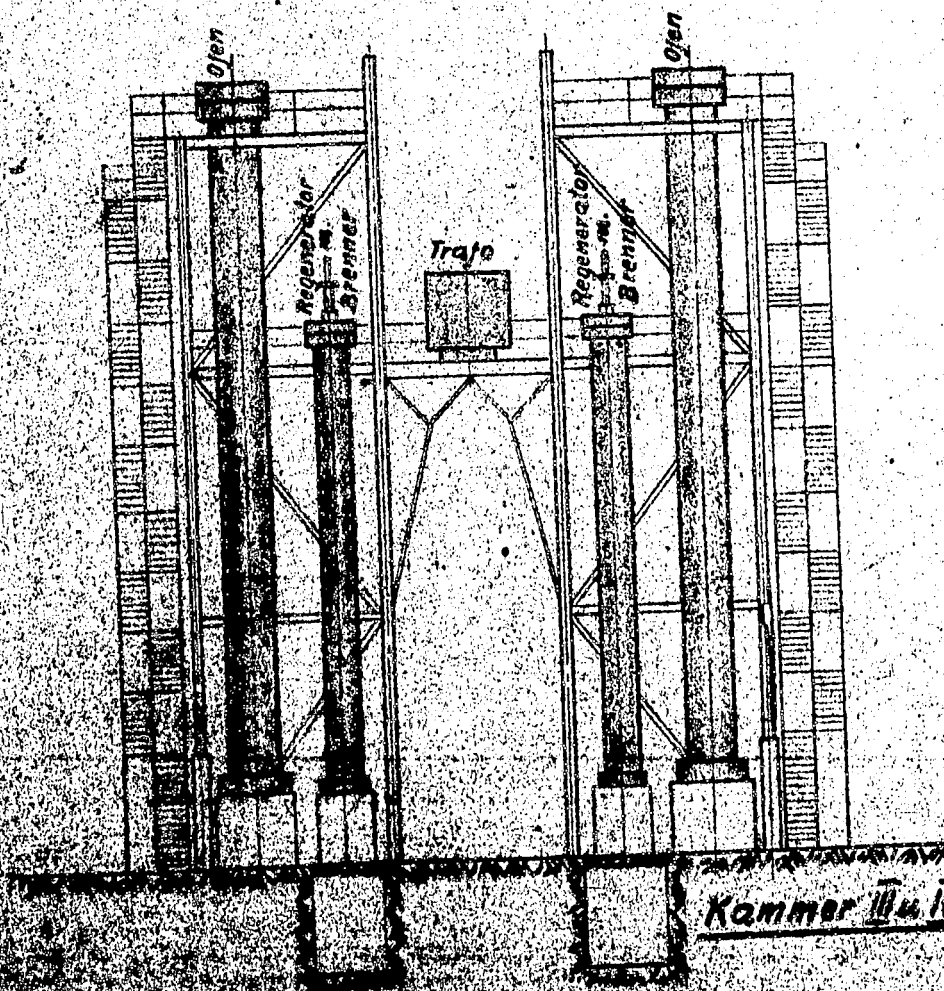
Es wird daher der Vorschlag gemacht, -ähnlich wie bei dem Ammoniak-Schachtofen- den Regenerator und Brenner im Ofenraum mit unterzubringen (Abb.5). Dadurch verringert sich die Ofenproduktion um mehr als ein Drittel und führt zu Kreislaufgasmengen, die technisch noch beherrscht werden können.

Ein solcher Ofentyp bringt eine nicht unerhebliche Vereinfachung der Kammeranlage mit sich. In der Kammer befindet sich als einziger Apparat der Ofenmantel, zu dem eine kalte Gassuführungsleitung und eine nicht über 200° kommende Gasabführungsleitung führt. Heiße Leitungen werden also ganz vermieden, ebenso bleibt Manteltemperatur des Ofens niedrig, da das kalte Kreislaufgas -genau wie beim Ammoniakofen- zunächst zwischen Ofenmantel und Einsatz hindurchströmt, bevor es in den Regenerator eintritt. Die konstruktiven Gesichtspunkte sind unter Berücksichtigung der Eigenschaften der hier zur Verwendung kommenden Sondermaterialien sonst die gleichen wie beim Ammoniakofen. Die Einzelteile des Einsatzes können weitgehend austauschbar mit denjenigen des Tanolofens ausgeführt werden. Insbesondere trifft dies für den elektrischen Brenner und die Zubehörteile, wie Trafo, Schalter etc. zu.

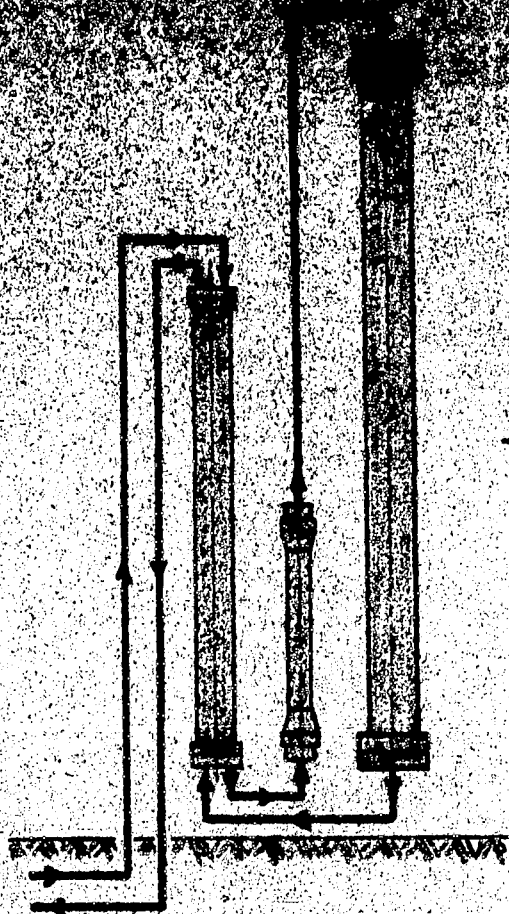




Kammer I u. II Op 633

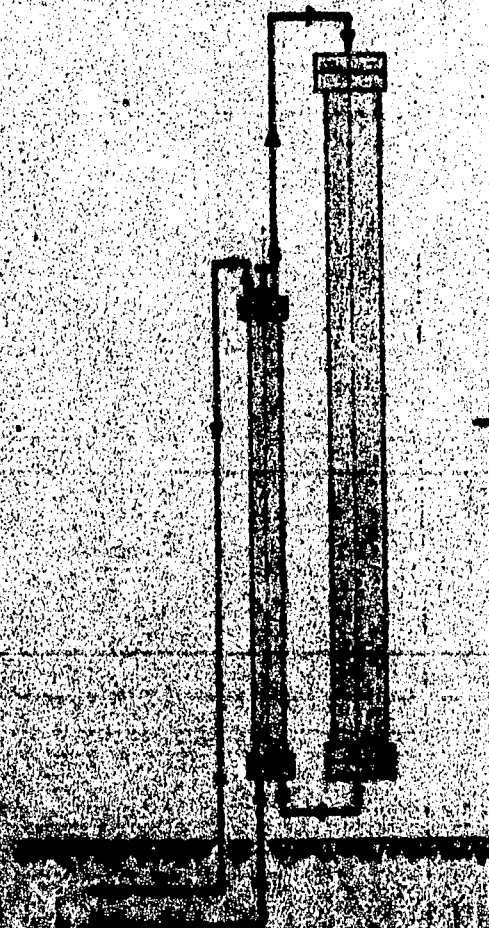


Kammer III u. IV Op 633



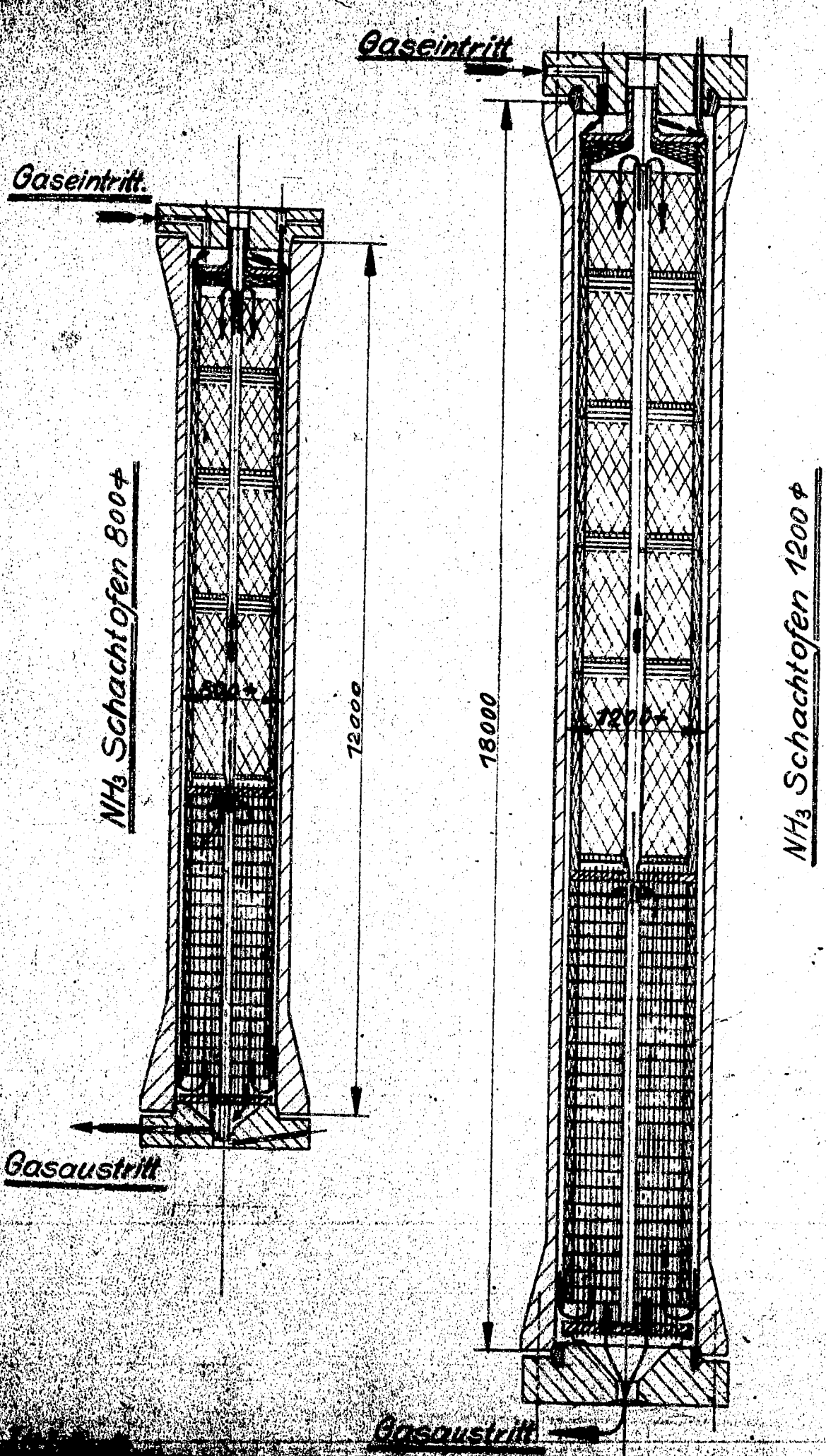
Leitungsführung in Kammer I bzw. II

Op. 633



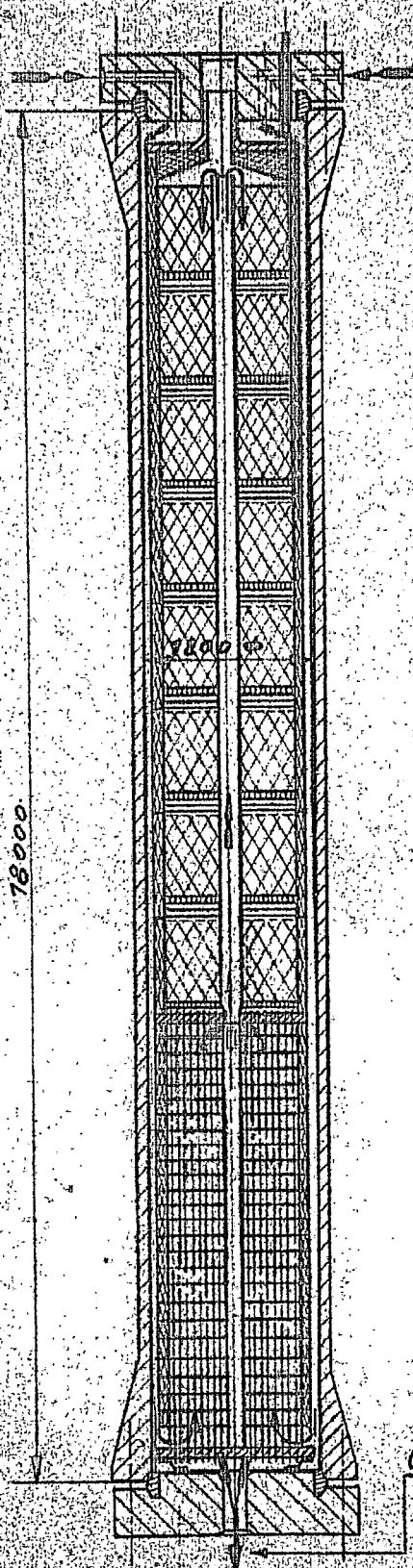
Leitungsführung in Kammer III bzw. IV

Op. 633



NH₃-Schachtöfen 800-1200-φ Abb. 4.

Gaseintritt



7800

Gasaustritt

F. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Lagerstrasse 10, Altona

Masch.

Wellenschachtlofen
Urschneidung nach D.M.P. 12009

Abb. 5.

I. G. Ludwigshafen
Hochdruckversuche

Geheim!

An
Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi,
Bau Op. 51.

Ihre Zeichen Ihre Nachricht vom Unsere Nachricht vom Unser Hausruf

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des
§ 38 NSStGB, in der Fassung des Gesetzes
vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 341 ff).

2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbe-
förderung als „Einschreiben“.

3. Aufbewahrung unter Verantwortung des
Empfängers unter gesicherter Verschlus-

Unsere Zeichen Ludwigshafen a. Rh.
P/Lu 1 29.9.1943

Betreff

In der Anlage übersende ich Ihnen ein Exemplar meines
Vortrages
"Sulfidische Gasphase-Katalysatoren, besonders
Wolframsulfid, bei der technischen Kohlehydrierung",
den ich am 29. Mai 1943 auf der Katalyse-Tagung in Frankfurt/M.
gehalten habe.

Anlage

P. Müller

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 Abs. 2 B. in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 541 ff.).
2. Weitergabe nur erschlossen, bei Veröffentlichung als „Leakage“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimerem Verstoß.

Sulfidische Gasphase-Katalysatoren, besonders Wolframsulfid,

bei der technischen Kohlehydrierung.

H. P i e r

Bei der Ausarbeitung neuer katalytischer Verfahren stehen dem technischen Forscher einerseits die besonderen Erfahrungen zur Verfügung, die bei der Bearbeitung ähnlicher Probleme gewonnen und die veruteilafrei, mit einer gewissen Intuition auf das neue Verfahren übertragen werden; andererseits zieht er aus den fest fundierten Erkenntnissen der Wissenschaft größten Nutzen. Über die Arbeitsweise der Techniker auf dem Gebiet der Katalyse wurde schon öfters vor der Menschengesellschaft berichtet, beispielsweise von A. Mittasch und H. Hüttenfisch.

Auf Anregung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau will ich heute über ein Kapitel der technischen Katalyse sprechen. Einleitend sei kurz die historische Entwicklung bei den Hochdruckverfahren der I.G., von Ammoniak über das Methanol zum Benzin, gestreift und dann ein besonderer Fall der Benzolgewinnung mit fest angeordneten Katalysator, mit Wolframsulfid, behandelt. Es wird von der Herstellung, den Eigenschaften und der Anwendung dieses vielseitigen Katalysators berichtet, dabei sei aber, um Ihre Erwartungen nicht zu hoch

zu spannen, von vornherein darauf aufmerksam gemacht, dass wir bei der stürmischen Entwicklung, in der das Verfahren sich jetzt immer noch befindet, und bei der Fülle der praktischen Probleme noch keine ausreichende Möglichkeit zu ausgedehnter Grundlagenforschung hatten. Daher können zu dem Mechanismus unserer katalytischen Reaktionen nur einige gelegentliche Beobachtungen mitgeteilt werden.

Die Hydrierung des Stickstoffs, bei der Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Kohlenoxyd als Gifte wirken, geschieht bekanntlich vorwiegend mit metallischen Katalysatoren der 8. Gruppe, insbesondere mit Eisen, wobei man, um einen festen Katalysator zu erhalten, von geschmolzenem Eisenoxyd ausgeht, dem zur Verbesserung oder Erhaltung der katalytischen Eigenschaften Tonerde, Alkali usw. zugegeben sind. Es ist bekannt, dass unter anderem statt Eisen auch Molybdän und Wolfram verwendet werden können, doch vertragen sie kein Alkali.

Bei der katalytischen Behandlung von Wasserstoff und Kohlenoxyd entsteht bevorzugt Methan, z.B. am Nickelkatalysator. Als wir gerade vor 20 Jahren in der BASF die Kohlenoxydhydrierung zu Methanol bei hohem Druck fanden und technisch verwirklichten, stellten wir fest, dass bei Temperaturen oberhalb 300° Eisen und viele andere carbonylbildende Schwermetalle ferngehalten werden, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will. Erst nachdem das störende Eisen ferngehalten wurde, konnte die Reaktion an oxydischen Katalysatoren durchgeführt werden. Man prüfte durch Wasserstoff schwer reduzierbare Oxyde; nach wenigen Versuchen wurde tatsächlich, zunächst bei 1000 atm, ausschliesslich Methanol erhalten und in Kürze war in

Binkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch bei dem bei der Ammoniaksynthese angewandten Druck von 200 atm eingesetzt wurde. Es gibt aktivere Katalysatoren, z.B. Kupferchromat, doch sind sie empfindlicher gegen Schwefel.

Von besonderer Bedeutung bei der Methanolsynthese war die Feststellung, dass oxydische Katalysatoren gegen Schwefel weniger empfindlich sind als metallische. Weiter ist die Methanolsynthese ein typisches Beispiel für die Reaktionslenkung durch Katalysatoren. Sie bildet nicht nur historisch, sondern auch sachlich einen Übergang zwischen der Ammoniaksynthese und den vielfältigen Reaktionen bei der Kohlenhydrirung.

Durch Abänderung des Katalysators und der Arbeitsbedingungen wie Druck, Temperatur und Kohlenoxydkonzentration lässt sich die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff in mannigfacher Weise anders leiten, wobei, wie auch bei der Kohlenhydrirung, auf der einen Seite die Bildung von Methan, auf der anderen Seite die Bildung von Gas, Kondensatoren und dgl. möglichst verhindert werden muss. Es gelingt, z.B. durch Alkali-Zugabe zum Kontakt, ebenfalls unter hohem Druck bei etwas höherer Temperatur als bei der Methanolsynthese, statt Methanol höhere Alkohole, hauptsächlich Isobutylalkohol, zu gewinnen. Flüssige oder auch feste Kohlenwasserstoffe, ohne nennenswerte Mengen von Sauerstoffverbindungen, erhält man bei niedrigem Druck und tieferer Temperatur, d.h. bei etwa 200° mit metallischen Katalysatoren, besonders Kobalt und Eisen auf Trägern. Dies ist die bekannte Fischer-Tropsch-Synthese, die von der Ruhrchemie technisch in grossem Massstab durchgeführt wird. Die Metallkatalysatoren sind wiederum gegen Kontaktgifte, wie Schwefel,

empfindlich.

Nach der technischen Durchführung der Methanol-Synthese versuchten wir im Jahre 1924, die von Bergius schon vor dem Weltkrieg aufgezeigte Möglichkeit der spaltenden Hydrierung von Kohlen, Teeren und Ölen unter Druck katalytisch zu lösen, weil sie ohne Katalysatoren weder grundsätzlich noch technisch befriedigte. Da die Rohstoffe Schwefel enthalten, gingen wir davon aus, dass nur solche Stoffe als Katalysatoren verwendet werden können, bei denen keine Schädigung durch Schwefel stattfindet, vielmehr wurde der Schwefel selbst der Katalyse dienstbar gemacht und gegebenenfalls auch in die Katalysatoren eingebaut. Es war - ähnlich wie bei der Suche nach den Methanolkatalysatoren - wieder ein einfacher Grundgedanke, der die Arbeiten leitete. Schon nach wenigen dynamischen Vorversuchen im Laboratorium mit Katalysatoren aus Molybdän- und Wolframsulfiden und -oxyden gelang es, Braunkohlenteer über Molybdänsture bei kleinem Ölpartialdruck fast vollständig in Benzin überzuführen. Mit den Sulfiden und Oxyden von Kobalt und dann auch mit Eisensulfid wurden in schwächerem Maße ähnliche Ergebnisse erhalten wie mit Oxyden und Sulfiden von Wolfram und Molybdän. Diese einfache erfolgreiche Versuchsreihe war der Anlass für die Inangriffnahme der Kohlehydrierung in grossem Stil. Sie führte nach Überwindung vieler Schwierigkeiten, auch technischer und wirtschaftlicher Natur, in jahrelangen Ringen zum Leuna-Benzin und bildet jetzt die Grundlage unserer Benzine- und Ölversorgung aus den einheimischen Kohlen, Teeren und Ölen, besonders unserer Versorgung mit Fliegerbenzin. Unter Lenkung durch das Reichsamt für Wirt-

schaffausbau ist eine Produktion von Millionen Jahres-Tonnen erreicht.

Das Wesentliche an dem Verfahren ist die Katalyse. Die Katalysatoren mussten die Reaktionen so lenken, dass aus den verschiedenartigen Rohstoffen die jeweils gewünschten Fertigprodukte, wie Fliegerbenzin, Autobenzin oder Dieselöl u.a.m., entstehen. Dabei mussten möglichst vielseitige Katalysatoren herausgebildet werden, da in der gleichen Anlage häufig verschiedene Rohstoffe zur Verarbeitung gelangen. Unter möglicher Ausnutzung des Charakters der Rohstoffe, z.B. der aromatischen Natur der Steinkohle und der paraffinischen Natur des Braunkohlenteers müssen verschiedenartige Fertigprodukte hergestellt werden können. In manchem kritischen Augenblick in der Entwicklungsgeschichte des Verfahrens war es ein neuer Katalysator, der wasser halt.

Bei der Bearbeitung des Verfahrens zeigte sich schon bald, dass der Prozess zweckmässig in zwei Stufen zerlegt wird, in die Flüssigkeitsphase und die Gasphase. In der Flüssigkeitsphase werden die höher molekularen Ausgangsstoffe verarbeitet. Ein Teil dieser Stoffe neigt dazu, beim technischen Arbeiten mit hohen Durchsätzen kleine Mengen Kondensationen auf dem Kontakt zu bilden, sumal bei den hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen das Hydratgleichgewicht bei Temperaturen über 450° und 200 atm Wasserstoff noch weit von der Seite der Hydratprodukte entfernt ist. Hoher Wasserstoffdruck erleichtert die Aufhydrierung. Deshalb wird heute vielfach technisch in der Dampfphase bei 700 atm gearbeitet, wobei man billige oder regenerierbare Kontakte verwendet; feste Katalysatoren werden meist

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400° C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinsubstanz und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmäßigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasenhydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmäßigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmäßigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxyd mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Kracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxyd mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasenhydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Cracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

Einem wesentlichen Fortschritt brachte gerade in dieser Hinsicht ein auf besondere Weise hergestelltes Wolframsulfid, das sich als besonders aktiver Gasphase-Katalysator erwies, der bei niedrigeren Temperaturen arbeitet als der zuvor angewandte Molybdänkatalysator, und hohe Durchsätze, auch bei den schwer spaltbaren Steinkohleölen ermöglicht. Wenn das Wolframsulfid auch später für einzelne Verwendungszwecke teils zur Verbesserung des Klopfens der erzeugten Produkte, teils zur Einsparung von Wolfram sehr stark "verdünnt", d.h. mit anderen aktiven Substanzen oder Trägern versetzt wurde, so ist es jetzt noch ein grundlegend wichtiger Katalysator.

Das gewöhnliche Wolframsulfid WS_2 ist ein blauschwarzer, hexagonal kristallisierender Körper von der Dichte 7,5. Es ist praktisch in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Aus Röntgenaufnahmen lässt sich das in der Abb. 1 wieder gegebene Modell ableiten.

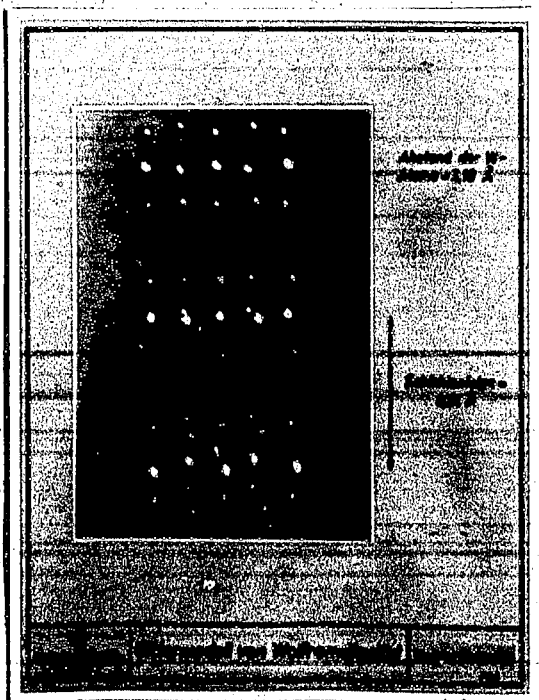


Abbildung 1.

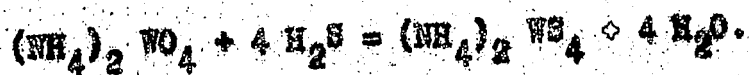
Das Wolframsulfid kristallisiert demnach in einem hexagonalen Schichtengitter. Es ist isomorph mit Molybdänsulfid, dem es auch sonst in vielen Eigenschaften ähnelt. Bei 1100°C tritt noch kein Schmelzen und auch keine merkliche Zersetzung ein, während bei 1200°C schon eine starke Schwefelabgabe erfolgt. Gegen Wasserstoff ist das übliche Wolframsulfid bis zu 600°C praktisch beständig, bei höheren Temperaturen erfolgt Reduktion unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

Diese Ergebnisse mit gewöhnlichem Wolframsulfid wurden von Herrn-Gehaimrat Schenck bestätigt; seine Untersuchungen über den Abbau des Schwefels in unserem Wolframsulfidkatalysator sind noch im Gange. Unter den Bedingungen der Druckhydrierung erfolgt praktisch keine Reduktion des Wolframsulfids, zumal die Ausgangsstoffe Schwefel enthalten.

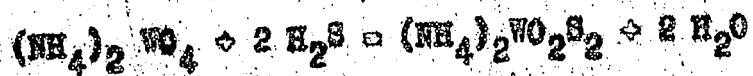
Zur Herstellung von Wolframsulfid sind verschiedene Verfahren bekannt. Um es in der von uns benötigten katalytisch besonders aktiven Form zu gewinnen, muss jedoch ein Herstellungsverfahren gewählt werden, das zu einem Körper mit grosser Oberfläche führt, die möglichst viele aktive Stellen hat. Es ist also wichtig, hohe Temperaturen zu vermeiden. In Frage kommt z.B. eine sorgfältige Schwefelung von Ammonwolframat oder Wolframsäure mit Schwefelwasserstoff. Als besonders brauchbar für die technische Herstellung erwies sich die Gewinnung von Wolframsulfid aus Ammonsulfowolframat, die - zumal bei Verwendung reiner Ausgangsstoffe - einen sehr aktiven Katalysator liefert.

Technisch reines Wolframsäurehydrat mit weniger als 0,2 % Verunreinigungen wird in wässrigem Ammoniak bzw. in Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthaltenden Mutterlauge früherer Herstellungen bei erhöhter Temperatur von 70° gelöst. Die filtrierte Lösung wird in der Hitze mit einem Überschuss von Schwefelwasserstoff bei kleinem Überdruck behandelt, wobei die Kristallisation des Ammonsulfowolfrates beginnt. Darauf wird die Temperatur langsam unter Beibehaltung des Schwefelwasserstoffüberdrucks zur Vervollständigung der Kristallisation auf 20-25° erniedrigt.

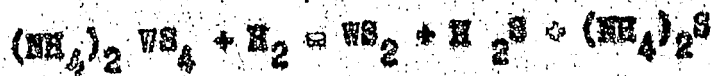
Die Bildung des Ammonsulfowolfrates erfolgt entsprechend der Gleichung:



Durch einen ausreichenden Schwefelwasserstoffüberdruck trägt man dafür Sorge, dass nicht das weniger wirksame Oxy-sulfowolframat nach der Gleichung



entsteht. Das kristallisierte Sulfosalz wird nach dem Abnutschen und Trocknen unter Einleiten von Wasserstoff nach der Gleichung



zersetzt und im Stickstoffstrom abgekühlt. Die Zersetzung wird meist bei Temperaturen von 400° durchgeführt; doch sind die bei niedrigerer Temperatur zersetzten Katalysatoren für manche Zwecke etwas aktiver. Das Wolframsulfid fällt als grauschwarzes, metallisch glänzendes Kristallpulver an. Es wird unter möglichstem Abschluss von Luft weiterverarbeitet.

Um es technisch anwenden zu können, muss es ausser hoher und gleichmässiger Aktivität, Temperaturbeständigkeit und hoher Lebensdauer noch viele Anforderungen erfüllen, wie Festigkeit, Abriebbeständigkeit, gute Raumerfüllung, geringen Widerstand gegen strömende Gase. Wolframsulfid lässt sich nun in einfacher Weise zu Tabletten formen, die diesen Anforderungen gerecht werden.

Die Verformung des pulverigen Wolframsulfids erfolgt in Tablettmaschinen mit Drucken von rund 5000 atm. Obwohl kleinere Tabletten höhere spezifische Leistung geben, erzeugt man meist wegen des geringeren Strömungswiderstandes beim Gasaufgang Tabletten von 10 mm Durchmesser und Höhe, die etwa 50 % Porenraum haben. Einige Daten solcher Tabletten enthält Abb. 2.

Dimensionen der Tablette	10mm ϕ 10mm Höhe	
Volumen " "	0,785cm ³	
Gewicht " "	3,15g	
äußere Oberfläche der Tabl.	4,7cm ²	
Anzahl der Tabletten je ltr.	830	
Gewicht von 1 ltr. Tabletten	2 600g	
Tablettenoberfläche	0,39m ² /ltr.	
Druckfestigkeit	etwa 300kg/cm ²	
" nach 1 1/2 Jahren Betriebsdauer	" 270kg/cm ²	
IG Lehrstuhl für Katalyse 1943	Katalysatorpille aus Wolframsulfid	Verfahrensverfahren 249

Abbildung 2.

Wolframsulfid verliert als Gasphasenkatalysator je nach den Betriebsbedingungen im allgemeinen nach 1 1/2 bis 2 Jahren so viel an Aktivität, dass ein Ausbau zweckmässig ist. Einzelne

Partien wurden aber auch 5 Jahre verwendet.

Das Wolframsulfid enthält vor dem Einbau in den Hochdruckofen meist einen geringen Überschuss von Schwefel und daneben auch geringe Mengen Wasser und Schwefelsäure, die bei unvollständiger Abschilferung der Luft vorwiegend durch Oxidation von adsorbierten Wasserstoff und überschüssigen Schwefel entstehen. Das Verhältnis von Wolfram zu Schwefel ist also beim technisch hergestellten Katalysator nicht absolut konstant. Während manchmal ein geringer Schwefelüberschuss vorkommt ist meist der Schwefel etwas im Überschuss vorhanden sodass das Molekülverhältnis bis zu $1 : 2,2$ betragen kann.

Der gebrauchte Kontakt unterscheidet sich, wie an einer Probe gezeigt wurde, äußerlich sehr wenig von frischem und entspricht etwa der Formel des frischen W_2S_3 . Der Hauptgrund für die Aktivitätsänderung ist die teilweise irreversible Beladung mit hochmolekularen, wasserlöslichen Kohlenwasserstoffen, wobei es sich wohl meist um Kondensationsprodukte handelt. Ausser geringen Mengen Wasserstoff wurden beispielsweise 2 % Kohlenstoff in der Elementaranalyse ausgebauter Kontakte nachgewiesen.

Nach dem Ausbau aus den Kontaktöfen lässt sich der Katalysator in sehr einfacher Weise aufarbeiten. Er wird mit Luft abgeröstet und das erhaltene Röstgut ähnlich wie Wolframsulfidhydrat weiterverarbeitet.

Wolframsulfid scheint uns als reiner Stoff ein ganz besonders interessantes Beispiel eines Katalysators für die heterogene Katalyse zu sein. Überlegt man sich, welche strukturellen

Eigenschaften des Wolframsulfids ausser den für die Stabilität günstigen Schmelzpunkt für seine katalytische Wirkung massgebend sein können, so dürfte das wesentliche im Vorliegen eines Schichtgitters zu suchen sein. Hier mögen günstige Gitterabstände, insbesondere aber die van der Waals'schen Kräfte innerhalb der grossen Schichtabstände eine fördernde Rolle spielen. Überdies bringt die Pseudomorphosegestalt des Wolframsulfids nach dem Ammoniumsulfowolframat eine starke Anlockerung feinstkristalliner Bauelemente mit sich; in Verein mit dem mosaikähnlichen Gitterbau durch grössere Elementarbereiche werden auf diese Weise neben grosser Oberflächenentwicklung katalytisch aktive Zentren entstehen können. Überschüssige Schwefel- oder Wolfram-Ionen an den Rändern grösserer Gitterkomplexe, wie sie eine Betrachtung des Modells in Abb. 3 zeigt, mögen sich ebenfalls verteilhaft auswirken.

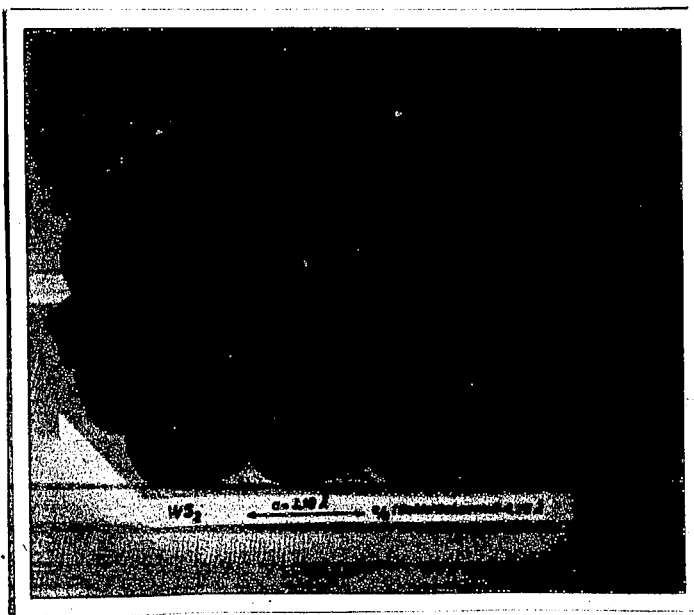
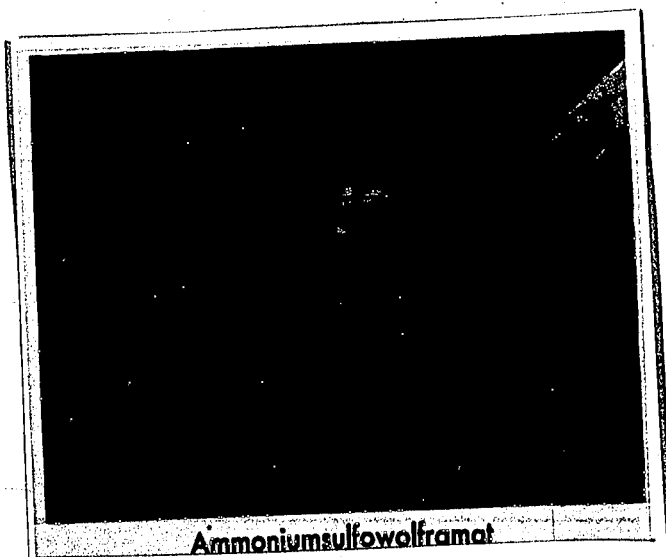


Abbildung 3.

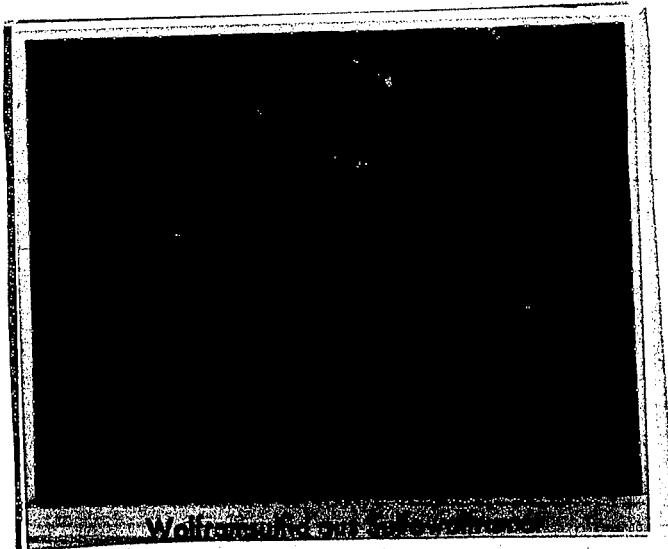
Möglicherweise kann an diesen Stellen überschüssiger Schwefel teilweise besonders aktive Stellen für die Besetzung durch die Reaktionssteilnehmer elastisch freigeben. Weitere Untersuchungen hierüber sind in Gange.

Schon bei der oben beschriebenen Herstellung aus Ammoniumsulfowolframst lässt sich eine für die katalytische Wirksamkeit wahrscheinlich bedeutsame Beobachtung machen. Das Ammoniumsulfowolframst kristallisiert in wohl ausgebildeten flächenprismatischen monoklinen Kristallen. Das durch thermische Zersetzung daraus erzeugte Wolframsulfid zeigt im Mikroskop, wie aus Abb. 4a und 4b zu ersehen ist, noch dieselbe äußere Kristallform. Die Kristalle sind un-



Ammoniumsulfowolframst

Abbildung 4a



Wolframsulfid

Abbildung 4b

durchsichtig geworden, aber die Umrisse sind noch deutlich zu erkennen. Man sieht, dass eine gewisse Schrumpfung eingetreten ist und kann bei unmittelbarer Beobachtung sogar Poren und kleine Risse feststellen, durch die Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwichen sind. Es liegt offenbar eine Pseudomorphose von WS_2 nach Ammon-

gulten Wolframäquivalent vor. Sie scheint für eine gute katalytische Wirkung vorteilhaft zu sein, da es ein effizientestes System von ungenutzten zugehöriger Poren geschaffen wird.

Die günstige Wirkung der Facettenmorphose wird dadurch bestätigt, dass gleich durch Beschichtung aus Ammoniumwolframat gewonnenes Wolframsulfid, dessen gute katalytische Eigenschaften schon erhalten wurden, eine Facettenmorphose nach Ammoniumwolframat zeigt.

Die Röntgenaufnahme, Abb. 5, zeigt tatsächlich, dass unser Wolframsulfid trotz des monoklinen Kristallhabitus bereits in der niedrigen hexagonalen Struktur vorliegt, aber in einem kleinen

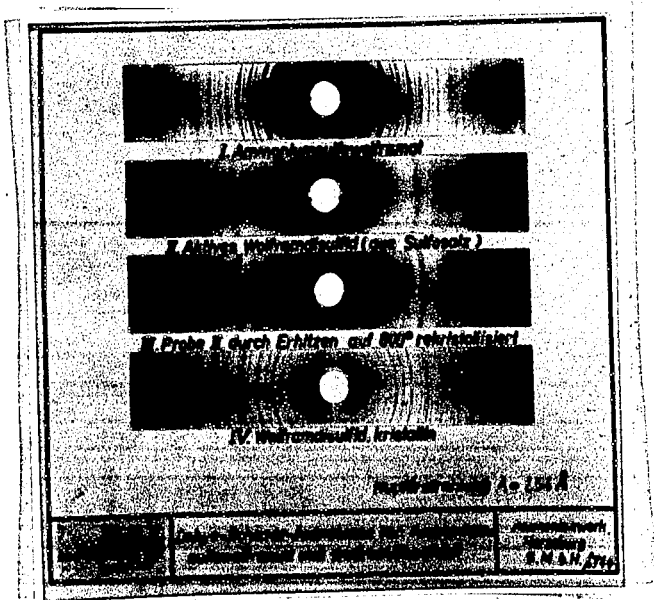


Abb. 5. Röntgenaufnahme.

Teilchen. Während das Ammoniumwolframat entsprechend seiner niedrigen Symmetrie ein sehr reiches Debye-Scherrer-Diagramm gibt, zeigt das aus ihm entstandene Wolframsulfid ein Diagramm von zunächst verbreiterten Linien, die des hexagonalen Gitters von

gewöhnlichem Wolframsulfid zugeordnet werden können. Die Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man durch Erhitzen auf höhere Temperaturen einen Übergang des Diagrammes in das des gewöhnlichen kristallisierten Wolframsulfids erhält. Die anscheinend andere Linienverteilung der Aufnahme IV beruht nur auf einer Änderung der Intensitäten, die wahrscheinlich durch mechanische Orientierung des schuppenförmigen Präparates hervorgerufen worden sind.

Andererseits erhält man durch Einhalten einer besonders niederen Temperatur (250°) bei der Zersetzung ein amorphes Wolframsulfid (Abb. 6), während der betriebsmäßig hergestellte Katalysator, dessen Diagramm wegen der grösseren Dispersion ausser mit

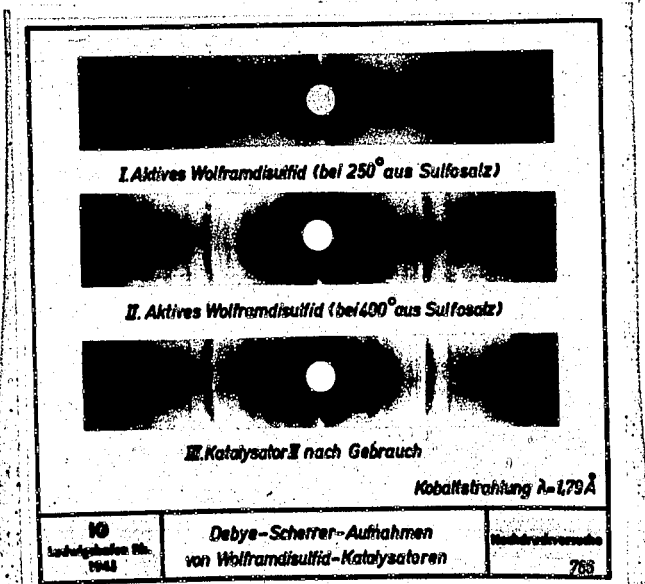


Abbildung 6

Kupfer auch mit Kobaltstrahlung aufgenommen wurde (Abb. 6), Linien von mässiger Breite zeigt, die auch nach jahrelangen Gebrauch nur eben merklich schärfer geworden sind. Man sieht daraus, dass die

gewöhnlichen Wolframsulfid zugeordnet werden können. Die Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man durch Erhitzen auf höhere Temperaturen einen Übergang des Diagrammes in das des gewöhnlichen kristallisierten Wolframsulfids erhält. Die anscheinend andere Linienverteilung der Aufnahme IV beruht nur auf einer Änderung der Intensitäten, die wahrscheinlich durch mechanische Orientierung des schuppenförmigen Präparates hervorgerufen worden sind.

Andererseits erhält man durch Einhalten einer besonders niederen Temperatur (250°) bei der Zersetzung ein amorphes Wolframsulfid (Abb.6), während der betriebsmäßig hergestellte Katalysator, dessen Diagramm wegen der grösseren Dispersion ausser mit

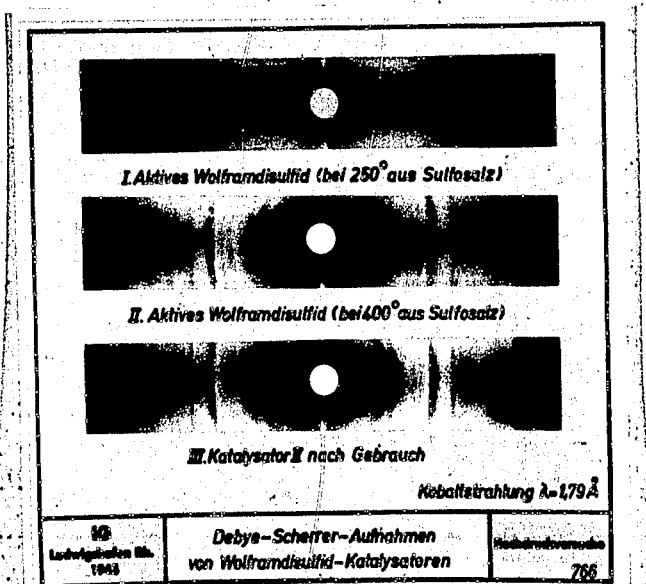


Abbildung 6

Kupfer auch mit Kobaltstrahlung aufgenommen wurde (Abb.6), Linien von mässiger Breite zeigt, die auch nach jahrelangen Gebrauch nur eben merklich schärfer geworden sind. Man sieht daraus, dass die

gewöhnlichem Wolframsulfid zugeordnet werden können. Die Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man durch Erhitzen auf höhere Temperaturen einen Übergang des Diagrammes in das des gewöhnlichen kristallisierten Wolframsulfids erhält. Die anscheinend andere Linienverteilung der Aufnahme IV beruht nur auf einer Änderung der Intensitäten, die wahrscheinlich durch mechanische Orientierung des schuppenförmigen Präparates hervorgerufen worden sind.

Andererseits erhält man durch Einhalten einer besonders niederen Temperatur (250°) bei der Zersetzung ein amorphes Wolframsulfid (Abb.6), während der betriebmäßig hergestellte Katalysator, dessen Diagramm wegen der grösseren Dispersion ausser mit

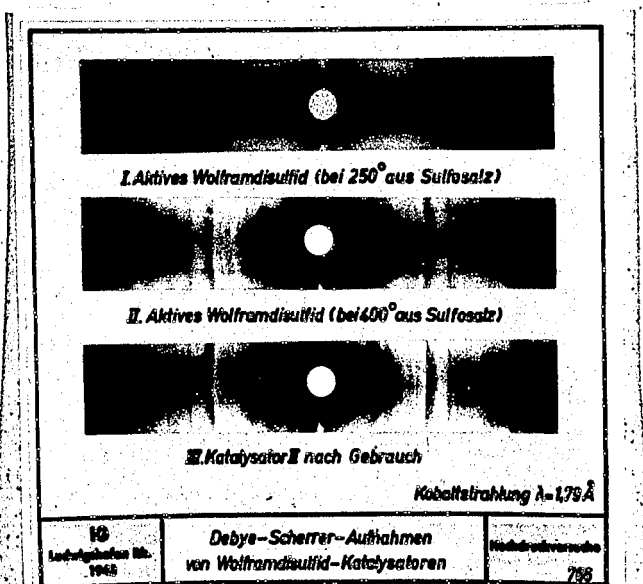


Abbildung 6

Kupfer- auch mit Kobaltstrahlung aufgenommen wurde (Abb.6). Linien von mässiger Breite zeigt, die auch nach jahrelangen Gebrauch nur eben merklich schärfer geworden sind. Man sieht daraus, dass die

im Betrieb eingetretene Einflüsse an Aktivität keinesfalls allein auf Kristallvergrößerung zurückgeführt werden kann.

Die Verbreiterung der Linien beim aktiven Wolframsulfid kann durch eine Verkleinerung der Kristallite sowie auch durch Störungen im Gitteraufbau verursacht sein. Da Wolframsulfid ein Schichtengitter ähnlich wie Graphit bildet, sind blättchenförmige Primärteilchen zu erwarten. Nimmt man Linienverbreiterung durch Teilchenverkleinerung an, so errechnet sich für den aktiven Katalysator eine durchschnittliche Blättchendicke von ca. $3 \cdot 10^{-7}$ cm, entsprechend etwa 5-6 Wolframsulfidschichten, während beim durch Erhitzen rekristallisierten Katalysator die Kristalldimensionen etwa das Doppelte betragen. Die Blättchenbreite dürfte größer sein als die Dicke. Außerdem sind aber Gitterstörungen vorhanden, die darauf zu bestehen scheinen, dass die einzelnen Wolframsulfidschichten nicht genau übereinanderliegen. Auch diese Störungen sind möglicherweise für die katalytische Wirksamkeit wichtig.

Auch die Elektronenbeugung wurde von uns als Hilfsmittel zur Untersuchung der Katalysatoren herangezogen. Wenn auch bei dem reinen WS_2 die Ergebnisse dabei bisher noch nicht über die mit Röntgenstrahlen erhaltenen hinausgehen, so sei doch eine interessante Beobachtung an Mischkatalysatoren aus verschiedenen Schwefelwasserstoffsulfiden erwähnt. Bei diesen zeigten Elektronenbeugungsaufnahmen der frischen Katalysatoren nur die Linien der Hauptkomponente, während bei längere Zeit gebrauchten Katalysatoren auch die Linien der Zusatzkomponente auftraten. Die Röntgenstrahlenuntersuchung ergab in diesem Falle zwischen frischem und gebrauchtem Katalysator

tor keinen solchen Unterschied.

Für den Techniker sind Untersuchungen wie die Röntgen- und Elektroneninterferenzen nur ein Mittel, um die Weiterentwicklung katalytischer Verfahren zu fördern. Die mitgeteilten Werte sind daher nicht als abgerundete Untersuchung zu betrachten, sie stellen vielmehr orientierende Messungen dar, die noch fortgesetzt werden. Dies gilt vielleicht noch verstärkt für die folgenden Adsorptionsmessungen und für die Hydrierversuche an einheitlichen Ausgangsstoffen.

Messungen von Adsorptionsisothermen mit einem chemisch indifferenten Gas, Argon, ergeben die spezifische Grösse der Oberfläche des Katalysators. Dabei bieten die Adsorptionsmessungen am Wolframsulfid gewisse Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist, eine saubere, von Schwefel, Schwefelsäure und dergl. freie Wolframsulfidoberfläche zu erhalten. Die Adsorptionsmessungen enthalten daher eine gewisse Unsicherheit.

Mit etwa 50 m^2 Oberfläche je ccm mit Katalysator gefülltem Raum liegt der Wolframsulfidkatalysator wie die Abbildung 7

Katalysatoroberfläche	m^2 je 1g Katalysator	m^2 je 1ccm Katalysatorraum
Aktiv-Kohle	400	150
Kieselsäuregel	110	50
Wolframsulfid, aktiv (aus Sulfosalz)	20	50
Bimsstein	1	0,5

IG
Lehrstuhl für Katalyse
1949
Spezifische Oberflächen verschiedener Katalysatoren
Hauptlaboratorium
Hochdruckversuche
2.3

Abbildung 7.

tor keinen solchen Unterschied.

Für den Techniker sind Untersuchungen wie die Röntgen- und Elektroneninterferenzen nur ein Mittel, um die Weiterentwicklung katalytischer Verfahren zu fördern. Die mitgeteilten Werte sind daher nicht als abgerundete Untersuchung zu betrachten, sie stellen vielmehr orientierende Messungen dar, die noch fortgesetzt werden. Dies gilt vielleicht noch verstärkt für die folgenden Adsorptionsmessungen und für die Hydrierversuche an einheitlichen Ausgangsstoffen.

Messungen von Adsorptionsisothermen mit einem chemisch indifferenten Gas, Argon, ergeben die spezifische Grösse der Oberfläche des Katalysators. Dabei bieten die Adsorptionsmessungen an Wolframsulfid gewisse Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist, eine saubere, von Schwefel, Schwefelsäure und dergl. freie Wolframsulfidoberfläche zu erhalten. Die Adsorptionsmessungen enthalten daher eine gewisse Unsicherheit.

Mit etwa 50 m^2 Oberfläche je ccm mit Katalysator gefülltem Raum liegt der Wolframsulfidkatalysator wie die Abbildung 7

Katalysatoroberfläche	m^2 je 1g Katalysator	m^2 je 1ccm Katalysatorraum
Aktiv-Kohle	400	150
Kieselsäuregel	110	50
Wolframsulfid, aktiv (aus Sulfesatz)	20	50
Blinsstein	1	0,5

IG
Lehrstuhl für Katalyse
1943

Spezifische Oberflächen verschiedener Katalysatoren

Hauptabdruckum
Hochdruckversuche
23

Abbildung 7.

Zeigt bei den oberflächenaktiven Stoffen, wie etwa Aktiv-Kohle und Kieselsäuregel, und damit erheblich über normalerweise als porös bezeichneten Stoffen, wie Bimsstein. Die innere Oberfläche des Wolframsulfidkatalysators ist über hunderttausendmal grösser als die äussere Fläche der Tabletten. Aus der Grösse dieser Oberfläche berechnet sich eine Teilchengrösse, die noch etwas über der Grösse der Primärteilchen der Röntgenanalyse liegt.

Aus den Adsorptionsisothermen des Argons am Wolframsulfid ergab sich eine Adsorptionswärme von 2500-3500 cal/Mol. Dies zeigt, dass es sich nur um eine ganz lockere adsorptive Bindung handelt, wie es bei einem Edelgas auch nicht anders zu erwarten ist, und dass damit die adsorbierten Mengen wirklich ein Mass für die Oberfläche liefern, wie es eben bei der Berechnung der Oberfläche auch angenommen war.

Adsorbiert man aber statt des chemisch indifferenten Argons weniger indifferente Gase, z. B. Kohlenwasserstoffe, so tritt der auswählende Charakter der Adsorption in Erscheinung. Die Abbildung 8 zeigt einige wenige Zahlen die, aus einer Reihe von Adsorptionsisothermen an Aktiv-Kohle, Kieselsäuregel und

ccm adsorbiertes Gas pro ccm Katalysatorraum	Argon	Äthylen	Äthan	Wasserstoff
Aktiv-Kohle	0,02 (100)	2,7 (100)	2,6 (100)	0,02 (100)
Kieselsäuregel	0,005 (25)	0,25 (9)	0,1 (4)	0,02 (100)
Wolframsulfid, aktiv (aus Sulfosalz)	0,013 (65)	7,8 (290)	2,1 (80)	0,55 (2 700)

Gasaufnahme bei 0°C u. 5mm Gleichgewichtsdruck für Wasserstoff 40 "

IG Lehrstuhl für Katalyse 1940	Gasadsorption an verschiedenen Katalysatoren	Hauptlaboratorium Hochdruckversuche 717
--------------------------------------	---	---

Abbildung 8

Wolframsulfid herausgegriffen, dies verdeutlichen sollen.

Kieselblechregal nimmt bei gleichem Druck von 5 mm Hg und gleicher Temperatur von 0° zwanzig mal soviel Äthan auf als Argon und fünfzigmal soviel Äthylen. Kohle nimmt 130 mal soviel Äthan auf und ungefähr ebensoviel Äthylen; Wolframsulfid aber nimmt 160 mal soviel Äthan auf und 600 mal soviel Äthylen; d.h. Wolframsulfid zeigt eine starke spezifische Adsorption für Kohlenwasserstoffe und bevorzugt das ungesättigte Äthylen.

Diese auswählende Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie auch die von Wasserstoff an Wolframsulfid ist eine aktivierete Adsorption; d.h. bei gleichem Druck wird bei höherer Temperatur z.B. 50° in Gegensatz zu Argon oder Äthan weniger oder Äthylen, Butylen oder Wasserstoff adsorbiert als bei niedrigerer Temperatur. Man könnte versucht sein, aus diesen Festen abzuleiten, dass Wolframsulfid ein guter Hydrierkatalysator ist; doch kann aus Adsorptionsmessungen allein die Brauchbarkeit eines Katalysators für die Partialhydrierung nicht gefolgert werden.

Als ersten Anhalt für die Bestimmung der Aktivität eines Katalysators ist außer den adsorbierten Mengen auch die Veränderlichkeit anzusehen, mit der die Adsorption verläuft. Unter Umständen kann dieser Vorgang für den Verlauf der katalytischen Reaktion massgebend werden. Die Abbildung 9 zeigt die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasserstoff durch Wolframsulfid bei 0° und bei 50° in den beiden oberen Kurven. Adsorbiert man vor dem Eintritt des Wasserstoffs in die Apparatur eine der

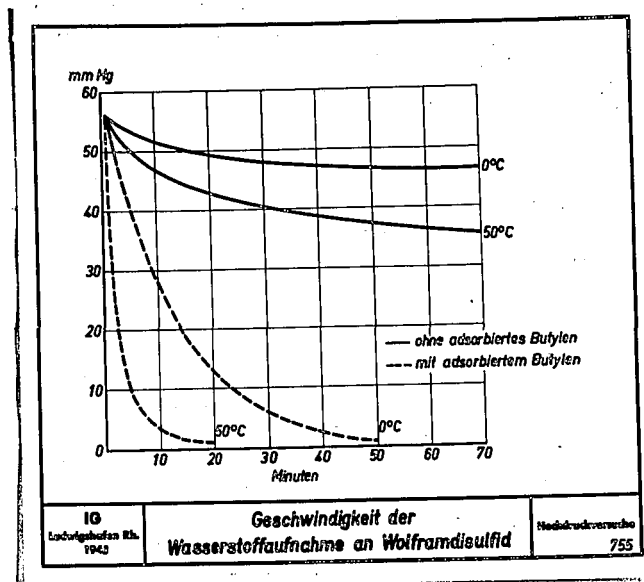


Abbildung 9.

anzuwendenden Menge Wasserstoff entsprechende Menge Butylen, so verläuft die Aufnahme des Wasserstoffs gemäss den beiden anderen Kurven nur schneller, weil der auf dem Kontakt sitzende ungesättigte Kohlenwasserstoff den Wasserstoff jeweils rasch verbraucht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein durch längeren Betrieb inaktiver gewordenes Wolframsulfid ein bedeutend verringertes Adsorptionsvermögen hat.

Die beschriebenen Reaktionen in der Adsorptionsschicht verlaufen bei Zimmertemperatur sehr langsam. Dagegen beschleunigt der Wolframsulfidkatalysator eine andere Reaktion, nämlich die Knallgas-Umsetzung, schon bei Zimmertemperatur ausserordentlich; allerdings wird hierbei der Katalysator vergiftet, sodass nach einigen Stunden kein Umsatz mehr erfolgt.

Die Reaktionen, für die der Wolframsulfidkatalysator entwickelt wurde, d.h. die Hydrierung und Spaltung von Ölen bei hohem Druck, z.B. 200 atm, verlangen mit technisch nutzbarer Ge-

Schwindigkeit erst bei höherer Temperatur. Das dieses wichtigste Anwendungsgebiet behandelt wird, seien einige Beispiele für Teilreaktionen angeführt, die bei der katalytischen Druckhydrierung nebeneinander bzw. nacheinander verlaufen und die alle mit dem einen Wolframsulfidkatalysator durchgeführt werden können.

Die meisten Ergebnisse stammen aus technisch durchgeführten Reaktionen, die übrigen aus Versuchen mit strömenden Reaktionsteilnehmern. Die Durchsätze an Produkt sind dann so gewählt, dass sie auch in technischen Systemen anwendbar sind.

Zunächst werden an Hand der Abbildung 10 einige Reaktionen

Reaktionstyp	Beispiel	Reaktionsbedingungen				Umsatz %
		Temp. °C	Druck atm	Cl.-teil.-druck atm	Durchsatz kg/l Kat. h	
Olefinhydrierung	Diisobutylen → Isooktan	216	250	20	2,0	99
Aromatenhydrierung	Benzol → Cyclohexan	322	200	3	0,1	99
	Naphthalin → Dekalin	336	200	3	0,9	90
Naphthendehydrierung	Methylcyclohexan → Toluol ¹⁾	485	50	6	0,5	90 ²⁾
	Cyclohexan → Benzol ¹⁾	485	50	6,5	0,5	80 ²⁾
Reduktion von organischen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen	Verhydrierung von Braunkohlemittelöl mit 18 % Phanolen 4 % Stickstoffbasen 2,5 % Schwefelverbindungen	380	200	8	1,0	99,5 99,5 99

1) an Wolfram-Nickelsulfid-Kontakt
2) Etwa dem Gleichgewichtwert entsprechend

IG Ludwigshafen Rh. 1963	Reaktionen an Wolframsulfid ohne Änderung des C-Gerüsts	Hochdruckversuche n 759
--------------------------------	--	----------------------------

Abbildung 10.

beschrieben, die ohne Änderung des Kohlenstoff-Gerüsts verlaufen. Hier ist die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen zu nennen. Schon wenig über 200°C gelingt es, Olefine praktisch vollständig aufzuhydrieren, wie am Beispiel der Hydrierung von Diisobutylen zu Isooktan gezeigt ist. Höhere Temperaturen, etwas

über 300°C, werden benötigt, um Aromaten aufzuhydrieren, wobei die Hydrierung von Naphthalin zu Dekahydronaphthalin leichter verläuft als die von Benzol zu Cyclohexan.

Natürlicher Beschleuniger der Wolframsulfidkatalysator auch die umgekehrte Reaktion, nämlich die Dehydrierung. Aus Gleichgewichtsgründen sind hierbei höhere Temperaturen erforderlich. Für die Dehydrierung niedriger Naphthene sind - selbst bei geringeren Wasserstoffdruck von 50 atm - Temperaturen von weit über 400°C erforderlich. Da bei diesen Temperaturen Wolframsulfid auch spaltet, verläuft z.B. bei Cyclohexan bei 500°C und 50 atm Wasserstoffdruck neben der Dehydrierung sehr schnell seine Aufspaltung. Es gelingt aber durch Zusatz von Nickelsulfid oder dergleichen die Spaltwirkung des Wolframsulfids weitgehend zurückzuführen, sodass sich Cyclohexan bzw. Methylcyclohexan mit einem Nickel-Wolframsulfid-Katalysator ohne Katalysator-Abklängen so weit in Benzol bzw. Toluol umwandeln lassen, wie dies nach dem Gleichgewicht zu erwarten ist.

Hierbei sei hier bemerkt, dass die Spaltwirkung von Wolframsulfid bei gewöhnlichem Druck sehr viel kleiner ist. Cyclohexan und ähnliche Naphthene werden ohne Spaltung dehydriert. Auch Erdöl lassen sich bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von 400-450°C unter Wasserstoffabspaltung und sehr geringer Aufspaltung dehydrieren. Die Reaktion verläuft vermutlich in der Weise, dass sehr schnell wasserstoffärmere, schwerer spaltbare Verbindungen entstehen, die die Spaltung behindern. Allerdings blingt hieraus der Katalysator infolge der Ablagerung von wasserstoffarmen Kondensationsprodukten schnell ab.

Derartige kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator, die durch Dehydrierungs- und Kondensationsreaktionen entstehen, spielen nicht nur beim katalytischen Kracken von Ölen ohne Wasserstoff eine grosse Rolle; sie sind auch bei der Hydrierung unter hohem Druck ein wichtiger Grund für das allmähliche Nachlassen der Katalysator-Aktivität. Man weiss sie hier durch Wahl eines geeigneten Siedebereiches und Reinheit der Rohstoffe, genügenden Wasserstoffpartialdruck und Ausschluss zu hoher Temperaturen zu vermeiden. Kohlenstoffhaltige Abscheidungen sind nicht für alle Reaktionen schädlich. Wo sie jedoch den Reaktionsablauf stören und sich nicht vermeiden lassen, da wendet man zweckmässig andersartige Katalysatoren als Wolframsulfid an, die sich in einfacher Weise, z.B. durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator, auf ihre ursprüngliche Aktivität bringen lassen.

Eine weitere Reaktion, die ohne Änderung des Kohlenstoffgerüsts verläuft, ist die Reduktion organischer Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Statt der Hydrierung einheitlicher Verbindungen ist hier als Beispiel die Vorhydrierung von Braunkohlemittelöl gegeben. Bei etwa 400° werden die darin enthaltenen Phenole, Stickstoffbasen und Schwefelverbindungen praktisch vollständig zu Kohlenwasserstoffen reduziert, dabei bleibt dahingestellt, wie weit bei der Reduktion der Phenole oder Stickstoffbasen eine gewisse reaktionshemmende Wirkung dieser Stoffe oder ihrer Reaktionsprodukte für die erforderliche, relativ hohe Temperatur verantwortlich zu machen ist.

In der Abbildung 11 sind einige Reaktionen reiner Stoffe dargestellt, die an Wolframsulfid mit Änderung des Kohlenstoff-

Reaktionstyp	Beispiel	Reaktionsbedingungen				Um- satz %
		Temp. °C	Druck atm	U- teil- druck atm	Durch- satz kg/ Kat. h	
Isomerisierung	n-Butan → i-Butan	400	200	160	0,5	35
	Cyclohexan → Methyl- cyclopentan	408	250	27	1,0	90
	Benzol → Methyl- cyclopentan	408	250	27	1,0	90
Spaltung von Paraffinen	Isoktan → Niedriger siedende KW-Stoffe	400	250	18	1,5	40
	Paraffinöl → Benzin bis 260-320° 180°	408	220	5	1,0	90
	n-Heptan → Niedriger siedende KW-Stoffe	435	250	20	1,5	15
Spaltung von Naphthenen	Dekalin → Niedriger siedendes Benzin	408	220	6	1,1	90
10 Ludwigshafen Rh. 1943	Reaktionen an Wolframsulfid mit Änderung des C-Gerüsts				Niederdruckversuche 757	

Abbildung 11.

Gerüsts verlaufen. Hier sind Temperaturen von etwa 400° an erforderlich, bei denen neben der Hauptreaktion schon eine Gasbildung erfolgt.

Ohne Änderung der Molekülgrösse in der Hauptreaktion verlaufen einige Isomerisierungsreaktionen. So gelingt es Normalbutan in Isobutan, das unter anderem zur Herstellung von Isooktan benötigt wird, umzuwandeln. Der in der Abbildung angegebene Umsatz von 35% entspricht etwa dem Gleichgewicht zwischen Normal- und Isobutan bei der Versuchstemperatur. Eine weitere leicht verlaufende Isomerisierungsreaktion ist die Umwandlung von Cyclohexan in Methylcyclopentan. Sie verläuft neben einer geringen Gasbildung mit einem Umsatz von rund 90 % ebenfalls bis zur Einstellung des Gleichgewichtswertes. Da Benzol unter den angegebenen Bedingungen vollständig in Cyclohexan übergeführt wird, erfolgt auch seine Umwandlung in Methylcyclopentan.

Bei 400°C und 200-300 atm Druck verläuft auch schon die Spaltung von Paraffinen. Isooktan z.B. wird zu niedriger molekularen Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Ein Paraffinöl vom Siedebereich $260\text{--}320^{\circ}\text{C}$, das weitgehend aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen besteht, lässt sich ebenfalls sehr leicht in unter 180°C siedendes Benzin spalten. Dagegen erfordert die Spaltung des niedriger molekularen Normalheptans, wie die Temperatur von 435°C und der kleine Umsatz von 15 % zeigen, schon wesentlich schärfere Bedingungen. Neben der Spaltung geht die Isomerisierung einher.

Die Spaltung von Naphthenen, wie z.B. Dekahydronaphthalin, verläuft auch schon bei 408°C mit grosser Geschwindigkeit. Höher kondensierte, stabil gebaute Ringsysteme, wie Perhydropyren oder Perhydroceronen werden unter diesen Bedingungen schon teilweise dehydriert; sie werden aber auch vor allem bei kleinerem Durchsatz und auch bei höherem Druck - wie die ihnen zu grunde liegenden Aromaten - hydrierend gespalten.

Die Beobachtungen an reinen Stoffen sind für den Techniker ein wichtiges Hilfsmittel bei der Beurteilung von Katalysatoren; entscheidend sind jedoch die Reaktionen, die ein Katalysator an den praktisch verfügbaren Rohstoffen gibt. An technischen Reaktionen wurden die katalytischen Eigenschaften von Wolframsulfid aufgefunden und erprobt; sie sind jetzt noch für die Fortschritte bei der Entwicklung des Verfahrens grundlegend. Um einen Überblick zu geben, folgen eine Reihe von Beispielen für die vielseitige Anwendungsmöglichkeit des Wolframsulfidkatalysators.

Zunächst seien einige Beispiele für die raffinierende Hydrierung betrachtet;

Die Diisobutylenhydrierung, die schon erwähnt wurde (vgl. Abbildung 10) ist ein Beispiel für eine einheitliche, auch technisch durchgeführte Reaktion. In der Praxis wird sie meist bei wesentlich niedrigeren Drucken als 250 atm durchgeführt.

Im allgemeinen verlaufen in der Technik mehrere Reaktionen neben- bzw. nacheinander, wie Abbildung 12 zeigt. Katalysator und Arbeitsbedingungen müssen so gewählt werden, dass möglichst nur die gewünschten Reaktionen beschleunigt werden.

Verfahren	Reaktionsbedingungen				Hauptreaktion		Nebenreaktion
	Temp. °C	Druck atm	Ölteil- druck atm	Durch- satz kg/l u.h	Hydrierung der	Reduktion von	Aufspaltung zu niedriger sied. Produkten
Rohbenzolraffination zu Motorenbenzol	320	40	3	1,25	Olefine	S, O	0
TI-Hydrierung von Braunkohlenschwefel zu Gasöl, Schmieröl und Paraffin	360	300	Sumpf- phase	0,5	Aromaten Olefine	O, N, S	10
Vorhydrierung von Sumpphaseprodukten aus Braun- und Steinkohle	370	200	8	1,0	Aromaten Olefine	O, N, S	10

IG
Ludwigshafen Rh.
1945

Beispiele für die raffinierende
Hydrierung mit Wolframsulfid

Hochdruckversuche
767

Abbildung 12.

Bei der Rohbenzolraffination, die bei etwa 300°C durchgeführt wird, werden Olefine aufhydriert und Schwefel- und Sauerstoffverbindungen fast vollständig reduziert. Durch Anwendung von nicht zu hohen Drucken kann die hier unerwünschte Aufhydrierung von Aromaten praktisch unterdrückt werden, sodass das raffinierte Motorenbenzol höchstens 5% Hydroaromaten enthält.

Eine andere raffinierende Hydrierung, die in flüssiger Phase an Wolframsulfid verläuft, ist die sogenannte Hochtemperaturhydrierung von Braunkohlenschwelteer. Hier werden nicht nur Olefine aufhydriert, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen reduziert, sondern auch aromatische Ringe, wie sie z.B. in den Asphaltstoffen vorliegen, so weit hydriert, dass man aus Braunkohlenteer in einer Stufe wasserstoffreiche Gasöle, gute Schmieröle und Reinparaffin gewinnen kann. Während das durch Destillation aus Braunkohlenschwelteer gewonnene Dieselöl etwa 14 % Phenole enthält und eine Cetanzahl von etwa 20 hat, ist das TH-Dieselöl praktisch phenolfrei und hat eine Cetanzahl von etwa 50. Das aus den hochsiedenden, harz- und asphalthaltigen Ölen entstandene Schmieröl ist ein Maschinenöl mit guter Temperatur-Viskositätskurve.

Die sogenannte Vorhydrierung von Mittelölen ist eine ähnliche Reaktion. Ihr kommt technisch eine grosse Bedeutung zu, da es sich insbesondere mit der Weiterentwicklung der Katalysatoren unter dem Gesichtspunkt der Einsparung des knappen Wolframs und der Verbesserung der Benzinqualität als zweckmässig erwiesen hat, die Sumpfasphaltprodukte aus Kohlen, Teeren und Kehlen nicht in einer Stufe in Benzin überzuführen, sondern sie erst vorzhydrieren und dann zu benziniieren. Bei der Vorhydrierung werden wiederum die Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen reduziert, die Olefine und ein Teil der Aromaten aufhydriert. Soweit das vorhydrierte Mittelöl nicht zur Benzinherstellung gebraucht wird, kann es als gutes Dieselöl Verwendung finden. Unter schärferen Bedingungen lässt sich die Aufhydrierung des Mittelöles so weit treiben, dass sogar aus dem aromatischen Steinkohlemittelöl

wasserstoffreiches Leuchtöl entsteht. Das bei der Verhydrierung anfallende Benzin ist soweit es nicht schon aus der Sumpffphase stammt zum grössten Teil nicht durch Spaltung des Mittelöles, sondern durch Reduktion von Phenolen entstanden.

Für die Verhydrierung wird jetzt statt des Wolframsulfides vielfach ein verdünnter Wolframsulfidkatalysator angewandt. Bei der gegenwärtigen Rohstofflage gehen die Bestrebungen dahin, den Wolframingehalt immer mehr bis zum vollständigen Wegfall zu senken. In ähnlicher Richtung werden die Benzinierungskatalysatoren entwickelt.

Ehe auf die Benzinierung eingegangen wird, sei an technischen Reaktionen noch die Schmierölverbesserung erwähnt. Sie erfolgt durch intensive Aufhydrierung der in geringwertigen Schmierölen enthaltenen Aromaten und liefert aus solchen Ölen unter gleichzeitiger Entfernung der Schwefelverbindungen Schmieröle mit flacher Temperatur-Viskositäts-Kurve. Bei diesem Verfahren ist der Anteil der Spaltung grösser als bei der Verhydrierung, weil die hochmolekularen Ausgangsstoffe eine grössere Spaltgeschwindigkeit haben als die Mittelöle. Es entstehen etwa 30 % niedriger siedende Kohlenwasserstoffe. Durch hohen Druck, z.B. von 700 atm, wird die Geschwindigkeit der Hydrierung stärker erhöht als die der Spaltung. Höherer Druck ist daher für diese Reaktion vorteilhaft, wenn sich auch schon bei 250 atm mit Wolframsulfid gut arbeiten lässt. Entscheidend ist der Katalysator; denn selbst eine Druckerhöhung auf z.B. 1000 atm führt beim Arbeiten ohne Katalysator nicht zu einem Flacherwerden der Temperatur-Viskositäts-Kurve des Schmieröles.

Die spaltende Hydrierung von Mittelölen, kurz Benzini-
 rung genannt, stellt den Hauptschritt bei der Herstellung von Auto-
 und Flugbenzin dar und hat daher überragende technische Bedeu-
 tung. Ihr Verlauf bestimmt in erster Linie nicht nur die Ausbeute,
 sondern auch die Qualität des Benzins. Durch Wasserstoff unter
 hohem Druck wird am Katalysator nicht nur die Hydrierungsgeschwin-
 digkeit, sondern auch die Spaltgeschwindigkeit stark erhöht.

In Abbildung 13 sind 2 Beispiele für die spaltende Hy-
 drierung von Mittelölen an Wolframsulfid gegeben.

Verfahren	Reaktionsbedingungen				Hauptreaktion Aufspaltung zu niedriger siedenden Produkten	Nebenreaktion	
	Temp. °C	Druck atm	Ölteil - druck atm	Durch- satz kg/t.u.h		Hydri- rung	Reduk- tion
Benzingewinnung aus paraffinischem Erdöl- Mittelöl (einmaliger Durchgang)	380	300	15	1,0	60	Olefine	S
Benzingewinnung aus Braun- u. Steinkohle- Mittelöl (einmaliger Durchgang)	400- 420	200- 300	12	1,0	50	Olefine Aromaten	O, N, S

IG
 Ludwigshafen Rh.
 1943

Beispiele für die spaltende
 Hydrierung mit Wolframsulfid

Modifiziert von
 e 702

Abbildung 13.

Wasserstoffreiche, paraffinische Mittelöle, z.B. aus
 Erdöl, lassen sich schon bei 380° verhältnismäßig leicht aufspalten
 und geben lagerbeständige gesättigte Benzine. Höhere Temperaturen er-
 fordert bei Wolframsulfid die Benziniierung von Braunkohle und von
 Steinkohlemittelöl, wobei wahrscheinlich eine hemmende Wirkung von
 Phenolen und Stickstoffverbindungen an der Erhöhung der Arbeitsten-

peratur mit Scauld ist. Die gewonnenen Benzine sind vollständig raffiniert, lagerbeständig und frei von ungesättigten Verbindungen. Auch bei dieser Reaktion würde ohne Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen praktisch kein Umsatz eintreten. Gerade hier bei der Benzingerinnung hat Wolframsulfid eine grosse Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gebracht und dadurch eine wichtige Stellung in der Entwicklung des ganzen Verfahrens gewonnen.

Für die Benzinierung finden heute, wie erwähnt, ausser dem reinen Wolframsulfidkatalysator auch andere Katalysatoren Verwendung. Genannt sei ein "verdünnter" Wolframsulfidkatalysator mit nur etwa 5 % der Wolframsulfidmenge in der Raumeinheit, bei dem als aktive Trägersubstanz mit eigener Spaltwirkung eine mit Flussäure vorbehandelte Bleicherde dient. Dieser Katalysator liefert infolge seiner stärkeren Spalt- und schwächeren Hydrierwirkung wasserstoffreichere, klopfestere Benzine, die reicher an isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen sind. Durch geeignete Zusätze zum Wolframsulfid, z.B. durch Eisensulfid, lässt es sich unter geeigneten Arbeitsbedingungen auch für die Herstellung aromatenreicher Benzine aus Steinkohlennittelölen einsetzen, soweit man nicht vorzieht, solche Benzine aus dem Hydrierbenzinen durch Dehydrierung herzustellen. Diese Hinweise über Mischkatalysatoren führen jedoch über das heutige Thema hinaus.

Es sollte an einem Ausschnitt unserer Arbeiten gezeigt werden, wie universell anwendbar eine einzige Substanz bei geeigneter Präparierung als Katalysator bei den zahlreichen Reaktio-

nen der Kohlehydrierung ist. Viele Stellen tragen zur Entwicklung bei. Eine enge Verbindung zwischen Kleinversuch und Technik ist für einen schnellen Fortschritt besonders unerlässlich. Wir möchten aber auch niemals die Stütze vermissen, die die reine Wissenschaft gibt.

Ebenso wie für den Techniker ausgereifte wissenschaftliche Erkenntnisse von grosser Bedeutung sind, so ist es andererseits für den Wissenschaftler vielleicht anregend, von einem kriegswichtigen Gebiet der Praxis zu hören, das durch Vereinigung von erfinderischer und systematischer zäher Arbeit auf den heutigen technischen Stand gebracht wurde und das eine gewisse Abrundung erreicht hat, an dessen Grundlagenforschung aber noch stetig weiter gearbeitet wird.

Für die Unterstützung bei diesem Vortrag durch Zurverfügungstellung von Material und Abbildungen habe ich dem Ammoniakwerk Merseburg, in erster Linie Herrn Dr. Herold, zu danken, weiter dem Ammoniaklaboratorium Oppau sowie seinem früheren Mitarbeiter Herrn Prof. Dr. Brill und dem Hauptlaboratorium Ludwigshafen, besonders Herrn Dr. Schuster. Zuletzt danke ich auch meine Mitarbeiter in den Hochdruckversuchen Ludwigshafen und in den Hydrierwerken.

Gasoline by Hydrogenation

U. S. S. B. S.

Team 46

LU III - 14

Rüschel-
handy

RUHRÖL G.M.B.H.

HUGO STINNES WERKE

Fernsprecher der Gew. Math. Stinnes
Essen 51921 • GLADBECK 2475
GELSENKIRCHEN 37241 • BOTTROP 3283

Drahtwort:
RUHRÖL BOTTROP

Bankverbindungen:
REICHSBANK ESSEN
POSTSCHEK ESSEN 10461

An den
Fachbeauftragten für "Hydrieranlagen"

Herrn
Dr. Dr. Ing. e. h. M. Pier,

Ludwigshafen / Rhein
Friesenheimerstr. 38

Anschrift für Waggonladungen:
Station Mathias Stinnes

für Stückgüter bis 2000 kg
Horst-Emscher-Nord

Geheim!
Einschreiben!

IHRE ZEICHEN

IHR SCHREIBEN

UNS. ABT. U. ZEICHEN

TAGEBUCH-NR.

Dir. Dr. Fr. / Tg.

HAUSRUF:

BOTTROP, Postfach 122
15.2.1945

Sehr geehrter Herr Dr. Pier!

Beiliegend übersenden wir Ihnen im Rahmen des Erfahrungsaustausches einen Bericht über Versuche zur Hydrierung von Steinkohlen - Schwelpech, die in unserem Hauptlabor ausgeführt wurden, zu Ihrer Kenntnisnahme und weiteren Verwendung.

Die Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, Steinkohlen - Schwelpech über festangeordneten Kontakt unter 700 Atmosphären Druck bei guten Leistungen zu hochwertigem Flugbenzin und Heizölen aufzuhydrieren.

Auch die Umwandlung des entstandenen Heizöles zu weiteren hochwertigen Flugkraftstoffen über festangeordneten Kontakt dürfte, falls erstrebt, auf Grund der von uns durchgeführten früheren Versuche mit Heizöl aus Hochtemperaturpech auch für diesen Fall wahrscheinlich keine grösseren Schwierigkeiten bereiten.

Heil Hitler!

RUHRÖL G.m.b.H.

ppa.

ppa.

F. Stinnes *H. Stinnes*

20. Feb. 1945
6 275

1 Anlage.

HOCHDRUCKVERSUCHS
Za 1

Prof. Dr. Hörling

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 des Reichsverfassungsgesetzes vom 24. April 1934 (G. G. III S. 211).
2. Weitergabe nur vor dem Reichsausschuss für die Beförderung als „Tatsachenbericht“.
3. Aufbewahrung unter Verwahrung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

Zu dem Bericht der Ruhröl G.m.b.H. über die
Hydrierung von Steinkohlenschwefel von Dez. 1944.

Der Bericht behandelt:

1. Die Hydrierung von Schwefel in der Sumpphase mit feinverteiltem Kontakt
2. Hydrierung des Schwefels mit festem Kontakt einschliesslich der Entaschung des Schwefels vor der Hydrierung
3. Die Krackung des Schweröls zur Verbesserung der Heizölqualität
4. Die Herstellung von Fliegerbenzin aus dem Sumpfbenzin und Mittelöl.

Die Hydrierung des Schwefels in der Sumpphase mit feinverteiltem Kontakt brachte Schwierigkeiten mit sich und zwar das Zugehen des Vorheizers und Absitzen im Ofen, da der Asphaltgehalt des Schwefels zu schnell abgebaut wurde und infolgedessen Kontaktabsitzen eintrat. Diese Schwierigkeiten konnten in Welheim nur durch Zusatz von Kokereispech überwunden werden. Nach Ludwigshafener Versuchen im 1,5 Liter-Ofen trat diese Schwierigkeit auch auf, wurde aber ohne weiteres durch die Rückführung von eigenem Abschläm der Schwefelhydrierung überwunden. Der Folgerung des Berichtes auf Seite 5 und 6, dass es praktisch unmöglich ist, Schwefel für sich allein zu hydrieren, muss daher aufgrund unserer Ergebnisse und zwar sowohl im 1,5 und 10 Liter-Ofen widersprochen werden. Die Ergebnisse der Sumpphase in Welheim und Ludwigshafen werden in folgenden Tabellen miteinander verglichen.

Tabelle 1
Rohstoffuntersuchungen.

Untersuchung von	Schwefel		Kokereispech	
	Welheim	Ludwigsh.	Welheim	Ludwigshafen
Spez. Gew./100°	-	1,065-1,09	-	1,175
% C	84,7-85,9	83,4-86,7	91,5	91,9
% H	6,6- 6,9	6,7- 7,4	4,5	4,7
Tetralin-Kresol-Festes	0,3- 0,5	0,7- 1,3	10	12
Asphalt	34 - 39	18 - 28	45	35
Erweichungspunkt	68 - 75	64 - 74	65	70

6314

Tabelle 1 zeigt zunächst die Rohstoffanalysen; daraus ergibt sich, dass die verarbeiteten Schwelpeche ziemlich ähnlich waren; die grossen Abweichungen im Asphaltgehalt dürften auf Unterschiede in der Bestimmungsmethode zurückzuführen sein. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Zahlen für Kokerspech angegeben.

Tabelle 2
Versuchsergebnisse.

	Schwelpech		Kokerspech	
	Welheim	Ludwigsh. 1)	Welheim	Ludwigshafen 2)
Leistung -325°	0,2-0,36	0,34-0,45	0,33	0,48
Schweröl-Neulast.	0,41-0,25	0,25-0,23	0,25	0,45
%Vergasung auf Mittelöl + Verg.	18 - 22	15 - 17	25	17
Schweröl Viskos. E/50°	6,5-8,5	5,6 -11,5	2,2 b. 100°	5,2
" -Stockpkt.	-	+ 9 - +13°	-	- 15°

1) 1,5 1 Ofen-Versuche
2) 10 1 Ofen-Versuche

In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben. Sie zeigen bei den Welheim-Versuchen im allgemeinen kleinere Leistung an Mittelöl; im übrigen decken sie sich aber weitgehend.

Für die Verarbeitung des Schwelpechs mit festem Kontakt wurde ein Aluminiumhydroxid mit Molybdän und Chrom verwendet, wie es in Welheim für die Benziniierung von Pechmittelöl entwickelt wurde. Dieser Kontakt zeichnet sich durch geringe Hydrier- und starke Spaltwirkung aus. Bei den ersten Versuchen traten - wie zu erwarten - Schwierigkeiten durch Absitzen der im Schwelpech enthaltenen Asche auf. Eine Abscheidung der Asche gelang durch eine thermische Vorbehandlung mit etwa 0,5% Schwefel in Verbindung mit 30 - 40% Mittelöl bei 400° unter Druck. Danach lässt sich die Asche praktisch vollständig abfiltrieren und die so vorbehandelte "Maische" aus 60 - 70% Schwelpech und 30 - 40% Mittelöl wird bei 440 - 460° und 700 atm. Druck mit Durchsatz 1 (Pechdurchsatz 0,6) über den festen Kontakt geleitet. Die Ergebnisse dieser Hydrierversuche im Vergleich zu unseren Ergebnissen mit feinverteiltem Kontakt sind in Tabelle 3 gegenübergestellt. Zunächst zeigt sich, dass die Leistung kleiner und die Vergasung grösser ist, als bei unseren Sumpphaseversuchen. Dies dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass die Verarbeitung über festen Kontakt in Gegenwart erheblicher Mengen von Mittelöl durchgeführt werden muss.

Tabelle 1

Hydrierung von Schwelzpech mit festem Kontakt verglichen mit der Suspensionshydrierung Lu.

Arbeitsweise	Fester Kat ¹⁾ (Al-Silikat-Mo-Co)		Fein verteilter Kat (Fe-Grade)
N ₂ -Druck atm.	700		600
Temp. °C	440	460	470°
Pechdurchsatz	0,6	0,6	0,9
Hex-Leistung Bi-Mi-325° davon % Benzin	0,05-0,1 (100 %)	0,18 27	0,35 - 0,45 33 - 26
Vergasung/Hex -325° + Vergasung	23(-55?)	(24-)33%	15 - 17 %
Benzin Sp.Gew./15°	0,797	0,797	0,797-0,806 (Phenolfr.)
Ap.	+ 16	+ 15	ca. 18
% Phenole	3,5	-	14 - 17 ²⁾
% Aromaten	-	-	35,5 - 47,5 ²⁾
O.Z.Res.	-	-	75 - 80 ²⁾
Mittelöl Spez.Gew./15°	0,980	0,980	0,954-0,969 ²⁾
Phenole	7	9	13,5 - 16,5
Schweröl Spez.Gew./15°	1,056	1,065	1,05 - 1,07
Visk. °R/50°	5	15	5,8 - 11,5 ²⁾
Asphalt %	0,25	0,35	1,0 (-2,6) ²⁾
Stockpunkt	-22 (-1) ³⁾	--	+ 9 - +15
Koktest	1,3 (0,3) ³⁾	--	0,3(-2,3) ²⁾
Unterer Heizwert	9460 ³⁾	--	9400 - 9800 ²⁾

¹⁾ Mit thermischer Vorbehandlung des Peches mit Schwefel zur Katalyse

²⁾ je nach verarbeiteten Schwelzpech

³⁾ bei thermisch nicht vorbehandeltem Pech.

Ob die Kontaktaktivität bei dieser Arbeitsweise auf die Dauer aufrecht erhalten werden kann, ist aus dem in Bericht enthaltenen Material nicht mit Sicherheit zu entnehmen. Der Versuch währte 28 Tage; Einzeldaten, aus denen man Schlüsse auf die Haltbarkeit des Kontaktes ziehen könnte, werden nicht gegeben. Ein längerer Versuch liegt nicht vor, da die Arbeiten infolge Katalysatorverluste abgebrochen werden mussten. Beim Vergleich der mit festem und feinverteiltem Kontakt erhaltenen Produkte zeigt sich

+) geringe

zunächst, dass Benzin und Mittelöl ziemlich ähnlich sind, lediglich der Phenolgehalt der mit festem Kontakt erhaltenen Produkte ist erheblich niedriger. Ebenso dürfte auch der Raffinationsgrad dieser Produkte, was aus den analytischen Daten nicht zu ersehen ist, besser sein. Immerhin enthält das mit festem Kontakt erhaltene Benzin noch 3,5 % und das Mittelöl 7 - 9 % Phenole. Hier zeigt sich die uns bekannte Raffinativwirkung von Kontakten auf Silikatbasis. Auch die erhaltenen Schweröle ähneln sich im spezifischen Gewicht, Viskosität, Asphaltgehalt, Kokstest und Heizwert weitgehend.

Daß im Heizwert der Schweröle kein Unterschied besteht, ist ein Beweis dafür, dass der Sauerstoffgehalt der bei den beiden Fahrweisen erhaltenen Öle praktisch gleich sein muss. Ein Unterschied besteht lediglich im Stockpunkt, zu Gunsten des mit festem Kontakt erhaltenen Schweröle. Dieser Vorteil ist zum Teil auf die thermische Vorbehandlung der Schwelpech-Maische zurückzuführen. Ob die verbleibende Differenz auf eine andere Wirkung des festen Kontaktes oder auf Unterschiede im Paraffingehalt des Rohstoffes zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden.

Insgesamt ergibt sich also für die Fahrweise mit festem Kontakt, dass sie anscheinend weniger stark spaltend wirkt, als unsere normale Sumpfphase. Die hohe Arbeitstemperatur von 460° (gegenüber 470° bei feinverteiltem Kontakt) zeigt, dass die Spaltwirkung des Kontaktes durch die vorhandenen Asphaltstoffe und Basen des Rohstoffes weitgehend gehemmt ist. Ob der feste Kontakt Vorteile wirtschaftlicher Art bietet, wird noch nachgeprüft, Bilanzen und Kalkulationen sind in Vorbereitung.

Der Stockpunkt und die Viskosität des Schweröle schlechter als bei Schweröl aus Kokereipech, wurde das mit festem Kontakt erhaltene Schweröl thermisch gekrackt. Hierdurch werden eine schwache Spaltung (5%) zu Mittelöl, ferner eine Erniedrigung der Viskosität und des Stockpunktes des Schweröle erzielt, allerdings muss dabei eine Erhöhung des Asphaltgehaltes und Kokstestes in Kauf genommen werden, wie folgende Zahlen zeigen:

	Schweröl der Hydrierung mit festem Kontakt	dasselbe nach Abdestillieren von 5% Benzin und Mittelöl
Spez. Gewicht	1,036	1,057
Viskosität °E/50°	5,7	2,9
Asphalt %	0,23	0,54
Kokstest	0,85	2,9

Die Hydrierung des Sumpfmittelöls- und Benzins in der Gasphase ergab ähnliche Produkte wie sie bei der Hydrierung von Pechmittelöl bzw. Steinkohlenverflüssigungsmittelöl erhalten werden. Das erhaltene Benzin hat etwa 40% Aromaten, die Oktanzahl ist 79,3 (80,4 bei Pechmittelöl) mit 0,12 Blei, 92,4 (91,6).

Die Überladekurve liegt etwa wie die von C₇ und liegt somit im Minimum etwa 2 atm unterhalb von Benzin aus Kokersiepechmittelöl. Ein besseres Benzin allerdings mit höherer Vergasung wurde aus dem B-Mittelöl der Gasphasehydrierung von Schwelpechmittelöl erhalten. Die höhere Oktanzahl und Überladekurve dieses Benzins beruht auf dem hohen Gehalt an leichtsiedenden Anteilen (64% - 100° gegen 33% - 100°).

Zusammenfassend ist zu den Ergebnissen des Berichtes zu sagen, dass das von Welheim festgestellte Zugehen der Schlage bei der Schwelpechhydrierung mit feinverteiltem Kontakt nach unseren Versuchen ohne weiteres durch Rückführung von Abschlamm vermieden werden kann.

Bei der Hydrierung mit festem Kontakt ist die Vorbehandlung des Schwelpechs zur Entfernung der Asche, sowie die Krackung des Hydrierschweröls zur Erniedrigung von Stockpunkt und Viskosität interessant, die Hydrierung des Schwelpechs selbst mit festem Kontakt dagegen erscheint infolge kleiner Leistung und hoher Vergasung noch nicht sehr befriedigend. Ob die Kontakt-Aktivität auf die Dauer gehalten werden kann, lässt sich auf Grund des vorliegenden Versuches von 28 Tagen Dauer nicht endgültig entscheiden.

Vergleiche über die Kosten der Hydrierung mit festem Kontakt mit der mit feinverteiltem Kontakt werden noch durchgeführt.

gez. Donath

John Doe

2/3. Prof. Dr. Höring

*Bitte geben Sie mir
Kopie der ...*

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. ...

Abschrift

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStG in der Fassung des Gesetzes vom 21. April 1931 (R. G. Bl. I S. 231 D).
2. Weitergabe nur nach Befehl, bei Postbefreiung die „Hilfsschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gestiehem Verschluss.

Über die Hydrierung von Steinkohlen-Schwefelkoh.

Hauptlaboratorium der
R u h r ^ö l G m b H
Hugo Stinnes Werke

Dezember 1944

62/11

Inhalts-Verzeichnis

	Seite
I. Einführung	1
II. Ausgangsprodukte	3
III. Hydrierung in der Sumpffphase	5
IV. Hydrierung über festen Kontakt	9
V. Entaschung des Schwelpechs	13
VI. Primärprodukte der Hydrierung	16
VII. Fliegerbenzin aus dem Rohbenzin und Mittelöl	18
VIII. Verbesserung der Heizöl-Qualität	20
IX. Zusammenfassung und kritische Wertung der Ergebnisse	22

I. Einführung.

Die Hydrierung von Steinkohlen-Hochtemperaturpech wird schon seit vielen Jahren großtechnisch, insbesondere bei der R u h r ö l G.m.b.H., durchgeführt. Das Kokereipech hat sich dabei als Ausgangsprodukt für die Hydrierung durchaus bewährt, sodass heute schon die Hauptmenge des in den Kokereien anfallenden Pechs diesem Verwendungszweck zugeführt wird. Die Vorzüge, die das Steinkohlen-Hochtemperaturpech gegenüber der Steinkohle als Ausgangsprodukt zur Hydrierung auszeichnen, sind seine aromatische Grundstruktur und sein geringer Aschengehalt.

Hochtemperaturpech ist als pyrogenes Zersetzungsprodukt der Kohle und durch sekundäre Crackreaktionen an den hocherhitzten Kammerwänden wasserstoffarm und von aromatischer Struktur. Es ist das wasserstoffärmste Rohprodukt der Hydrierung und verlangt deshalb für den hydrierenden Abbau höhere Temperaturen und Drücke als die Steinkohle. Die Reaktionsprodukte der Hydrierung sind ebenfalls wasserstoffärmer und reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen als alle anderen Hydrierprodukte. Diese Eigenschaften sind sehr erwünscht. Die aus Kokereipech erhaltenen Heizöle besitzen ein hohes Lösungsvermögen für Asphaltstoffe und sind als Lösungsvermittler hervorragend geeignet. Aus dem Mittelöl und Rohbenzin lässt sich bei zweckentsprechender Arbeit ein Benzin mit einem Aromatengehalt von 40-50% herstellen. Die Hydrierung von Mittelöl aus Kokereipech nach dem Verfahren der R u h r ö l (einstufige Gasphasenhydrierung bei 600 atm unter vorwiegend spaltenden Bedingungen) liefert ein Flugbenzin, dessen Qualität aus Produkten der Steinkohlenhydrierung nur dann erreicht werden kann, wenn das erhaltene Benzin noch nachträglich einer Dehydrierung unterworfen wird.

Der geringe Aschengehalt des Kokereipechs ist bei der Hydrierung von Vorteil, weil Ausschleifungen der Apparatur, wie sie bei der Steinkohle vorkommen, nicht eintreten können.

Die Hydrierung des Kokereipechs verläuft unter denselben Bedingungen wie die Hydrierung der Steinkohle. Das Pech wird in eigenen Schweröl oder hochsiedenden Teerölen, Pechdestillat, u. s. w. gelöst. Zu dieser Lösung kommt ein Teil rückgeführter Abschlamm. Der Kontakt wird pulverförmig zugegeben und mit durch den Ofen gepumpt. Etwa 65% des Einspritzproduktes wird zu destillierbaren Ölen abgebaut; der Rest wird als Abschlamm abgezogen. Ein Teil desselben wird wieder zurückgeführt, während der andere durch die Rückstandsaufbereitung in Schweröl und Schwelrückstand zerlegt wird.

Nachdem in den letzten Jahren auch in Deutschland die grostechnische Schwelung von Steinkohle grosse Fortschritte gemacht hat, ergibt sich die Frage, ob das bei der Destillation des Schwelteers zurückbleibende Schwelpech sich gleichfalls zur Hydrierung eignet. Wir erhielten vom Reichsamt für Wirtschaftsausbau im Dezember 1942 den Auftrag, diese Frage zu prüfen, wobei es dem Reichsamt vor allem darauf ankam, zu erfahren, ob das bei der Schwelpechhydrierung anfallende Schweröl die Bedingungen für Marineheizöl erfüllt. Im Januar und Februar 1943 wurden von uns Vorversuche mit einem Schwelpech der Byk-Gulden-Werke durchgeführt. Dieses wurde in der Sumpfhase im Vergleich zu Hochtemperaturpech hydriert^{*)}. Da die Probenmenge nur 500 kg betrug, konnten die Versuche nur über 7 Tage ausgedehnt werden. Im April 1943 wurden orientierende Versuche mit Schwelteer der Oberschlesischen Hydrierwerke und im Mai 1943 mit Schwelpechproben der Brennstofftechnischen Forschungsstelle der Technischen Hochschule Darmstadt (Leiter: Prof. Agde) durchgeführt. Im November bekamen wir dann von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, 2 te Schwelpech, das diese Firma durch schonende Destillation des Schwelteers in einem Röhrenofen hergestellt hatte. Der Schwelteer stammte aus einer Koppersa-Spülgas-Anlage auf Grube Oheim, der Reichswerke Hermann Göring in Kattowitz. Im Januar 1944 erhielten wir dann von der G.F.K. 1 te und im März 1944 weitere 10 te Schwelpech, die aus dem Schwelteer einer Krupp-Lurgi-Anlage auf der von Velsen-Grube der Saargruben-A.G. destilliert worden waren. Mit dem Oheim-Pech und später mit dem Velsen-Pech haben wir umfangreiche Versuche über die Hydrierereigenschaften von Steinkohlenschwelpech im Auftrage des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau durchgeführt, über die im Einzelnen zu berichten Aufgabe des vorliegenden Berichtes sein soll.

Die Versuche wurden bis Ende Juli durchgeführt, mussten dann aber auf Grund der durch besondere Ereignisse eingetretenen Störung vorläufig eingestellt werden.

*) Bericht vom 11.2.43

II. Ausgangsprodukte.

Die Analysen einiger Steinkohlen-Schwelpeche sind in T a f e l I zusammengestellt und zum Vergleich eine Durchschnittsanalyse von Steinkohlen-Hochtemperaturpech mit angegeben. Es ergaben sich folgende wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Pecharten:

1.) Schwelpech ist wesentlich wasserstoffreicher als Kokereipech. Sein Wasserstoffgehalt liegt noch weit über dem des Kokereiteers. Der Sauerstoffgehalt im Schwelpech ist ebenfalls sehr viel höher. Der Kohlenstoffgehalt liegt dementsprechend wesentlich tiefer als derjenige des Kokereipechs. Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalt sind nicht wesentlich verschieden.

Aus der Elementaranalyse lässt sich ein weitgehender Unterschied in der Grundstruktur der beiden Pechsorten erkennen, die auch ein unterschiedliches Verhalten bei der Hydrierung vermuten lassen.

2.) Eine Zerlegung der Pech-Substanz durch fraktionierte Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, dass die Löslichkeit in den nicht polaren Lösungsmitteln beim Schwelpech sehr viel grösser ist als beim Kokereipech. Die hochmolekularen Anteile, die selbst in einem siedenden Gemisch von Tetralin und Kresol (80:20), das für Pech das höchste Lösungsvermögen besitzt, unlöslich sind, finden sich im Schwelpech nur in sehr geringen Mengen. Diese früher fälschlicherweise als "freier Kohlenstoff" bezeichneten Verbindungen sind aber gerade der Hydrierung sehr schwer zugänglich und führen zu Absetzungen in den Leitungen und Öfen. Sie sind deshalb im Abschläm angereichert, dessen Menge im direkten Verhältnis zu dem Gehalt des Ausgangspechs an T-K-Feststoff steht. Die Praxis hat gezeigt, dass eine Kokereipech-Hydrierung nur dann wirtschaftlich ist, wenn der T-K-Feststoff des Peches nicht über 10% liegt.

Die fraktionierte Extraktion lässt schon erkennen, dass Schwelpech auf Grund seines geringen T-K-Feststoffes und seiner hohen Anteile an in Benzol und Benzol löslichen Stoffen der Hydrierung zugänglicher sein wird als Kokereipech.

3.) Die anorganischen Verunreinigungen liegen im Schwelpech in anderer Form vor als im Hochtemperaturpech. Wenn in einer Lösung des Peches in Tetralin-Kresol oder Mittelöl der Pechhydrierung der unlösliche Feststoff abfiltriert wird, so bleiben beim Kokereipech fast

90% der Gesamtasche mit dem Feststoff auf dem Filter zurück, woraus geschlossen werden kann, dass die Asche im Kokereipech zum grössten Teil als anorganische Beimengung vorliegt. Beim Schwelpech lässt sich dagegen nur 20-30% der gesamten Asche durch Filtration beseitigen. Die Hauptmenge ist unlöslich und kann deshalb durch Filtration nicht abgetrennt werden. Die anorganischen Elemente befinden sich, wahrscheinlich mit den Sauerstoffverbindungen des Schwelpechs, in chemischer Bindung. Diese metallorganischen Verbindungen sind ausserordentlich stabil und zersetzen sich erst bei Temperaturen oberhalb 300°.

Das andersartige Verhalten der Schwelpechasche führte bei der Hydrierung zu Schwierigkeiten, die beim Hochtemperaturpech nie beobachtet worden waren. Da das Temperaturgebiet von 300-400° gerade im Vorheizer erreicht wird, findet dort bei der Schwelpech-Hydrierung die Zersetzung der organischen Metallverbindungen statt. Dies führt zu sehr festen Abscheidungen im Vorheizer, die diesen schon nach kurzer Zeit gänzlich verstopfen. Die Absetzungen bestehen nur aus anorganischen Bestandteilen, zum grössten Teil aus Eisen.

Die Aschen der beiden Pechsorten unterscheiden sich auch in ihrer Zusammensetzung ganz wesentlich. T a f e l 2 zeigt die Analysen der Gesamtaschen. Man erkennt daraus, dass die Schwelpechasche zum grössten Teil aus Eisenoxyd besteht. Man kann daraus schliessen, dass das Eisen ist, was mit den saueren Sauerstoffverbindungen des Pechs in Reaktion getreten ist, und im Pech in unlöslicher Form vorkommt. Es soll dabei nicht entschieden werden, ob das Eisen aus den Aschebestandteilen der Steinkohle stammt, oder, was wahrscheinlicher ist, von den Eisenwandungen der Schwelapparat.

III. Hydrierung in der Sumpffphase.

Zuerst wurden Versuche unternommen, Schwelpech genau wie Kokereipech in der Sumpffphase zu hydrieren. Die Versuchsbedingungen und das Ergebnis sind in T a f e l 3 zusammengestellt.

Der erste Versuch S 31 zeigte, dass sich Schwelpech bei der Hydrierung wesentlich anders verhält als Hochtemperaturpech. (Versuch S 34-2) Obwohl die Pechkonzentration der Maische noch 5% höher lag, wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen aus dem Schwelpech ein klares, feststoff- und asphaltfreies Reaktionsprodukt erhalten, während das Produkt aus Kokereipech schwarzbraun ist und neben 7% Feststoff noch 4,5% Asphalt enthält.

Aus dem Schwelpech-Reaktionsprodukt lassen sich 42% Benzin und Mittelöl abdestillieren. Das zurückbleibende Schweröl ist gelbbraun und hat im normalen E n g l e r - Viskosimeter (Durchmesser der Kapillare 2,8 mm) bei 50° eine Viskosität von ca. 8,5°. Vom Reaktionsprodukt aus Kokereipech gehen bis 325° etwa 37% Benzin und Mittelöl über. Das Schweröl ist eher ein schwarzes, hochviskoses Öl mit über 10% Feststoff und 7% Asphalt. Die Viskosität ist im E n g l e r - Viskosimeter nicht mehr zu bestimmen. Um aber ein Mass für die Viskosität zu besitzen, wurde diese in einem Bitumen-Viskosimeter (Durchmesser der Kapillare 5 mm) bei 100° mit 2,2° bestimmt.

Das Schwelpech wird, im Gegensatz zum Hochtemperaturpech, unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen restlos zu asphaltfreien und bei der Reaktionstemperatur dampfförmigen Produkten abgebaut. Diese an sich sehr erfreuliche Tatsache bringt aber für die Hydrierung in der Sumpffphase sehr grösse Schwierigkeiten mit sich. Da das Reaktionsprodukt im oberen Teil des Reaktionsgefässes zum allergrössten Teil in Dampfform übergeht, besitzt es nicht mehr die Fähigkeit, den pulverförmigen Kontakt aus dem Ofen herauszutragen. Dieser sinkt deshalb herunter und sammelt sich im unteren Teil des Ofens an. Die hohe Kontaktkonzentration im unteren Ofen bewirkt dann schon nach wenigen Tagen, dass sich dort Reaktionszentren bilden, deren Temperatur nicht mehr beherrscht werden kann. Der Reaktionsofen fährt anfangs sehr ruhig, zeigt dann aber schon nach einigen Tagen eine so starke Neigung zu plötzlichen Temperatursprüngen, dass eine solche Fahrweise im Grossbetrieb gänzlich unmöglich ist.

Es wurde versucht, eine ruhigere Fahrweise dadurch zu erzielen, dass durch eine Ofen-Entschlammungsleitung der abgesetzte Katalysator laufend abgezogen wurde. Diese Massnahme führte nicht zu dem gewünschten Erfolg, da sich der Kontakt anscheinend festsetzt und nicht restlos abgezogen werden kann.

Der Versuch S 35 musste abgestellt werden, weil der Vorheizser nach 5 Versuchstagen keinen Durchgang mehr hatte. Der Grund dafür lag in der schon oben besprochenen Tatsache, dass anorganische Bestandteile, hauptsächlich Eisen, die im Pech organisch gebunden vorliegen, im Temperaturbereich des Vorheizers zersetzt werden und sich in sehr fester Form ablagern.

Im Versuch S 36 wurde die Temperatur um 20° gesenkt und der Gasedurchgang erhöht. Diese Massnahmen genügten aber nicht, um den Kontakt aus dem Ofen zu tragen und dadurch eine ruhigere Fahrweise zu erzwingen. Auch die Ablagerungen im Vorheizser traten wieder auf und bewirkten nach 8 Versuchstagen seine vollständige Verstopfung.

Nachdem die beiden Versuchsreihen gezeigt hatten, dass es praktisch unmöglich ist, Schwelpech allein in der Sumpfphase zu hydrieren, wurde in Versuch S 37 eine Mischung von Schwelpech und Kokereipech im Verhältnis 1:1 gefahren. Die Reaktionstemperatur konnte jetzt sicher gehalten werden und auch der Vorheizser wies nach 10-stündigen Laufzeit nur unwesentliche Verengungen auf. Da das Reaktionsprodukt wieder hochmolekulare, asphalthaltige Anteile, die bei Reaktionstemperatur nicht verdampfen, enthielt, wurde der Kontakt normal aus dem Ofen herausgetragen. Das Reaktionsprodukt entsprach in seinen Eigenschaften einer Mischung der Produkte aus S 34 und S 35. Durch den Zusatz von Schwelpech zum Kokereipech wird die Ausbeute an Benzin und Mittelöl erhöht und Viskosität und Asphaltgehalt des Schweröls verringert. Die Produkte werden wasserstoffreicher und der Phenolgehalt steigt.

In Versuch S 40 wurde untersucht, wieweit mit dem Zusatz an Kokereipech zurückgegangen werden kann, ohne dass der Ofen wieder unruhig wird. Ziel dieser Versuche war es, durch möglichst geringen Kokereipechzusatz den Asphaltgehalt im Reaktionsprodukt so niedrig zu halten, dass das daraus erhaltene Schweröl noch direkt als Heizöl, wenn auch minderer Qualität, Verwendung finden kann. Der Kokereipech-Anteil im Gesamtpech wurde zwischen 20 und 27% variiert. Das erhaltene Schweröl entsprach, nach Entfernung des Feststoffes durch Filtration tatsächlich im wesentlichen den Anforderungen an Heizöl. Die Temperaturen des Ofens waren aber bei dieser Pechmischung wieder unruhig, sodass der Zusatz an Kokereipech für die Hydrierung im Grossbetrieb nicht ausreichend erscheint. Auch trat, wenn auch nach längerer Versuchszeit, die übliche Verstopfung des Vorheizers mit anorganischen Absatzungen ein.

Unsere Untersuchungen über die Hydrierung von Schwelpech in der Sumpfphase haben zusammenfassend zu folgenden Erkenntnissen geführt:

- 1.) Schwelpech ist der Hydrierung wesentlich leichter zugänglich als Hochtemperaturpech oder auch Steinkohle selbst. Es wird bei 450° und 700 atü Wasserstoffpartialdruck restlos zu asphaltfreien Ölen abgebaut.
- 2.) Die Hydrierung von Schwelpech allein unter den für Kokereipech und Steinkohle üblichen Bedingungen in der Sumpfphase ist unmöglich. Schwelpech wird im Verlauf der Reaktion so weit abgebaut, dass alle Reaktionsprodukte bei der Reaktionstemperatur dampfförmig werden. So fehlt der Sumpf, der den Katalysator aus dem Reaktionsraum heranzieht. Der Kontakt sammelt sich im Ofen an und bildet Reaktionsnestor, in denen die Temperatur plötzlich ansteigt, sodass die ganze Reaktion chemisch nicht mehr beherrscht werden kann.

Die Entfernung des abgesetzten Kontaktes durch eine Ofenentschlammung erwies sich bei der benutzten Apparatur als nicht möglich.

Beim Erhitzen der Lösung von Schwelpech in Schweröl auf über 300°, eine Temperatur, die im Vorheizex erreicht wird, findet eine Zersetzung der metallorganischen Verbindungen statt. Dies führt zu sehr festen anorganischen Auscheidungen, die nach einiger Zeit den Vorheizex vollständig verstopfen. Eine Verminderung der Verweilzeit der Beische im Vorheizex durch Erhöhung des Gasdurchganges führt zu keiner Abhilfe.

Mischungen von gleichen Teilen Schwelpech und Kokereipech geben keine Absetzungen im Vorheizex, weil die Aschebestandteile anscheinend mit herausgetragen werden. Wird der Anteil des Kokereipechs im Gesamtpech auf unter 30% gesenkt, so treten die Absetzungen im Vorheizex wieder auf.

- 3.) Mischungen von Schwelpech mit Hochtemperaturpech lassen sich in der Sumpfphase gut hydrieren, wenn der Kokereipechanteil nicht unter 35-40% liegt. Da der Kontakt nicht mehr im Ofen bleibt, ist die Temperatur gut zu halten.

Durch Zusatz von Schwelpech zum Kokereipech wird die Ausbeute an Benzin und Mittelöl etwas erhöht. Das Schweröl wird dünner und enthält weniger Feststoff und Asphalt.

Fällt der Gehalt an Kokereipech im Gesamtpech unter 30%, so treten wieder

dieselben Schwierigkeiten auf, wie bei der Hydrierung von Schwelpech allein.

4.) Die Produkte aus Schwelpech sind wasserstoffreicher und enthalten mehr sauerstoffhaltige Verbindungen, insbesondere Phenole (siehe Abschnitt VI).

IV. Hydrierung über festen Kontakt.

Nachdem unsere Versuche über die Hydrierung des Schwelpechs in der Sumpffphase den grundlegenden Unterschied in der Hydrierfähigkeit von Schwelpech und Hochtemperaturpech gezeigt hatten, versuchten wir, Schwelpech über fest im Ofen eingebauten Kontakt zu hydrieren. Die Hydrierung über festen Kontakt ist bisher nur bei Mittelölen möglich gewesen. Höhermolekulare Ausgangsprodukte, insbesondere dann, wenn diese noch Asphaltstoffe enthalten, schädigen den Katalysator schon in kürzester Zeit, sodass er unwirksam wird und ausgebaut werden muss. Unsere Versuche, Kokersiepech-Maischen, auch solche, die durch Filtration von Feststoff befreit worden waren, über festen Katalysator zu verarbeiten, führten schon nach einigen Tagen zur vollständigen Verkokung des Ofens. Es gelang uns aber, asphaltfreies Schweröl der Kokersiepech-Verflüssigung bei 700 atü und über von uns entwickelten Katalysator zu Benzin und Mittelöl zu hydrieren, ohne dass der Katalysator dadurch Schaden erlitt.

Unsere Versuche, die in einzelnen in T a f e l 4 zusammengefasst sind, haben nun gezeigt, dass Schwelpech, trotz seines hohen Gehaltes an Normalbenzin-Unlöslichem (Asphalt), auf Grund seiner ihm eigentümlichen Konstitution über festen Kontakt im Dauerbetrieb hydriert werden kann, ohne dass dieser geschädigt wird. Die im Mittelöl unlöslichen Anteile des Schwelpechs, die mengenmäßig dem T-K-Feststoff entsprechen, müssen allerdings vorher durch Filtration entfernt werden, da diese bei der Hydrierung nicht abgebaut werden und sich auf dem Kontakt festsetzen. Auch die anorganischen Verunreinigungen, die durch die Zersetzung der ursprünglich organisch gebundenen Metalle entstehen, und durch Filtration der Maische nicht zu entfernen sind, führen nicht nur zu Versetzungen im Vorheizler, sondern auch zu Ablagerungen auf dem Kontakt. Parallel mit den Untersuchungen über die Hydrierung des Schwelpechs mussten deshalb Versuche über die Entfernung der gesamten Asche des Schwelpechs durchgeführt werden, über die in folgenden Abschnitt berichtet wird.

Die Hydrierung wurde bei einem Druck von 700 atü vorgenommen. Ein hoher Wasserstoffpartialdruck, mindestens 500 atü, ist für den Abbau der hochmolekularen Bestandteile des Pechs unerlässlich.

Der benutzte Katalysator gleicht dem von uns schon früher entwickelten Kontakt für die spaltende Hydrierung von Mittelöl zu hocharomatischem Benzin.

Er zeichnet sich dadurch aus, dass er Schwermetalle nur in sehr geringen Mengen enthält. Im Wesentlichen besteht er aus aktivierten Aluminiumhydroxysilikaten, auf die unter 1% Molybdän und 2-5 % Chrom aufgetragen sind. Der Kontakt wird nach eigenen Verfahren geformt und gibt eine sehr abriebfeste Fille.

Die Versuche wurden zuerst in der normalen Gasphase-Apparatur durchgeführt. Das Kontaktvolumen betrug dabei 5-7 l. Von Versuch G.S.13 an war der Ofen an seiner tiefsten Stelle mit einer Entschlammungsleitung versehen. Aus dieser wurde periodisch 2-6% der Einspritzmenge abgezogen. Durch diese Massnahme gelang es, 20-30% der eingeführten Asche wieder aus dem Reaktionsraum herauszuziehen. Die abgezogene Maische wird dem Einspritzprodukt vor der Filtration wieder zugesetzt.

Da auch bei weitgehender Entschlammung, wie in Versuch S.G.15, doch noch nach längerer Betriebszeit der Vorheizser durch anorganische Absetzungen verstopfte, wurde im Versuch G.S.17 die Apparatur mit 2 Vorheizsern ausgerüstet. In dem einen Vorheizser wird die Maische auf eine Temperatur von nicht über 300° gebracht, während in dem zweiten der Wasserstoff so hoch erhitzt wird, dass im untersten Teil des Reaktionsofens, wo Maische und Gas zusammenkommen, die gewünschte Temperatur von 440-460° erreicht wird. Die Wasserstoffmenge wurde erhöht und der Vorheizser so hoch erhitzt, dass das Gas am Ausgang desselben 520-530° hatte. Diese Apparatur, die im einzelnen in Abbildung 1 wiedergegeben ist, hat sich sehr gut bewährt. Die Bestimmung des Volumens von Maische-Vorheizser vor dem Versuch und nach 28 Betriebstagen ergab, dass eine Verminderung nicht eingetreten war.

Um die Schwelpechlösung gut durch ein Druckfilter mit keramischem Filtermaterial filtrieren zu können, wurde als Lösungsmittel Mittelöl benutzt. In den Versuchen G.S. 12 und G.S.17-1 war es Mittelöl der Hydrierung von Kokereipech, in den anderen Versuchen Mittelöl, das bei der Schwelpech-Hydrierung selbst angefallen war. Bei einer Pechkonzentration von 60% liess sich die Lösung noch mit hoher Leistung filtrieren. Wenn die Lösung zur Entaschung thermisch vorbehandelt wird, kann wie in G.S.17-1, der Pechgehalt der Maische sogar wegen der hohen Filtrierbarkeit auf 70% gesteigert werden.

In Versuch G.S.13, wo eine unfiltrierte Maische eingesetzt wurde, betrug die Pechkonzentration sogar 80%.

Die Reaktions Temperatur war bei der Fahrweise über fest eingeregelt. Der Katalysator 440-560°. In unseren Versuchen wurde dabei in jedem Fall ein praktisch feststoff- und asphaltfreies Reaktionsprodukt erhalten. Dieses wurde in allen Versuchen, mit Ausnahme von G.S.17-3, so destilliert, dass ein Schweröl mit der für Marine-Keisöl geforderten Viskosität von 5-6° Engler bei 50° (in Engler-Viskosimeter mit 2,0 mm - Kapillare) zurückblieb. Der Schnittpunkt zwischen Mittelöl und Keisöl lag dabei etwa bei 300°.

Kein Reaktionsprodukt von G.S.17-3 wurde das Mittelöl bei 325° abgeschnitten. Das Schweröl hatte dann eine Viskosität von 15° bei 50°C. Wir hatten aber, wie in Abschnitt 8 beschrieben wird, inzwischen festgestellt, dass es leicht gelingt, durch eine thermische Nachbehandlung die Viskosität des Schweröles bis auf den geforderten Wert zu erniedrigen, wobei gleichzeitig eine erwünschte Erhöhung der Dichte eintritt. Die Eigenschaften der in den Versuchen erhaltenen Reaktionsprodukte werden in dem Abschnitt VI eingehend behandelt werden.

Zusammenfassend hat sich als Ergebnis unserer Untersuchungen über die Hydrierung von Schmelpech über festen Kontakt folgendes gezeigt:

1.) Steinkohlen-Schmelpech lässt sich über festen Kontakt hydrieren, ohne dass der Kontakt im Dauerbetrieb eine Schädigung erleidet. Diese Fahrweise ist für die Hydrierung von unvermishtem Schmelpech die praktisch einzig mögliche. Sie bringt überdies eine Reihe Vorteile, wie eine hohe Leistung von 0,5 kg Neuöl pro Liter Reaktionsraum und Stunde und den restlosen Abbau aller Asphaltstoffe. Das Pech wird in einmaligem Durchgang durch die Hydrierapparatur in wertvolles Bensen, Mittelöl und Schweröl umgewandelt. Das Schweröl entspricht in seinen Eigenschaften den Anforderungen an Marinekeisöl (siehe Abschnitt VI und VIII.) Rehbensen und Mittelöl lassen sich zu hochwertigem Flugbensen verarbeiten. (siehe Abschnitt VII) Abschlamme fällt nicht an, wodurch eine Rückstandsaufarbeitung entfällt.

2.) Voraussetzung für die Fahrweise über festen Kontakt ist die restlose Entfernung aller im Mittelöl unlöslichen Bestandteile des Pechs, sowie die praktisch restlose Entfernung der organisch gebundenen Asche. Die Lösung dieser Aufgabe gelang in G.S.17 durch eine thermische Vorbehandlung

der Maische in Gegenwart von 0,5 % S und nachfolgender Filtration (siehe A b s c h n i t t V.)

3.) Da trotz der Entaschung die Maische noch Asche in der Größenordnung von 0,005 % enthält, die im Feuerbetrieb doch noch zu Abschlämungen im Vorheizer oder auf dem Kontakt führen kann, wurden 2 apparative Massnahmen getroffen, die sich in G.S.17 gut bewährt haben.

a) Maische und Wasserstoff werden in 2 getrennten Vorheizern aufgebracht. Dabei bekommt die Maische keine höhere Temperatur als 300°, sodass eine Zersetzung der metallorganischen Verbindungen im Vorheizer selbst nicht eintreten kann. Die erforderliche Wärmemenge wird durch den Wasserstoff hereingebracht.

b) Da die Zersetzung der organisch gebundenen Asche durch diese Massnahme in den unteren Teil des Ofens verlegt werden ist, wird durch eine Entschlammungsleitung an der tiefsten Stelle des Ofens 2-6 % der mit Asche angereicherten Maische abgesogen. Auf diese Weise gelingt es 20-30% der noch hereinkommenden geringen Aschemenge zu entfernen, bevor sie den Katalysator schädigen kann.

4.) Das Reaktionsprodukt bei der Schwelpech-Hydrierung über festen Kontakt ist ein gelb-braunes Öl, das praktisch frei von Feststoff und Asphalt ist.

Als Reaktionsprodukte entstehen, bezogen auf Pech, 5-6% Wasser, 8-10% gasförmige Kohlenwasserstoffe, H_2S und NH_3 , sowie etwa 85% flüssige Produkte. Davon sind 8-10% Kohlenwasserstoffe. Der Anfall an Mittelöl und Schweröl richtet sich nach dem Trennungsschnitt. Bei einem Schnittpunkt von 300° (Viskosität des Schwelöls 5-6°E/50°) bekommt man, je nach den Reaktionsbedingungen 0-20% Mittelöl und 55-75% Schweröl. Wird das Mittelöl bis 325° destilliert, so erhält man 22 % Mittelöl neben 55% Schweröl von der Viskosität 15°E/50°.

5.) Durch die thermische Vorbehandlung der Maische zur Entaschung wird das Reaktionsprodukt wasserstoffärmer. Der Anilinpunkt des Kohlenwasserstoffes sinkt um 15°, die Dichte von Benzin, Mittelöl und Schweröl steigen an.

V. Entaschung des Schwelpeasche.

Aus T a f e l 4 ist zu erkennen, dass der Gesamtaschegehalt einer Maische von 80% Schwelpeasche der Grube Oheim in G.S.13 0,50% beträgt. Durch einfache Filtration, wie dies in G.S.12 vorgenommen wurde, lässt sich der Aschegehalt der 60%igen Maische nur auf 0,18 % senken, da, wie oben schon besprochen, 70-80% der gesamten Schwelpeasche organisch gebunden und somit in unlöslicher Form vorliegen.

Es wurde zum zuerst von uns gefunden, dass ein Teil dieser Asche ausgefällt und abfiltriert werden kann, wenn die Maische unter Zusatz von geringen Schwefelmengen etwa 1 Stunde lang auf eine Temperatur von 100-150° erhitzt wird. Durch diese Massnahme konnte der Aschegehalt der 60%igen Maische in Versuch G.S.15 auf 0,04% gesenkt werden. Der Schwefelzusatz bringt leider den Nachteil mit sich, dass durch Polymerisationsvorgänge in der Pechmaische die Filtrierbarkeit derselben stark herabsank. Deshalb konnte mit dem Schwefelzusatz auch nicht über 0,1% gegangen werden.

Der in Versuch G.S.15 erreichte Entaschungsgrad reicht noch nicht aus, da er nach 17 Versuchstagen wieder zur Verstopfung des Vorheizers führte. Es gelang uns aber ein Verfahren zu finden, dass nicht nur eine genügende Entfernung der Asche ermöglicht, sondern auch die Filtrierbarkeit der Maische verbessert und das Ausgangsprodukt in soweit verändert, als dies zu wünschenswerten Abänderungen der Eigenschaften der Reaktionsprodukte führt.

Die Maische wird unter Zusatz von Schwefelblume bei einer Temperatur von über 400° durch ein Rohrsystem gepumpt. Wasserstoff wird nicht zugegeben. Es entstehen aber geringe Mengen Gas durch Abspaltung von Wasserstoff und gasförmiger Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, Äthan, und Propan, aus dem Pech. Die Reaktion selbst ist weitgehend druckunabhängig. Man arbeitet zweckmässig bei einem Druck wie er sich in der Apparatur, bedingt durch die Löslichkeit des Gases im Reaktionsprodukt bei der Temperatur im Anfallgefäss, einstellt. Dieser schwankt zwischen 50-60 atü.

Die von uns benutzte Apparatur ist aus A b b i l d u n g 2 zu erkennen. Sie ist in dieser Form aber keineswegs ideal und müsste für eine grosstechnische Anlage noch umkonstruiert werden.

Die Einzelversuche sind in T a F e l 3 zusammengestellt. In der Versuchreihe C 4 erwiesen sich die Bedingungen von C 4-5 als die günstigsten. Die Versuchreihe C 5 zeigt, dass man bei Einhaltung dieser Bedingungen die Belastung noch bis auf 1,5 kg/l/Std. steigern kann. Unter den Bedingungen von C 3-4, die als Maximalbedingungen für das untersuchte F e l a e n -Paar anzusehen sind, wird der Aschegehalt nach der Filtration, bezogen auf Pech, von 0,3% auf 0,006% erniedrigt. Von wesentlicher Bedeutung für die Entfernung des Feststoffes und der Asche aus der Pechlösung, insbesondere für die grosstechnische Durchführung, ist die Filtrierbarkeit der Lösung. Auch hier zeigt sich das Schwelpech den Kokerspech weitgehend überlegen. In T a F e l 4 sind die Zeiten zusammengestellt, welche die verschiedenen Pechmischungen benötigen, um unter gleichen Bedingungen durch ein Versuchsdruckfilter zu gehen. Im Vergleich ist die Filtrierzeit von Steinkohle-Rohaufschluss angegeben. Es handelt sich um das Reaktionsprodukt des Kohle-Extraktionsverfahrens von P o t t und B r e e h e dessen grosstechnische Filtration bei der R u h r 5 1 durchgeführt wird. Wenn man die Filtrierzeit von Rohaufschluss als Standard für die grosstechnische Durchführbarkeit der Filtration annimmt, zeigt sich, dass eine Lösung von 50% Kokerspech in Mittelöl der Hochtemperaturpech-Hydrierung nicht mehr grosstechnisch filtriert werden kann. Schwelpech hingegen hat bei gleicher Konzentration und demselben Lösungsmittel noch eine technisch tragbare Filtrierzeit. Bemerkenswert ist der günstige Einfluss, den eine geringe Zugabe von Kieselgur auf die Filtrierzeit hat. Selbst bei einer Konzentration von 70% Schwelpech in der Maische erhält man nach Zugabe von 1% Kieselgur noch dieselbe Filtrierzeit wie beim Rohaufschluss. Die Bestimmungen 7-9 zeigen die schon erwähnte Zunahme der Filtrierzeit nach Zugabe geringer Schwefelmengen. Ohne Zusatz von Kieselgur ist die Maische garnicht filtrierbar. Bei den Bestimmungen 10 und 11 handelt es sich um die Reaktionsprodukte der Entaschungsversuche C 4-5 und C 5-4. Man erkennt, dass durch die thermische Vorbehandlung, trotz der hohen Schwefelzugabe, die Filtrierzeit auch schon ohne Kieselgur sehr gut ist. Die nach unserem Verfahren entaschte Maische filtriert sich also wesentlich besser als Rohaufschluss. Die mit dem Versuchsfilter gemachten Feststellungen haben wir mit unserer halbtechnischen Filteranlage vollauf bestätigen können, sodass wir der

Ansicht sind, dass der grosstechnischen Durchführung der Filtration keine Schwierigkeiten im Wege stehen.

Störungen könnten evtl. bei der grosstechnischen Entaschung in der Apparatur dadurch auftreten, dass die ausgefüllte Asche nicht vollständig herausgetragen wird und die Rohre langsam verstopft. Wir fanden in unserer Apparatur 2k immer Ablagerungen in den ersten Windungen der ersten Rohrschlinge. Diese waren im trockenen Zustande locker und liessen sich mechanisch leicht entfernen. Die grosstechnische Apparatur müsste so gebaut werden, dass sie am Anfang einen Ablagerungsraum enthält, der leicht zu öffnen und zu reinigen ist.

Z u s a m m e n f a s s e n d kann man sagen, dass es uns gelungen ist, durch ein neuartiges Verfahren eine praktisch restlose Entaschung des Schwelpechs zu erreichen. Bei dieser Behandlung wird, worauf schon im A b s c h n i t t IV hingewiesen wurde, durch Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffabspaltung die Konstitution des Peches verändert. Diese Veränderung verläuft in einer durchaus erwünschten Richtung, da die Produkte der nachfolgenden Hydrierung auch wasserstoffärmer, d.h. aromatischer werden.

Der Entaschungseffekt des Verfahrens ist so weitgehend, dass die enthaltenen Schwelpechmasse über festen Kontakt hydriert werden kann, ohne dass dieser im Dauerbetrieb durch Ascheablagung geschädigt wird.

VI. Reaktionsprodukte der Hydrierung.

Tafel 7 zeigt die Zusammensetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe, die in Versuch G.S.15 entstanden sind. Die Bestimmung wurde in der Stek-Leuna-Apparatur durchgeführt. Bei den anderen Versuchen wurden Stickstoffanalysen der Abgas nicht vorgenommen, es darf aber angenommen werden, dass die Zusammensetzung der Gase praktisch gleich bleibt.

Die Analysendaten der Rohbenzoline aus der Schwelpech-Hydrierung über festen Kontakt im G.S.15 und G.S.17-1 sind in Tafel 8 wiedergegeben. Man erkennt, dass durch die thermische Vorbehandlung der Maische in Vers. G.S.17-1 die Reaktionsprodukte wesentlich aromatischer geworden sind. Das Rohbenzin gleicht schon dem in Vergleich mit angeführten Rohbenzin der Hochtemperaturpech-Hydrierung.

Dieselben Verhältnisse liegen beim Mittelöl vor, wie die Tafel 9 zeigt.

Besonders gross ist der Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Pechlösung auf das bei der Hydrierung anfallende Schmelzöl wie Tafel 10 erkenntlich macht. Es tritt nicht nur eine sehr erhebliche Erhöhung der Dichte ein, sondern auch der Siedepunkt und die Viskosität bei 20° werden wesentlich erniedrigt. Es kommt daher, dass Stoffe, die bei Raumtemperatur auskristallisieren (Paraffin) und das Schmelzöl von G.S.15 daher relativ dickflüssig machen, bei der thermisch vorbehandelten Maische in G.S.17 nicht gebildet werden. Bei höherer Temperatur lösen sich diese geringen Ausscheidungen auf, sodass die beiden Öle bei 50° eine praktisch gleiche Viskosität besitzen. Die thermische Vorbehandlung der Pechlösung hat demnach dieselbe Wirkung, wie eine nachträgliche Temperaturbehandlung (Cracken) haben (siehe Abschnitt VIII.)

Die Schweröle der Schwelpech-Hydrierung über festen Kontakt stellen beide hochwertige Heizöle dar. Dem Öl aus G.S.17 wird man aber, auf Grund seiner aromatischen Grundstruktur und der dadurch bedingten besseren Löslichkeit für asphaltreiche Fremdstoffe, den Vorrang geben müssen.

Über die Eigenschaften der primär entstehenden Reaktionsprodukte der Schwelpech-Hydrierung, lässt sich zusammenfassen:

feststellen, dass diese, wie auf Grund der Zusammensetzung der Ausgangsprodukte zu erwarten war, wasserstoffreicher sind als die entsprechenden Produkte der Hydrierung von Hochtemperaturpech. Wird das Schwerpech zur Entaschung vor der Hydrierung thermisch behandelt, so werden die Reaktionsprodukte wesentlich wasserstoffärmer und gleichen somit denjenigen aus Kokereipech.

Hohbenzin und Mittelöl sind als solche noch nicht verwertbar. Sie sind aber, wie in A b s c h n i t t VII gezeigt wird, das Ausgangsprodukt zur Herstellung von hochwertigem Fliegerbenzin.

Das Schweröl stellt sofort ein wertvolles Heizöl dar, dass aber, wie A b s c h n i t t VIII zeigt, noch durch einen Crackprozess verbessert werden kann.

VII. Fliegerbenzin aus dem Rohbenzin und Mittelöl.

Rohbenzin und Mittelöl aus der Schwelpech-Hydrierung können selbst noch keine Verwendung finden. Sie sind aber Ausgangsprodukte zur Erzeugung von hochwertigem Fliegerbenzin. Voraussetzung dafür ist, dass ein zweckmäßiges Arbeitsverfahren angewendet wird und Katalysatoren benutzt werden, die eine vorwiegend spaltende Wirkung besitzen.

Wir haben Rohbenzin und Mittelöl aus Schwelpech (aus S 40) nach dem **R u h r ö l** - Verfahren in einer Stufe bei 600 atü über einen von uns hergestellten Kontakt verarbeitet. Dabei wurde zuerst das reine Rohbenzin und Mittelöl der Schwelpechhydrierung (A-Produkt), dann ein Gemisch von A-Produkt mit Mittelöl, das in den Kreislauf zurückgeführt worden war (B-Mittelöl), und endlich reines B-Mittelöl gefahren.

Die Analysendaten der Ausgangsöle, die Reaktionsbedingungen, die Leistung und die Reaktionsprodukte zeigt **T a f e l 11**. Die Tafel gibt gleichzeitig die entsprechenden Werte für die Gasphase-Hydrierung von Rohbenzin und Mittelöl aus der Hochtemperaturpech-Hydrierung von Rohbenzin und Mittelöl aus der Hochtemperaturpech-Hydrierung. Der Vergleich der wichtigsten Daten, wie Vergasung und Leistung, zeigt, dass sich Schwelpech-Mittelöl genau so gut auf Benzin verarbeiten lässt als Mittelöl aus Kokereipech. Am bemerkenswertesten ist es aber, dass auch die Qualität der erzeugten Benzine praktisch gleich ist. Das Benzin aus Schwelpech ist zwar etwas wasserstoffreicher, dies hat aber auf die allein entscheidenden Daten der motorischen Untersuchung, wie Oktanzahl und der in **Abbildung 3** wiedergegebenen Überladekurven, keinen Einfluss. Das aus Kokereipech erzeugte Fliegerbenzin (Typ V.2.350) gilt heute als eins der besten Benzine. Mit technischen Isooktan wird daraus Fliegerbenzin der OJ-Qualität hergestellt. Wie die Untersuchung im Überlademotor zeigt, lässt sich praktisch dieselbe hohe Benzin-Qualität auch aus dem Schwelpech erzeugen.

Aus **T a f e l 11** ist noch zu erkennen, dass aus dem reinen B-Mittelöl allerdings unter Inkaufnahme einer sehr hohen Vergasung, ein Benzin von überragender Qualität erhalten werden kann. Dieselbe Tatsache war uns schon von Kokereipech-B-Mittelöl her bekannt.

Z u s a m m e n f a s s e n d kann man als Ergebnis unserer Versuche Rohbenzin-Mittelöl der Schwelpech-Hydrierung in Reibenzin zu überführen, feststellen, dass bei Anwendung einer zweckentsprechenden Betriebsweise, wie dem **R u h r ö l** - Verfahren, ein Benzin von derselben

Spitzenqualität

wie aus Kokereipech-Mittelöl erzeugt werden kann. Auch aus Schwelpech ist die Herstellung von Fliegerbensin der G-3-Qualität möglich.

Die Kammerleistung ist mit 0,5 sehr hoch und entspricht derjenigen von Kokereipech-Mittelöl. Auch die Vergasung von etwa 20% bez. auf Neuzin-
satz, ist dieselbe wie bei Gasphase-Hydrierung von Mittelöl aus Ko-
kereipech.

Da das Verfahren der einstufigen Gasphase-Hydrierung von Mittelöl bei 600 atü bei der R u h s 8 1 seit Jahren technisch durchgeführt wird, dürfte auch die Verarbeitung von Schwelpechmittelöl zu Hochleistungs-
Kraftstoff technisch keine Schwierigkeiten bieten.

VIII. Verbesserung der Heizöl-Qualität

Die Anforderungen an gutes Heizöl, wie diese insbesondere von der Marine gestellt werden, gehen dahin, bei möglichst niedriger Viskosität eine möglichst hohe Dichte zu verlangen. Das bedeutet, dass Öle von aromatischer Grundstruktur gewünscht werden. Der Grund dafür liegt in dem Bestreben ein Heizöl im Heimathafen zu tanken, dem man später auf der Fahrt fremde Öle, auch solche von hohem Asphaltgehalt zumischen kann, ohne Ausfällungen oder Ausflockungen, die zu Verstopfungen der Leitungen und Düsen führen würden, befürchten zu müssen. Das als Heizöl verwandte Schweröl der Kokereipech-Hydrierung (W e i h e i a - Heizöl) war bisher die Spitzenqualität, und es fand geradezu als Lösungsmittel Verwendung, um solche Öle vermischen zu können, die ohne diesen Zusatz Ausscheidungen geben.

Das Schweröl, das aus dem nicht thermisch vorbehandelten Schwelpech erhalten wird (siehe T a f e l 10, Versuch G.S.15), hat bei der geforderten Viskosität von 5.5°E bei 50° eine etwas zu geringe Dichte, da diese nach den Anforderungen der Marine über 1,050 liegen soll. Auch Stockpunkt und Viskosität bei 20° befriedigen nicht.

Wir haben daraufhin, einem Vorschlag von Herrn Generaldirektor Dr. M o e n r l e, G.f.T., folgend, dieses Heizöl einer einfachen Temperaturbehandlung ohne Zusatz von Wasserstoff unterzogen. Dazu benutzten wir dieselbe Apparatur wie zu der Schwelpechentsäuerung (A b b i l d u n g 2). Die günstigsten Reaktionsbedingungen wurden vorher durch Autoklaven-Versuche ermittelt.

Unsere Versuche zeigten, wie aus T a f e l 12 zu ersehen ist, das gewünschte Ergebnis. Bei einer Temperatur von etwa 470° tritt eine durch Abspaltung von Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen gekennzeichnete Cracking des Öls ein, wodurch die Dichte erhöht und Viskosität und Stockpunkt wesentlich vermindert werden. Dabei läßt sich leider auch eine geringe Erhöhung des Asphaltgehaltes und Conradson-testes nicht vermeiden. Sie kann aber in tragbaren Grenzen gehalten werden. Durch die Bildung von niedriger siedenden Anteilen bei der Cracking, genügt der Flammpunkt nicht mehr den Anforderungen. Das Heizöl muss deshalb nachträglich noch getoppt werden. Bei dem in T a f e l 12 gegebenen Beispiel wurde nach Abdestillieren von etwa 5% Benzol und Mittelöl wieder ein Flammpunkt von über 100° (offener Tiegel) erreicht.

Wie schon in A b s e h n i t t VI besprochen und aus T a f e l 10 ersichtlich

besitzt Schweröl, das aus vor der Hydrierung thermisch vorbehandeltem Pech erhalten worden ist, gleich die gewünschten Analysendaten. Das von uns für die vollständige Schwelpech-Entaschung vorgeschlagene Verfahren würde demnach eine nachträgliche Cracking des Schweröls ersparen. Es wird aber vielleicht wirtschaftlich sein, diese doch vorzunehmen. Man könnte in diesem Falle den Schnittpunkt zwischen Mittelöl und Schweröl so hoch legen, dass ein Maximum an Mittelöl erhalten wird. Das verbleibende Schweröl hat dann zwar eine hohe Viskosität. Diese lässt sich aber, wie unsere Versuche gezeigt haben, durch den nachgeschalteten Crackprozess auf die gewünschte Grösse bringen. Das dabei entstehende Benzin und Mittelöl trägt schon einen erheblichen Teil der Kosten des an sich einfachen Verfahrens.

Wir arbeiten bei unseren Versuchen bei einem Druck von 125 atü, der sich in Autoklaven unter den gewählten Reaktionsbedingungen eingestellt hatte. Da die Reaktion aber weitgehend druckunabhängig ist, dürfte man auch mit einem niedrigeren Druck auskommen.

Z u s a m m e n f a s s e n d kann festgestellt werden, dass die Möglichkeit vorhanden ist, Schweröl aus thermisch nicht vorbehandeltem Pech in seinen Eigenschaften durch einen Crackprozess bei 470° und etwa 100 atü so zu verändern, dass es den Anforderungen nur an Marine-Heizöl vollauf genügt. Dabei tritt eine geringe Erhöhung des Asphaltenwertes ein. Die gebildeten 5-10% Benzin und Mittelöl müssen wegen des geforderten Flammpunktes nachträglich abdestilliert werden. Der Vergasungsverlust des Verfahrens liegt etwa bei 5-10%.

Schweröl aus thermisch vorbehandeltem Schwelpech entspricht den Anforderungen an Marineheizöl. Zur Steigerung der Mittelölanteile wird es aber auch hier evtl. ratsam sein, zuerst auf ein hochviskoses Schweröl zu destillieren und dieses durch einen nachgeschalteten Crackprozess auf ein typgerechtes Heizöl zu bringen.

Durch die nachgeschaltete Temperaturbehandlung gelingt es jedenfalls immer das primär etwas zu wasserstoffreiche Schweröl der Schwelpechhydrierung soweit zu verbessern, dass es auch den höchsten Anforderungen gerecht wird. Hinsichtlich seines Lösungsvermögens für asphaltreiche Heizöle dürfte es dem W e i h e i m -Heizöl nur wenig nachstehen.

II. Zusammenfassung und kritische Wertung der Ergebnisse.

Unsere sich über 1 1/2 Jahre hinziehenden Untersuchungen über die Hydrierung von Steinkohlen-Schmelzpech haben eine Lösung dieses Problems gebracht, die von vorne herein nicht zu erwarten war, und die das Schmelzpech als ein für die Hochdruckhydrierung hervorragend geeignetes Ausgangsprodukt erscheinen lassen. Dabei muss naturgemäß die Voraussetzung gemacht werden, dass es sich um Schmelzpech von der Qualität handelt, wie sie uns bei unseren Versuchen zur Verfügung stand.

In Verlaufe unserer Untersuchungen konnten wir die in jeder Hinsicht überraschende Tatsache beweisen, dass sich eine von Feststoff und Asche befreite Lösung von 60 Teilen Schmelzpech in 40 Teilen Mittelöl, trotz eines Gehaltes dieser Lösung von rund 20% Normalbensin-Glykollithen, über festen Kontakt, ohne Schädigung desselben in Dauerbetrieb, hydrieren lässt. Wenn man die bekannte Empfindlichkeit der benutzten Katalysatoren gegen Asphaltstoffe bedenkt, so ist diese Feststellung ausserordentlich überraschend. Sie ist nur damit zu erklären, dass Schmelzpech in seiner gesamten Konstitution von der des Kokereispechs wesentlich verschieden ist. Dieser Unterschied ist aus den Analysendaten zum Teil zu erkennen; ein so unterschiedliches Verhalten konnte daraus aber nicht vermutet werden.

Da somit bei der Schmelzpech-Hydrierung über festen Kontakt mit einer ungleich höheren Kontaktkonzentration wie bei der Kokereispechhydrierung in der Sumpphase gearbeitet wird, erreicht man beim Schmelzpech einen wesentlichen Abbau zu asphaltfreien flüssigen Reaktionsprodukten. Die Hydrierapparatur gleicht einer Gasphase-Kammer, arbeitet ohne Abscheider und als Produkt fällt ein gelb-braunes Öl an. Bei der Sumpphasenhydrierung von Hochtemperaturpech entstehen dagegen nur etwa 6% asphaltfreies Öl, während der Rest als Abschläm, einem asphaltreichen und hochviskosen Brei, in Abscheider anfällt.

Die umfangreiche und kostspielige Aufarbeitung dieses Abschläms, eine der unangenehmsten Aufgaben bei der Hydrierung, entfällt also bei der Verarbeitung von Schmelzpech vollständig. Dafür muss allerdings vor der Hydrierung eine Entfernung der Mittelöl-unlöslichen Anteile und der Gesamtasche, also auch der organisch gebundenen, vorgenommen werden. Dieses anfangs schwierige Problem konnten wir zu einer befriedigenden Lösung bringen. Das von uns entwickelte Entaschungsverfahren bringt zu noch dem Vorteil, dass das Schmelzpech dabei in seiner Grundstruktur verändert wird.

wodurch die Reaktionsprodukte der späteren Hydrierung wasserstoffreicher und somit wertvoller werden.

Der Entschlackungsprozess ist denkbar einfach und dürfte auch bei seiner grosstechnischen Durchführung keine Schwierigkeiten bereiten. Die Kosten des Verfahrens dürften, gemessen an denen der Abschlack-Aufbereitung, sehr gering sein.

Der Einsatz von filtrierter, feststofffreier Maische in die Hydrierapparatur vermeidet alle die technischen Schwierigkeiten, die bei der Dampfphase-Hydrierung von Kokereispech durch Absetzungen und Verkokungen im Vorheiser, den Leitungen und Öfen und insbesondere dem Abscheider entstehen. Dies allein ist, wie jeder Praktiker weiss, ein grosser Vorteil.

Ein weiterer Vorteil des von uns ausgearbeiteten Verfahrens zur Schwelpechhydrierung über festen Kontakt liegt in der etwa doppelt so hohen Kammerleistung gegenüber der üblichen Kokereispech-Hydrierung. Das heisst, dass in derselben Hochdruck-Apparatur und in derselben Zeit die doppelte Menge Pech verarbeitet, bzw. Benzol und Heizöl erzeugt werden können.

Es ist besonders erstaunlich und war nicht ohne weiteres zu erwarten, dass es uns gelang, auch eine Qualität der Reaktionsprodukte zu erzielen, die denen aus Hochtemperaturpech praktisch nicht nachsteht. Das primär anfallende Rohbenzol und Mittelöl lässt sich nach dem bei uns seit Jahren grosstechnisch durchgeführten K u h r ö l - Verfahren der einstufigen Gasphasehydrierung bei 500 atü zu einem Fliegerbenzol von denselben Daten der motorischen Untersuchung verarbeiten, wie Mittelöl aus Kokereispech. Schwelpech liefert also auch Fliegerbenzol von 03-Qualität.

Das Schweröl aus thermisch vorbehandeltem Schwelpech fällt sofort so an, dass es den strengen Anforderungen der Marine für ihr Heizöl genügt. Durch einen einfachen nachgeschalteten Crackprozess lässt sich seine Qualität noch weiter verbessern.

Das von uns ausgearbeitete und vorgeschlagene Verfahren zur Hydrierung von Steinkohlenschwelpech ist in A b b i l d u n g 4 in Gestalt eines Fliessschemas dargestellt. Daraus erkennt man die drei hauptsächlichsten Arbeitsgänge:

- 1.) Entschlackung der Schwelpechmaische durch eine Temperaturbehandlung bei 420° und 50 atü mit anschliessender Filtration.
- 2.) Hydrierung der feststoff- und asphaltfreien Maische bei 450° und 700 atü.

3.) Hydrierung des Rohbenzins und Mittelöls nach dem R u n d e l -
Verfahren in der Gasphase bei 485° und 550 atü.

Diesem kann noch nach Bedarf als viertes Arbeitsgang angeschlossen

4.) Cracking des Rohöls bei 475° und etwa 100 atü.

Aus den Fließschemen ergibt sich die folgende B i l a n z d e r
R e a k t i o n s p r o d u k t e: Aus 100 kg Schwelpech entstehen:

Verkaufsprodukte:

44,5 kg Marine-Weisöl
25 kg Fliegenschwefel
70,5

Nebenprodukte:

22 kg gasförmige Kohlenwasserstoffe und NH_3 , H_2S
diese geben etwa
10 kg Erdgas (Propan-Butan)

Abfallprodukte:

6,5 kg H_2O
1 kg Feststoff
7,5

Wir haben das Ergebnis unserer Untersuchungen in zwei Patentanmeldungen
niedergelegt.

Die Umstände haben uns leider gezwungen, unsere Versuche früher als
geplant abzubrechen. Insbesondere bedauern wir es, dass der begonnene
Dauerversuch (S. 17) nicht wie geplant über mehrere Monate betrieben
werden konnte, sondern schon nach 28 Betriebstagen abgetragen werden
musste. Auch die vorgeschenen Versuche mit Schwelpech direkt mussten
auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden. Trotzdem glauben wir,
dass durch unsere Untersuchungen die von R e i c h s a n t f ü r
W i r t s c h a f t s a u s b a u gestellten Aufgaben gelöst werden
sind, und wir den eindeutigen Beweis für die hervorragende Wirkung von
Steinkohlen-Schwelpech zur Hydrierung gebracht haben.

Der Direktion des S t i n n e s -Konzerns danken wir für die stets
Förderung, die sie unseren Arbeiten hat zuteil werden lassen.

ges. Ibing

ges. Frese

T a f e l 1

Analysen verschiedener Steinkohlen-Schwelpeche im Vergleich mit Bakersipseh

	Steinkohlen - Schwelpech				Steinkohlen Hochtemperaturpseh
	Byk-Guldenwerke	Reichswerke	Saugruben A.-G. 10 to-Pr. 1 toprobe		
Erw. Punkt	65 °	68 °	75 °	71 °	65 °
<u>1-N-Nachstoff</u> (Tetralin - Kresol unlöslich) 1,1 %		0,50 %	0,65 %	0,52 %	10 %
<u>Asche - Gesamt</u> -		0,33 %	0,20 %	0,15 %	0,4 %
<u>Asche 1. Nachstoff</u> -		0,12 %	-	0,035 %	0,35 %
<u>Asche org. gebunden</u> -		0,21 %	-	0,115 %	0,05 %
<u>Extraktion durch frakt. Extraktionen</u>					
Tetralin - Kresol - Unlöslich 1,0 %		0,5 %	0,5 %	0,5 %	15,0 %
Benzol - Unlöslich 12,0 %		5,5 %	5,0 %	5,0 %	10,0 %
Normalbenzin " 26,0 %		30,5 %	28,5 %	32,0 %	20,0 %
Normalbenzin-Isol. 61,0 %		63,5 %	66,0 %	62,5 %	55,0 %
<u>Elementaranalyse</u>					
C	85,9 %	84,7 %	85,2 %	85,5 %	91,5 %
H	5,9 %	6,9 %	6,6 %	6,8 %	4,5 %
S	0,4 %	0,4 %	0,3 %	0,4 %	0,8 %
Cl	0,05 %	0,02 %	-	-	0,05 %
N	0,9 %	-	-	-	1,5 %
$\Delta = 0$	ca. 5,0 %	-	-	-	ca. 1,5 %

Seite 2

Zusammensetzung der Gesamtaschen von Schwefelpechen und Kohlenpechen.

	Gewicht- Asche %	FeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Wasserlös- liches +)	Gesamt
Schwefelpech des v. Velzen-Grube (Saar)	0,15	60,0	6,5	8,0	2,0	0	7	101,5
Schwefelpech des Obeln-Grube (O.S.)	0,22	72,0	5,0	6,5	2,0	0	16	101,5
Kohlenpechen (Wals)	0,18	16,5	5,5	4,0	7,5	0	54	97,3

+) Das Wasserlösliche ist in seiner Hauptmenge Natriumchlorid.

Tafel 3

Hydrisierung von Steinkohlen - Schwelpech und Kokereipech in der Sumpffphase.

Konstante Reaktionsbedingungen: Druck 700 atü, Gas: 98 %iger Wasserstoff, Belastung: 1 kg/1/Std.

Katalysator: Eisenoxyd auf Grude. 2% bei auf Maische.

Pechart	Schwelpech									Kokereipech
	O.S.-Grube Rhein			Saar - Grube Völsen						Ruhr
Versuchs-Nr.	S 35	S 36	S 37	S 40						S 34-2
				-1	-2	-3	-4	-5	-6	
Anmischöl	Eigenes Schweröl	Eigenes Schweröl	Schweröl a Kokereipech	Schweröl aus Kokereipech	Eigenes Schweröl, filtriert					Schweröl aus Kokereipech
Pech in der Maische: Schwelpech %	75	75	35	52,5	52	50	47,5	50	52	-
Kokereipech %	---	---	35	17,5	13	15	17,5	15	13	70
Temperatur °C	460-470	440-450	460	460	460	460	450	440	440	460
Produkt: Gas-Verhältnis x 1 000	1 : 4,5	1 : 5,5	1 : 4,5	1 : 4,5	1 : 4,5	1 : 4,5	1 : 4,5	1 : 4,5	1 : 4,5	1 : 4,0
Versuchsdauer Tage	5	8	10	11	5	7	2	11	5	5
Reaktions- produkte bezw. auf Pech										
Wasser	2,5	5	3	3,5	4	4	4	4	3,5	1
Gas	9,5	9	9	10,5	10,5	13	10	7	7,5	11
Benzin	6	4,5	39	43	47,5	43	35	32	37,5	33
Mittelöl	31	15,5								
Schweröl	51	66	49	43	38	40	51	57	51,5	55
Schweröl- Eigenschaften										
Viskosität Engler 2,8 mm Kapillar 50°	8,5	6,5	---	---	---	---	---	---	---	---
5 mm " 100°	-	-	1,5	1,4	1,4	1,3	1,4	1,7	1,6	2,2
Asphalt	frei	frei	4,5	1,8	0,7	0,8	1,3	1,4	1,4	7
Remerkungen:	Unruhige Fahrweise. Vorheizerverstopft			Unruhige Fahrweise. Vorheizerverstopft nach S 40-2 und S 40 6						Ruhige Fahrweise Vorheizerverstopft

Tafel 4

Hydrierung von Steinkohlen - Schwelpech über festen Kontakt.

Konstante Reaktionsbedingungen: Druck: 700 atü, Gas: 98%iger Wasserstoff, Belastung: ca. 10 kg/1/Std.

Katalysator: < 1% Molybdän und 2 - 5 % Chrom auf Träger aus Aluminiumhydroxysilikaten in 4 mm Pillen.

Versuchs-Nr.	G.S. 12	G.S. 13	G.S. 15	-1	G.S. 17	-3
Pech - Herkunft	Grube Oheim	Grube Oheim	Grube Oheim	Grube von Velsen	Grube v. Velsen	
Anmischöl	Mittelöl aus Kokereipech	Eigenes Mittelöl	Eigenes Mittelöl	Mittelöl aus Kokereipech	Eigenes Mittelöl	
Schwelpech in der Maische %	60	60	60	60 - 70	60	
Entaschungsverfahren	Maische filtriert, ohne Zusatz	Maische unfiltriert, keine Entaschung	Maische filtriert mit Zusatz von I 0,1 % S	Maische thermisch vorbehandelt in O 4 mit Zusatz von 0,3-0,6% S, dann filtriert	Maische thermisch vorbehandelt in O 5 mit Zusatz von 0,5 % S, dann filtriert	
Aschegehalt der Maische nach der Entaschung Gew. %	0,18	0,30	0,04	0,006	0,006	
Temperatur °C	440	450	440	440 - 460	460	
Produkt: Gas-Verhältnis x 1 000	1 : 35	1 : 4	1 : 4	1 : 5	1 : 5	
Versuchsdauer Tage	9	7	17	14	14	
Wasser Gew. % bez. auf Pech	6	5	6	5	5	
Gas " "	8	8	8	10	10	
Benzin " "	10	10 - 7	9	8	8	
Mittelöl " "	17	30 - 18	17 - 2	0	22	
Schweröl " "	59	45 - 62	60 - 75	77	55	
Leistung kg Neuöl / 1 / Std.	0,5	0,65	0,5	0,5	0,5	
Benzin D ¹⁵ / ₄	0,775	0,775	0,775	0,797	0,797	
Siedepunkt °C	+ 31	+ 29	+ 29	+ 16	+ 15	
Mittelöl D ¹⁵ / ₄	0,958	0,940	0,955	0,980	0,980	
Phenol Gew. %	6	9	7	7	9	
Schweröl D ¹⁵ / ₄	1,035	1,035	1,035	1,056	1,065	
Viskosität b. 50° o Engler	5,5	6	6	5,0	15	
Asphalt Gew. %	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,25	0,35	
Bemerkungen	Normale Gasphase-Apparatur, nach 9 Tagen Vorheizler verstopft	Ofenentschlammung. Nach 7 Tagen Vorheizler verstopft. Starke Abscheidungen im Ofen	Ofenentschlammung. Nach 17 Tagen Vorheizler verstopft	Apparatur mit 2 Vorheizern u. Ofenentschlammung. Nach 28 Versuchstagen war der Maischer, Vorheizler und Ofen noch ohne Verengung.		

Tafel 5

Entaschung von Steinkohlen-Schwelpech durch thermische Behandlung der Lösung von Pech in Mittelöl.

Druck: 50 - 60 atü, Pech - Herkunft: v. Volser - Grube, Gesamt-Versuchsdauer: 04; 21 Tage
05; 15 Tage.

Versuchs- bedin- gungen	Versuchs - Nr.	0 5													
		-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-11			
Einspritzprodukt	Temperatur °C	410	410	410	410	410	410	420	425	410	410	410	410	410	
	Belastung kg/1/Std.	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,7	0,65	0,65	0,65	1,0	1,2	1,5	1,8	
	Arbeitsöl	Mittelöl der Kokereipech-Hydrierung								Eigenes Mittelöl aus G.S. 17					
	Schwelpech i. d. Mische %	60	60	60	60	65	70	70	70	60	60	60	60	60	
	S-Zusatz %	0,3	0,4	0,5	0,6	0,55	0,58	0,58	0,58	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
	Viskosität b. 50° °E 3 mm Kapillar.	18	20	20	26	62	100	>100	>100	14	19	19	20	20	
	Gesamt-Asche bez. auf Pech	0,40	0,35	0,40	0,30	0,50	0,60	0,60	0,35	0,25	0,30	0,30	0,30	0,25	
	Filtrat Gesamt-Asche % bez. auf Pech	0,020	0,008	0,005	0,007	0,008	0,007	0,006	0,010	0,009	0,006	0,008	0,006	0,010	
	Viskosität b. 50° °E bez. auf Pech	5	5	5	6	9	23	27	31	5,5	5,0	5,5	5,5	6,5	
	Reaktionsprodukt	Filtrerrückstand % bez. auf Pech	0,33	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	1,4	9	0,3	0,6	0,7	0,75	0,8
Gas: Gew.% bez. auf Einspritz- produkt		1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	0,95	1,1	1,5	1,4	1,4	1,4	0,9	0,8	
H ₂ pro kg Einspritzpr.		2,2	1,3	1,4	1,0	0,9	0,8	0,5	0,9	0,6	1,1	1,0	0,7	0,7	
1 K.W. Stoffe pro kg Einspritzprodukt		9,1	9,1	9,1	7,6	8,3	7,5	8,9	13,8	12,3	11,5	11,0	7,0	6,5	
G-Zahl der K.W. Stoffe		1,95	1,81	1,73	1,80	1,72	1,79	1,79	1,60	1,64	1,75	1,80	1,80	1,75	

Tafel 5

Entaschung von Steinkohlen-Schwelpech durch thermische Behandlung der Lösung von Pech in Mittelöl.

Druck: 50 - 60 atü, Pech - Herkunft: v. Velsen - Grube, Gesamt-Versuchsdauer: 04; 21 Tage
05; 15 Tage.

Versuchs- bedin- gungen	Versuchs - Nr.	0 4						0 5						
		-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-1	-2	-3	-4	-5
Temperatur °C		410	410	410	410	410	410	420	425	410	410	410	410	410
Belastung kg/1/Std.		0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,7	0,65	0,65	0,65	1,0	1,2	1,5	1,8
Anmischöl		Mittelöl der Kokereipech-Hydrierung							Eigenes Mittelöl aus G.S. 17					
Schwelpech i. d. Mischung %		60	60	60	60	65	70	70	70	60	60	60	60	60
S-Zusatz %		0,3	0,4	0,5	0,6	0,55	0,58	0,58	0,58	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Viskosität b. 50° °E 5 mm Kapillar.		18	20	20	26	62	100	>100	>100	14	19	19	20	20
Gesamt-Asche bez. auf Pech		0,40	0,35	0,40	0,30	0,50	0,60	0,60	0,55	0,25	0,30	0,30	0,30	0,25
Filterat Gesamt-Asche % bez. auf Pech		0,020	0,008	0,005	0,007	0,008	0,007	0,006	0,010	0,009	0,006	0,008	0,006	0,010
Viskosität b. 50° °E bez. auf Pech		5	5	5	6	9	23	27	31	5,5	5,0	5,5	5,5	6,5
Filterrückstand % bez. auf Pech		0,33	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	1,4	9	0,3	0,5	0,3	0,75	0,8
Gas: Gew.% bez. auf Einspritz- produkt		1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	0,95	1,1	1,5	1,4	1,4	1,4	0,9	0,8
H ₂ pro kg Einspritzpr.		2,2	1,3	1,4	1,0	0,9	0,8	0,5	0,9	0,8	1,1	1,0	0,7	0,7
1 K.W. Stoffe pro kg Einspritzprodukt		9,1	9,1	9,1	7,6	8,3	7,5	8,9	13,8	12,5	11,5	11,0	7,0	6,5
Q-Zahl der K.W. Stoffe		1,95	1,81	1,73	1,80	1,72	1,79	1,79	1,60	1,64	1,75	1,80	1,80	1,75

T a f e l 6

Vergleichende Filtration von Steinkohlenrohaufschluss, Hochtemperaturpech und Schwelpechmische in einem Versuchsdruckfilter.

Filter: Druckfilter mit keramischem Filterstein der Sch u n a c h r -
S e h e n - Fabrik "braungelb-sortiert 30" Steinoberfläche: 130 cm².

Bedingungen: Mischtemperatur: 150°
Arbeitsdruck : 4,5 - 5,0 atü.

Füllung: 1 kg. Die Filtrierzeit von 1 kg wird gemessen und dann, ohne Entfernung des Filtersteines, noch 2 mal 1 kg eingefüllt und durchfiltriert. Dann erst wird der Rückstand vom Filter mechanisch entfernt.

Best. Nr.		Filtrierzeit Min/kg bei 150° und 5 atü.			Summen-Filtrierzeit von 3 kg
		1.kg	2.kg	3.kg	
1	Robaufschluss	1,5	4	7	12,5
2	30% Kokerspeck 50% Pechmittel 181	11	55	105	169
3	50% Schwelpech 50% Pechmittel 181	1,5	6,0	9,0	16,5
4	30% Schwelpech 50% Pechmittel 181 1% Kieselgur	0,2	0,8	2,0	3,0
5	60% Schwelpech 40% Pechmittel 181 1% Kieselgur	0,3	1,5	4,0	6,0
6	70% Schwelpech 30% Pechmittel 181 1% Kieselgur	0,5	3,0	9,0	12,5
7	60% Schwelpech 40% Pechmittel 181 0,1% Schwefel 1% Kieselgur	2	7	11	20
8	60% Schwelpech 40% Pechmittel 181 0,2% Schwefel 1% Kieselgur	3	10	15	28
9	60% Schwelpech 40% Pechmittel 181 0,2% Schwefel 2% Kieselgur	2	7	13	22
10	60% Schwelpech 40% Pechmittel 181 0,5% Schwefel in 04-3 thermisch vorbehandelt	1	3	4	8
11	60% Schwelpech 40% Pechmittel 181 0,5% Schwefel in 05-4 therm. vorbehand.	1	3	5	9

T a f e l 7

Zusammensetzung der in G.S. 13 entstandenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe.

Bezogen auf Einspritzprodukt entstanden:

	CH_4	=	2,33	Gew. %
	C_2H_6	=	1,04	" "
	C_3H_8	=	2,30	" "
iso -	C_4H_{10}	=	0,68	" "
n -	C_4H_{10}	=	0,52	" "

Summe gasf.K.W.-Stoffe 6,27 Gew. %

Bezogen auf Pech beträgt die Vergasung: 7,8 %

Tafel 8

Ro h b e n z i n der Schwelpech-Hydrierung über festen Kontakt.
Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Pechmaische vor der Hy-
drierung und Vergleich mit Rohbenzin der Hochtemperaturpech-Hydrierung.

	Schwelpech-Hydrierung		Hochtempera- turpech- Hydrierung
	G.S.15 Pechmaische nicht thermisch vorbehand.	G.S.17 Pechmaische therm. vorbehandelt	
Dichte bei 15°	0,779	0,797	0,850
Engler-Destillat.			
Siedebeginn	35 °	35 °	35 °
100° Vol.-%	35	35	22
95 Vol.-% °C	165 °	167 °	200 °
Anilinpunkt °C	+ 28	+ 16,2	- 22,5
Phenol Gew.-%	3,5	-	10,5
Basen "	0,5	-	2,0
Klementaranalyse			
C Gew.-%	85,3	-	87,0
H "	12,8	-	10,8
S "	0,05	-	0,035
Cl "	< 0,01	-	-

Tafel 9

Mittel 61 der Schwelpech-Hydrierung über festen Kontakt.
Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Pechmaische vor der Hydrierung
und Vergleich mit Mittel 61 der Hochtemperaturpech-Hydrierung

	Schwelpech-Hydrierung		Hochtemperaturpech-Hydrierung
	G.S. 15 Maische thermisch nicht vorbehandelt	G.S. 17-1 Maische thermisch vorbehandelt	
Dichte bei 15°	0,955	0,980	0,997
Engler-Destillation			
Siedebeginn	182°	185°	215°
250° Vol.-%	48	41	30
95 Vol.-% °C	315	314	315
Anilinpunkt °C	< -25°	< -25°	< -25°
Phenol Gew.-%	6,6	6,6	2,1
Basen "	1,7	-	3,8
Elementaranalyse			
C	88,0	-	89,6
H	9,7	-	8,6
S	0,015	-	0,07
Cl	< 0,01	-	-

Tafel 10

Schweröl (Heizöl) der Schwelpech-Hydrierung über festen Kontakt.
Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Pechmaische vor der Hydrie-
rung und Vergleich mit Schweröl (Heizöl) der Hochtemperaturpech-
Hydrierung.

	Schwelpech-Hydrierung		Hochtemperaturpech-Hydrierung
	G.S.15 Maische thermisch nicht vorbehandelt	G.S.17-1 Maische therm. vorbehandelt	
Dichte bei 15 °	1,030	1,057	1,105
Engler-Destillation			
Siedebeginn °C	343	320	342
360° Vol.-%	25	40	25
Viskosität bei 20° °E	216	60	75
" " 50° °E	5,8	5,0	5,2
Stockpunkt °C	- 1	-12	-13
Flammpunkt °C	181	175	185
Conradson-Test Gew.-%	0,3	1,3	1,3
Asphalt Gew.-%	0,2	0,9	-
Asche Gew.-%	0,001	0,01	0,002
<u>Elementaranalyse</u>			
C Gew.-%	89,0	-	91,0
H "	9,1	-	7,0
S "	0,09	-	0,550
Cl "	0,0006	-	0,030
<u>Heizwert</u>			
oberer kcal/kg	9940	-	9570
unterer " "	9450	-	9210

T a f e l 11

Hydrierung von Rohbenzin und Mittelöl der Schwelpech- und der Hochtemperaturpech-Hydrierung in der Gasphase nach dem R u h r ö l -Verfahren.

Reaktionsbedingungen: Druck: 550 atü, Gas: 98%iger H₂
Temp: 485°, Verhältnis Produkt: Gas = 1:3 000, Belastung: 1,0kg/1/Std.
Katalysator: 1% Molybdän und 2-5% Chrom auf Träger aus Aluminiumhydro-
silikaten.

		Öl aus Schwelpech		Öl aus Lokerei- pech		
		A-Produkt	B-Mittelöl	75% A-Prod. 25% B-M.Öl	75% A-Prod. 25% B-M.Öl	
Mischpro- dukt	Dichte b. 15°	0,965	0,903	0,943	0,936	
	Vol.-% - 170°	6,5	0	5,5	11	
	Phenol Gew. %	11,7	0,12	9,2	2,1	
	Wasserstoffgehalt %	9,6	10,6	10,1	9,4	
Reaktions- produkte	Wasser %	4	0,5	3	1	
	Gasf.K.W.-Stof %	15	37,5	15	12,5	
	Benzin %	57	62	52	53	
	B-Mittelöl %	26	0	30	33,5	
Vergasung bez.auf Neueinsatz		19	38	22	19	
Kammerleistung kg/Benzin/1/Std.		0,57	0,6	0,52	0,52	
Dichte b. 15°		0,789	0,764	0,792	0,791	
Analyse der Benzine	Engler-Destillation					
	Siedebeginn °C			32	51	47
	100° Vol.-%		33	64	33	47
	95 Vol.-% °C		164	143	164	166
	Dampfdruck atü		0,3	0,54	0,3	0,34
	Anilinpunkt °C		+ 12,3	+ 12,1	+ 11,3	+ 7,2
	Aromatengehalt %		41	43	41	43
	Jodzahl %		2,7	1,2	2,4	1,3
	Elementaranalyse					
	C %		87,6	87,5	87,6	88,0
H %		12,2	12,5	12,4	12,0	
Oktanzahl (N.M.)						
unverbleit		79,4	85,4	79,3	80,4	
0,09 Tel		90,6	93,0	91,2	90,8	
0,12 "		91,7	96,1	92,4	91,6	

T a f e l 12

Verbesserung der Qualität von Schweröl (Holzöl) aus der Schwelpech-
Hydrierung durch einen nachgeschalteten Crackprozess.

Reaktionsbedingungen: Temperatur: 470°.

Druck: 125 atü, Belastung 0 1,0 kg/1/Std.

Gasförmige Reaktionsprodukte:

Vergasung bez. auf Einspritzung: 6%

Gesamt - Gas pro kg Einspritzung: 50 l

" " " " : 5 l

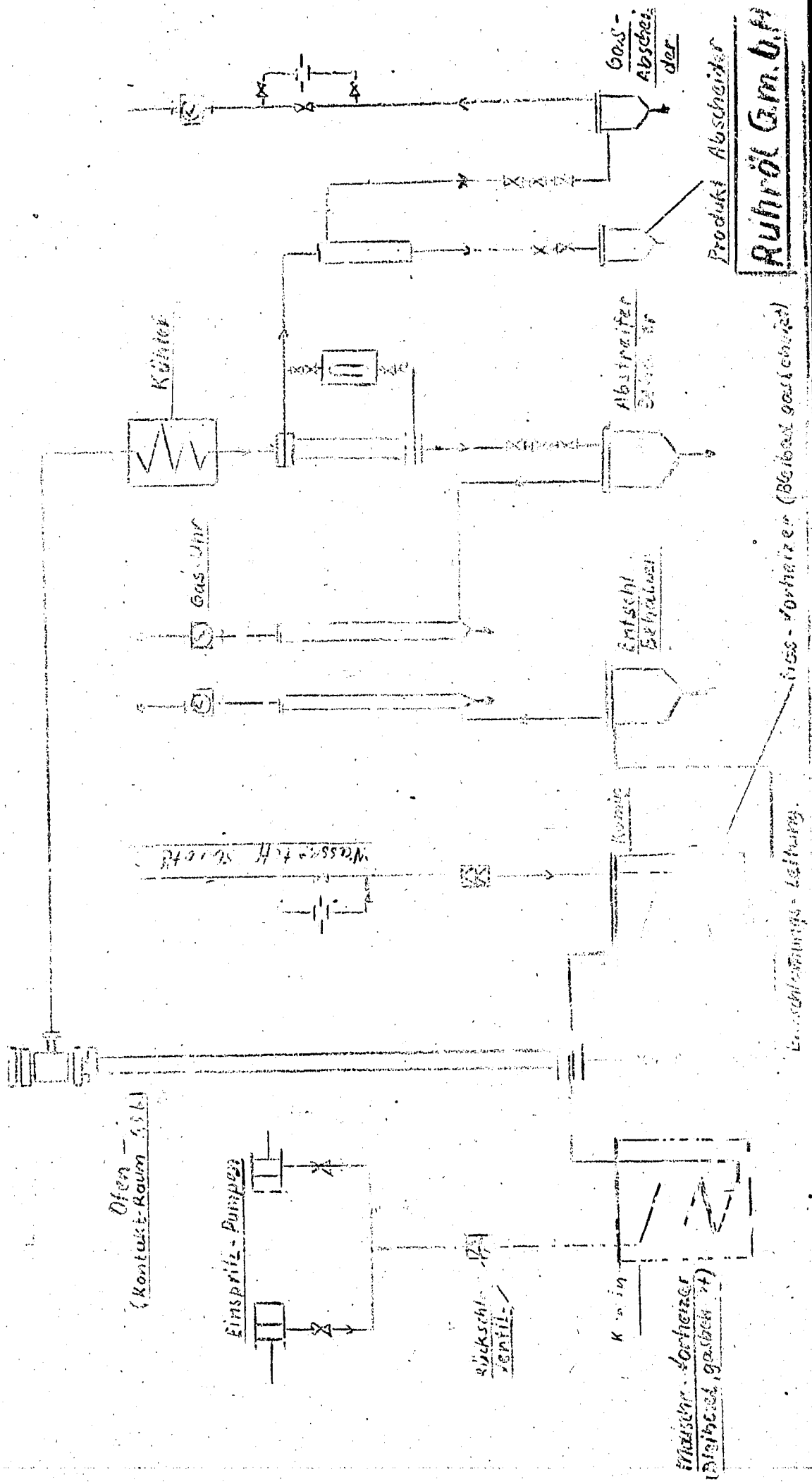
K. Stoffe " " : 4,5 l

G-Geh. der K.W.Stoffe : 2,02

flüssiges Reaktionsprodukt:

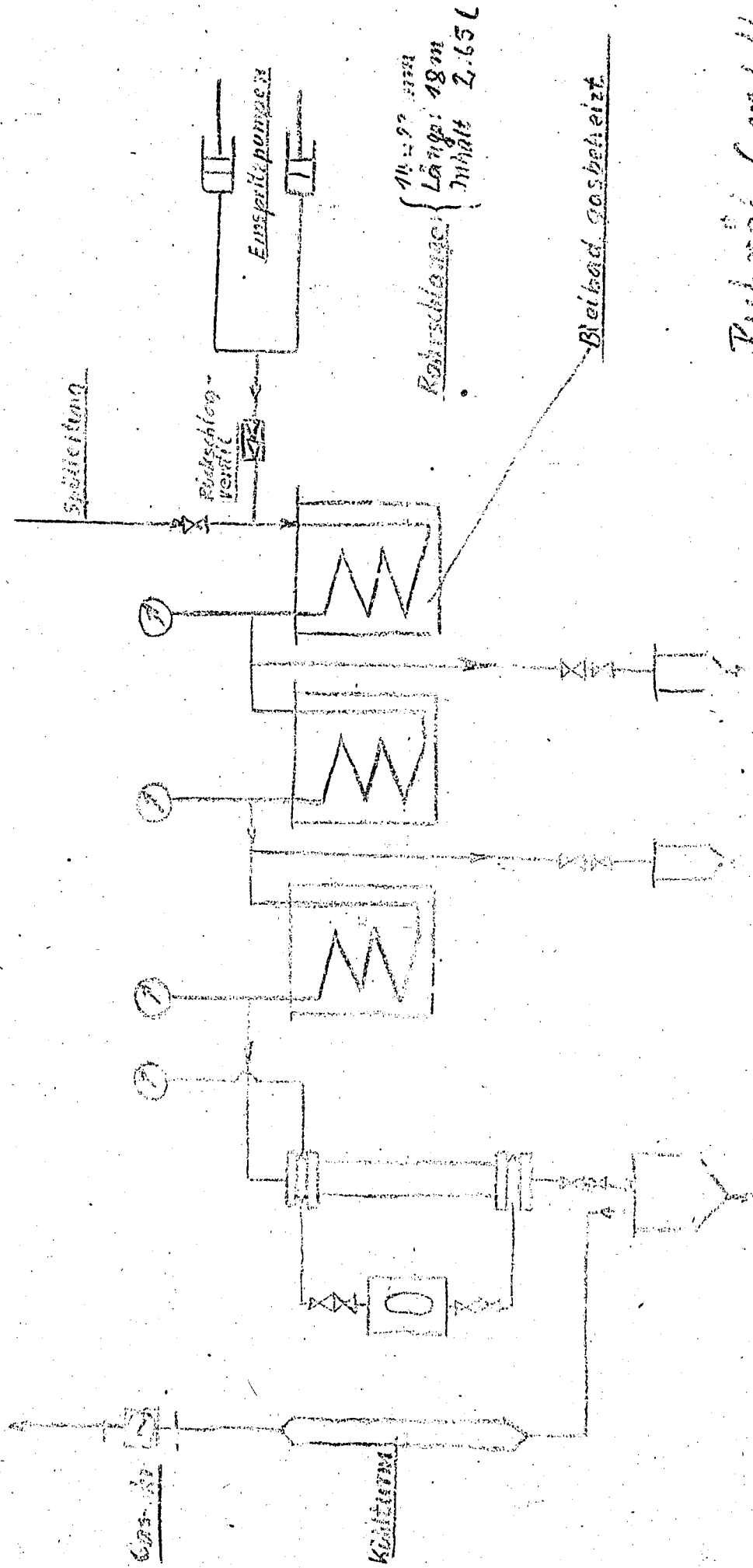
	<u>Einspritzprodukt</u> Schweröl aus G.S. 15	<u>Reaktionsprodukt</u> nach Abdestillieren von 9% Benzol und Mittelöl
Dichte bei 15 °	1,036	1,057
Engler-Destillation		
Anfang °C	312	175
90° Vol.-%	13,5	36
Viskosität b. 20 ° °E	96	14
50 ° "	5,7	2,5
Schmelzpunkt °C	+ 8°	- 28
Siedepunkt G.T. °C ₃	184	101
Asphalten %	0,23	0,54
Geruchtest %	0,85	2,9
Elementaranalyse		
C %	89,3	89,5
H %	9,1	7,9
S %	0,24	0,21

Abbildung 1
 Apparat zur Hydrierung von Schwefelkohlenstoff über System Kontakt (Apparat von Vers. G.S. 17)



Ruhröl G.m.b.H.

Abbildung 2.
 Apparat zur Entaschung von Schwefelpech.



Ruhrol G.m.b.H.

1927.1.15

Abbildung 3.

Benz. aus Vers. G 83/1	-x-x-x-x-x-x-
" " " G 83/5	-·-·-·-·-·-·-
" " " G 83/4	-o-o-o-o-o-o-
Fliegerbenz. aus Höf. Temp. - Pelt	- - - - -
VT 330	- - - - -
Fliegerbenz. C 3	- - - - -

Nutzdruck

kg/cm² 20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10

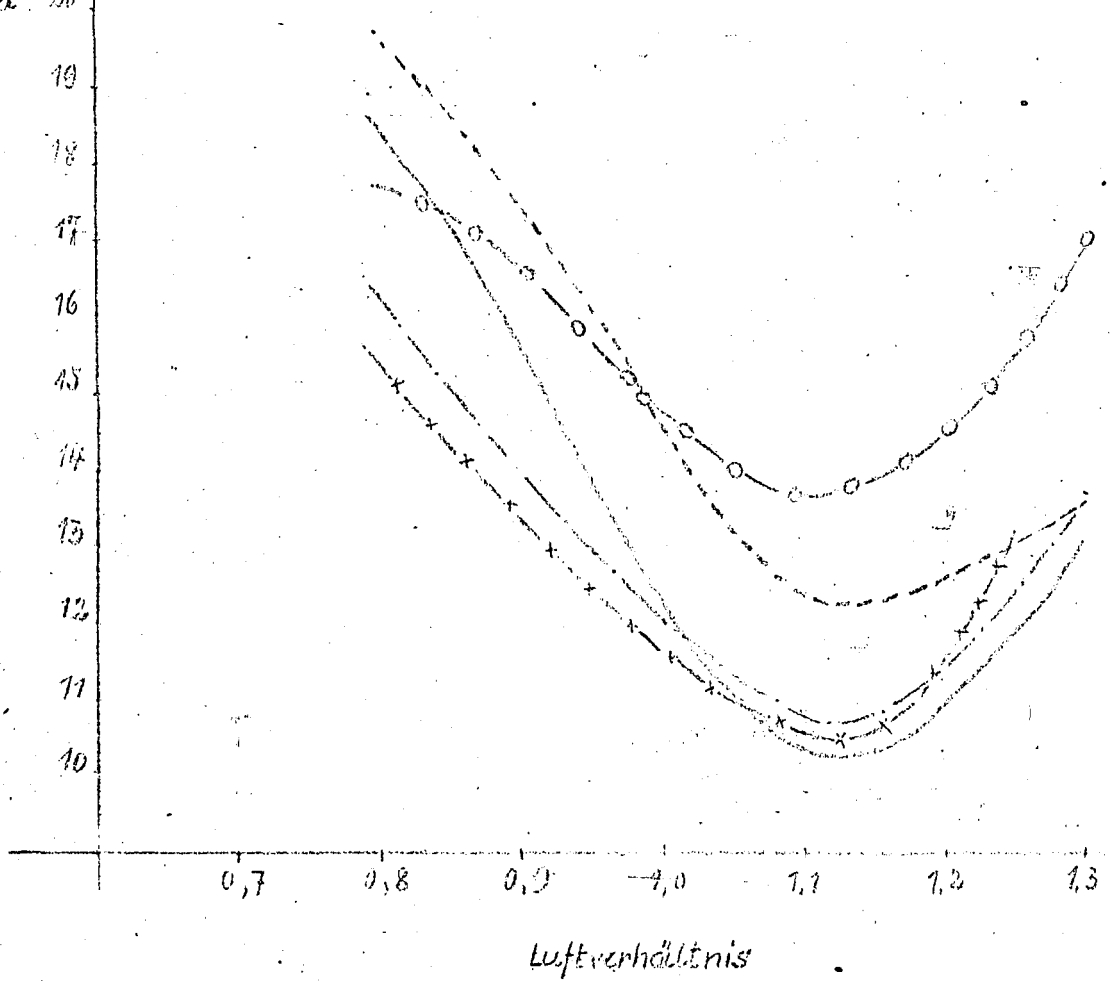
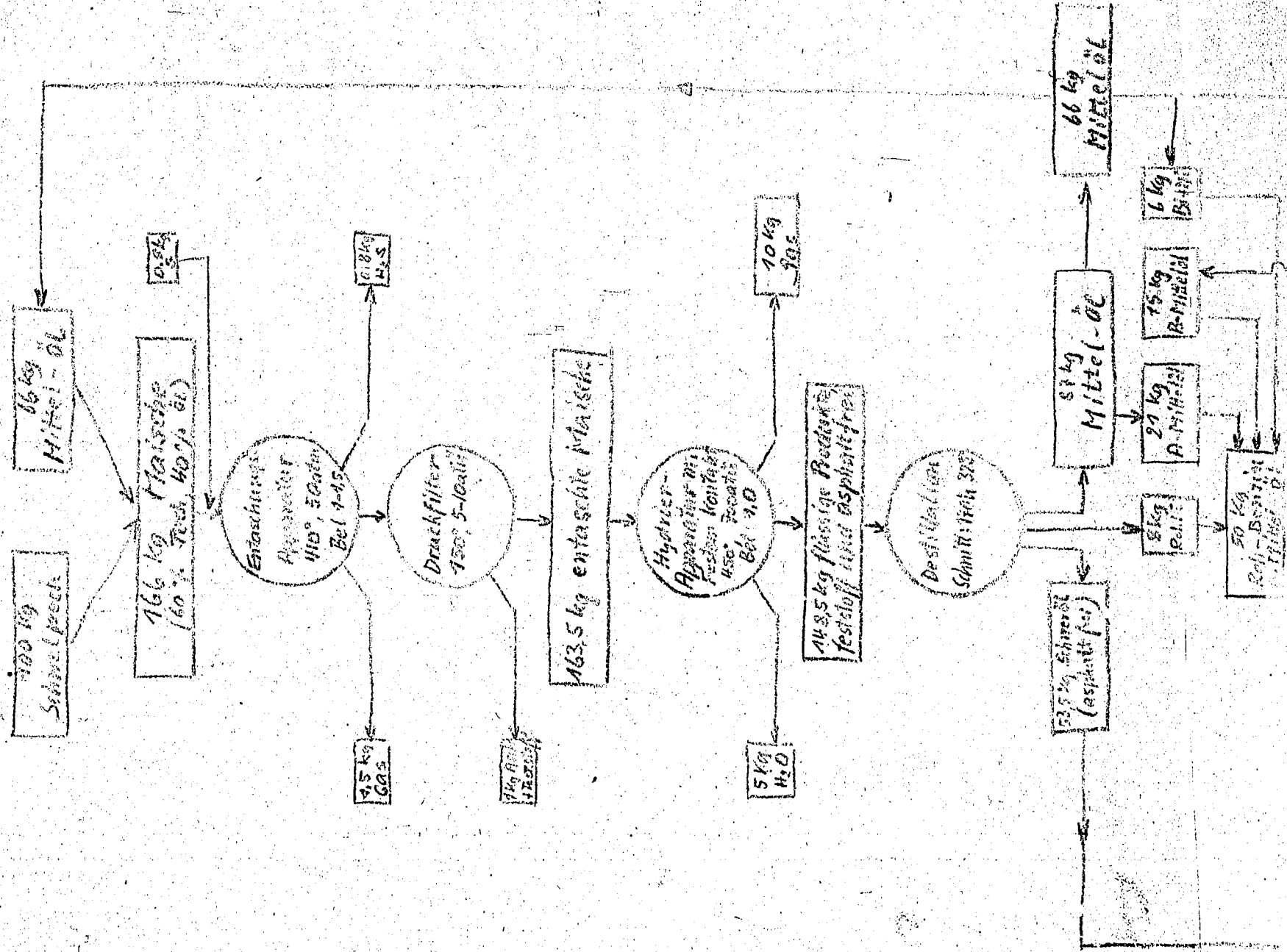
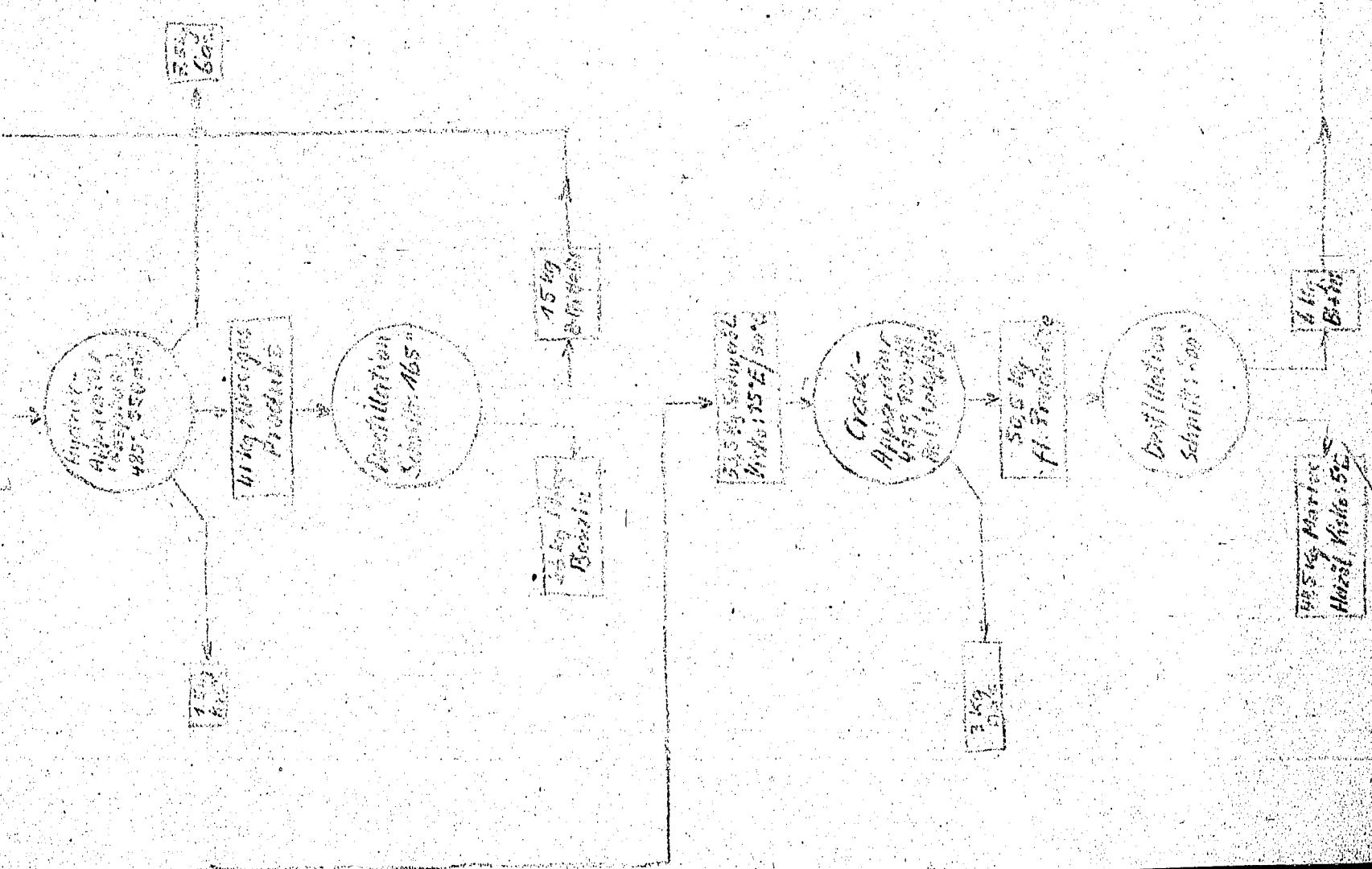


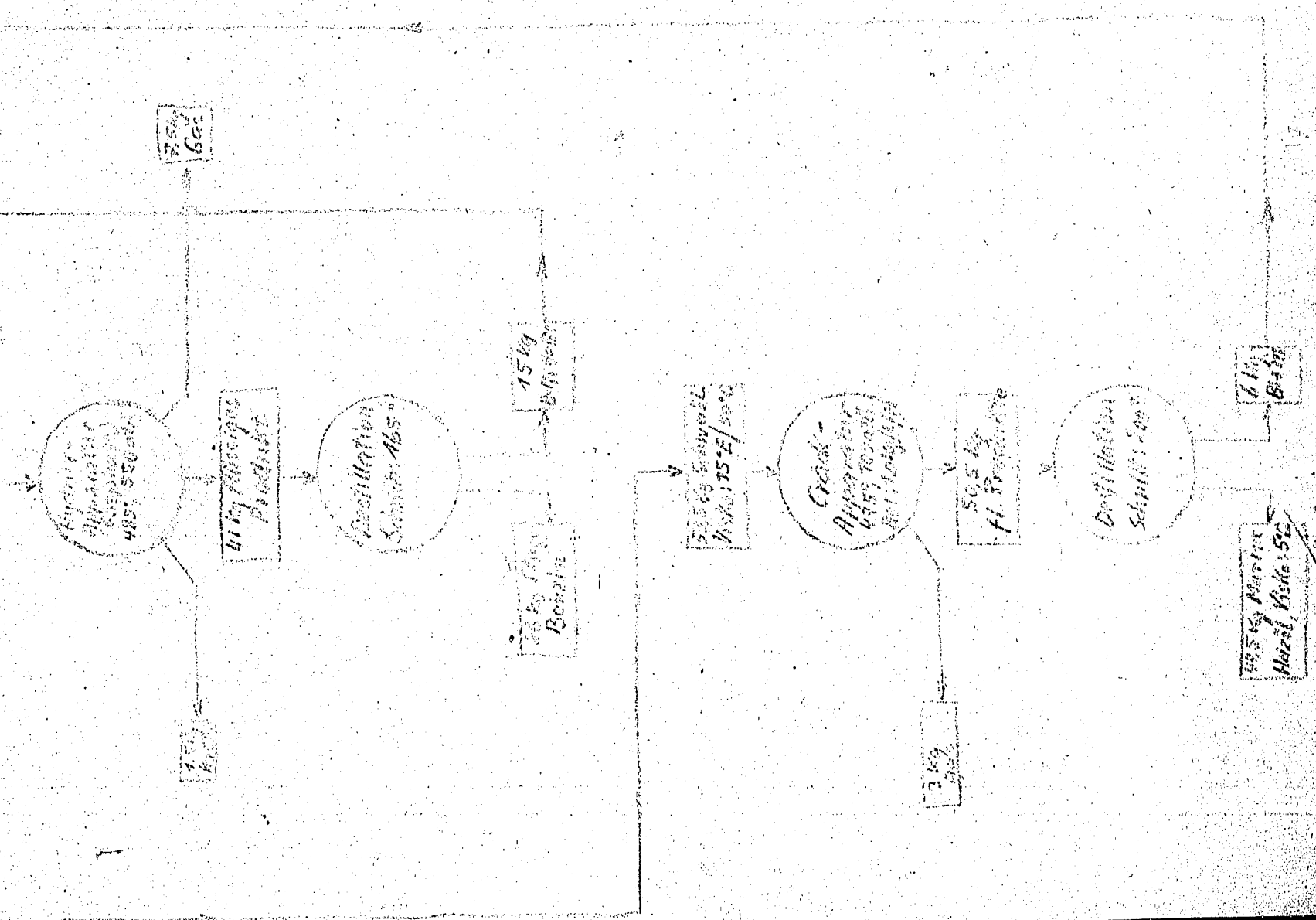
Abbildung 4

Schema des Verfahrens zur Hydrierung von Steinkohlen-Schwelpech zu Marine-Heizöl und Flieger-Benzin.





Rubber GmbH.
15.7.75



Rühröl B.m.bit.
45.7.45

berichtigtes Manuskript
Vortrag Rom

Pier

Über Hydrierbenzine.

Einfluss von Rohstoff, Katalysator und Arbeitsweise.

von M. PIER^{x)}

Allgemeines über die Hochdruckhydrierung.

Das Verhältnis von Benzin zu höher siedenden Anteilen im natürlichen Erdöl entspricht nicht dem Mengenverhältnis, in dem die Technik diese Produkte benötigt. Das in Erdöl als solches enthaltene Benzin beträgt nur etwa den vierten Teil des Gesamtöls. Auf dem Mineralölmarkt spielt aber Benzin die Hauptrolle. Man ist deshalb schon frühzeitig dazu übergegangen, durch geeignete Verarbeitung der Rohöle die Benzinausbeuten zu erhöhen. Daneben hat man in steigendem Masse auch feste fossile Brennstoffe zur Erzeugung flüssiger Motortreibstoffe herangezogen. Neben den früher ausschliesslich angewandten rein thermischen Verfahren zur Herstellung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe, dem Cracken von Erdöl und dem Verkoken bzw. Schwelen von festen Brennstoffen, haben im Laufe der Zeit auch einige andere Verfahren Bedeutung erlangt, wie z.B. die Polymerisation gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus Erdgasen und Crackgasen, das katalytische Cracken, die katalytische Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen und insbesondere die katalytische Druckhydrierung. Aus Kohle, Kohleextrakten, Pechen, Teeren und schweren Erdölcrackrückständen sind wegen ihres geringen Wasserstoffgehaltes ebenso wie aus wasserstoffarmen Ölen flüssige Treibstoffe durch rein

^{x)} Aus den Hochdruckversuchen der I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen-Oppau, Gemeinsam mit Mitarbeitern.

thermische Verfahren mit anschliessender Destillation und Raffination nur in verhältnismässig geringer Ausbeute erhältlich. Die Umwandlung solcher Rohstoffe in flüssige Produkte mit nur geringen Verlusten gelingt aber durch Spaltung in Gegenwart von Katalysatoren und gleichzeitige Anlagerung von Wasserstoff unter hohem Druck.

Die katalytische Druckhydrierung ist ein grosstechnisch erprobtes Verfahren zur Umwandlung kohlenstoffhaltiger Ausgangsmaterialien, wie fester und flüssiger Brennstoffe, in marktfähige Mineralölprodukte. Steinkohle, Braunkohle, Torf, Kohlenextrakte, Pech, Hoch- und Tieftemperaturteere, Ölschiefer, Erdöle und ihre Destillations-, Extraktions- und Krackprodukte usw. sind geeignete Rohstoffe. Hochwertige Heizöle, Dieselöle, Leuchtöle, Schmieröle, Paraffine und Benzine der verschiedensten Art sind die veredelten Erzeugnisse, die mit höchster Ausbeute gewonnen werden.

Die Treibstoffindustrie verschiedener Länder steht heute nicht nur vor der Aufgabe, den steigenden Bedarf an Benzin an sich zu decken; mit der fortschreitenden Motorisierung sind auch die Anforderungen an die Eigenschaften der Benzine, insbesondere für Hochleistungsmaschinen, ausserordentlich gestiegen. Hier eröffnet sich der katalytischen Druckhydrierung ein besonderes Anwendungsgebiet, weil man heute in der Lage ist, das Verfahren nicht nur den verschiedenartigsten Rohstoffen anzupassen, sondern auch Fertigprodukte jeder gewünschten Art herzustellen, die den höchsten Anforderungen genügen. Das Mengenverhältnis der verschiedenen Erzeugnisse kann dabei in weiten Grenzen dem jeweiligen Bedarf angepasst werden.

Die Anpassung des Verfahrens an die verschiedenartigsten Rohstoffe und an die erwünschten Eigenschaften der Endprodukte wird durch die Unterteilung der Hochdruckhydrierung in zwei verschiedene Arbeitsweisen erleichtert: Einmal verarbeitet man hochmolekulare, asphaltreiche oder auch aschehaltige Rohstoffe in der Sumpfphase mit fein verteiltem, meist festem Katalysator, wobei für gewöhnlich bei starker Spaltung nur kleine Kontakt-Mengen verwendet werden. Zum anderen führt man die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator, über den die Produkte je nach ihrem Siedebereich und der angewandten Arbeitstemperatur in Dampfform oder zum Teil auch flüssig gemeinsam mit Wasserstoff geleitet werden, durch.

Da mit fest angeordnetem Katalysator die besten Wirkungen erreicht werden, sucht man sein Anwendungsbereich möglichst zu erweitern. Bei bestimmten hochmolekularen asphaltarmen Ausgangsstoffen kann anstelle der Sumpfphasehydrierung eine direkte Verarbeitung über fest angeordnetem Katalysator erfolgen. So wird Braunkohlenschwelteer in einer Stufe direkt auf Paraffin, Schmieröl und Dieselöl oder auf ein für eine anschließende Gasphasehydrierung geeignetes Mittelöl verarbeitet.

Die Verarbeitung von Kohle und schweren Rückständen zu Benzin erfolgt im allgemeinen in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der von den leichtsiedenden Anteilen durch Destillation befreite Rohstoff in ein Zwischenprodukt wie Mittelöl oder Schweröl neben wenig Benzin umgewandelt; in der zweiten Stufe wird dieses