

Zwischenprodukt in der Gasphase mit fest angeordnetem Katalysator in Benzin übergeführt. Die Sumpphaseprodukte haben in ihrer Struktur noch eine charakteristische Ähnlichkeit mit den Rohstoffen. In der zweiten Stufe, der Gasphase, kann man dann den ganzen Spielraum von Reaktionsmöglichkeiten zur Erzielung bestimmter Benzineigenschaften voll ausnützen, der durch die große Mannigfaltigkeit der zur Verfügung stehenden Katalysatoren und Reaktionsbedingungen gegeben ist.

In den ersten Jahren der Hochdruckhydrierung wurden betriebsmässig sowohl für die Sumpphase als auch für die Gasphase nur wenige Katalysatoren benützt, die schon schwefelfest und vielseitig verwendbar waren. Die technische Forschungsarbeit der letzten Jahre hat unsere Kenntnis auf dem Gebiet dieser Katalysatoren wesentlich erweitert. Man verfügt heute über eine große Anzahl von spezifisch wirkenden Katalysatoren, bei denen das Verhältnis von Hydrier- und Spaltwirkung so gegeneinander abgestimmt ist, dass man unter gleichzeitiger Ausnutzung von Temperatur- und Druckeinflüssen die Reaktion jedem Ausgangsmaterial anpassen und in der jeweils gewünschten Richtung zu lenken vermag.

Die Katalysatoren für die Spaltung hochmolekularer Rohstoffe in der Sumpphase verhindern im wesentlichen nur die Abscheidung von Asphalten und Polymerisationsprodukten und ermöglichen so einen ununterbrochenen Ablauf der Reaktion. Ihr Einfluß auf die Spaltungsgeschwindigkeit ist, auch in Anbetracht ihrer geringen Konzentration, nicht so gross wie in der Gasphase.

Die Hydrierung in der Gasphase ist eine überwiegend am Katalysator verlaufende Reaktion. Dementsprechend ist die Beeinflussbarkeit des Reaktionsablaufes durch den in hoher Konzentration wirkenden, fest im Reaktionsraum angeordneten Katalysator sehr gross. Es gibt einige, mehr oder weniger deutlich voneinander abgrenzbare Katalysatorgruppen, von denen besonders eine bei schwacher Spaltwirkung stark hydrierende und eine andere nur wenig hydrierende, aber stark spaltende sich herausheben. In der Gasphase und allgemein bei Verwendung von fest angeordnetem Katalysator werden gut raffinierte, stabile Endprodukte erhalten. Die grosse Beeinflussbarkeit des Reaktionsablaufes in der Gasphase zeigt sich auch darin, dass der Anteil unerwünschter Nebenreaktionen wie vor allem der Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe niedriger ist als bei der Sumpfhasehydrierung, bei der der Anteil der thermischen Spaltung grösser ist. In dem Masse, in dem die katalytische Spaltung gegenüber der thermischen in den Vordergrund tritt, geht bei den entstandenen gasförmigen Kohlenwasserstoffen der Anteil von Methan und Äthan zugunsten von Propan und Butan zurück.

Von beherrschender Bedeutung für den Reaktionsablauf ist auch der Einfluss der Temperatur: Mit steigender Temperatur steigt einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung und besonders der Spaltung an, andererseits verlagert sich das Gleichgewicht für die Anlagerung und Abspaltung von Wasserstoff immer mehr in Richtung der Dehydrierung. Schon bei 200°C werden am

Katalysator Olefindoppelbindungen aufhydriert. Bei Temperaturen um etwa 300°C wird in erster Linie raffiniert; es werden also Reaktionen durchgeführt, bei denen keine Spaltung der C-C-Bindung eintritt. Bei höherer Temperatur um 400°C wird je nach dem Katalysator schon stark zu Benzin gespalten, oder es wird mit hydrierenden Katalysatoren der Ausgangsstoff stark aufhydriert. So wird einerseits Benzin mit nur geringer Gasbildung hergestellt, andererseits werden gute Leuchtöle und Schmieröle erzeugt, oder asphalthaltige Urteere aufhydriert und raffiniert. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 450°C werden bei zunehmender Spaltung aus hochsiedenden Ölen oder Kohle Mittelöle erhalten. Oberhalb 500°C gelingt es, mit geeigneten Katalysatoren ohne Hydrierung zu spalten, oder sogar zu dehydrieren und Benzine mit hohem Aromatengehalt herzustellen. Die Temperaturen, bei denen diese Reaktionstypen verlaufen, können sich unter dem Einfluss von Katalysator und Druck natürlich weitgehend überschneiden.

Erhöhter Wasserstoffdruck bewirkt im allgemeinen stärkere Hydrierung. Er verhindert infolgedessen auch Abscheidungen wasserstoffarmer Produkte, sodass man die Möglichkeit hat, mit höheren Temperaturen zu arbeiten als bei niedrigerem Druck. Im Endergebnis können die unter solchen Umständen entstandenen Öle und Benzine sogar wasserstoffärmer sein als bei niedrigeren Wasserstoffdrucken. Man kommt durch Anwendung hoher Drucke zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und kann deshalb in dem gleichen Reaktionsraum mehr Rohstoff umsetzen. Als Beispiel für die Wir-

kung des Druckes in der Sumpfphase kann angeführt werden, dass eine Verarbeitung älterer Steinkohlen oder hochmolekularer Asphalte, die bei 200-300 Atm. nur langsam vonstatten geht, bei wesentlich höheren Drucken, die auch bereits technisch angewandt werden, wie z.B. 700 Atm. und mehr, ohne Schwierigkeiten und mit einer für den Grossbetrieb befriedigenden Geschwindigkeit verläuft. Bei Verwendung fest angeordneter Katalysatoren wird durch Anwendung verschiedener Wasserstoffdrucke die an sich schon gegebene spezifische Wirkung verschiedener Katalysatoren noch erweitert. Man hat z.B. die Möglichkeit, Hydrierwirkungen bei stark verminderter Spaltung zu erzielen oder mit wenig hydrierenden Spaltkatalysatoren besondere Wirkungen, z.B. in Richtung klopfester Benzine zu erreichen.

Von Bedeutung ist neben dem Gesamtdruck auch das Verhältnis von Öldampf- zu Wasserstoffpartialdruck. Durch Erhöhung des Öldampfpartialdruckes wird der Hydrierungsgrad meist vermindert. Weiterhin muss die Verweilzeit im Reaktionsraum der durchzuführenden Reaktion angepasst werden.

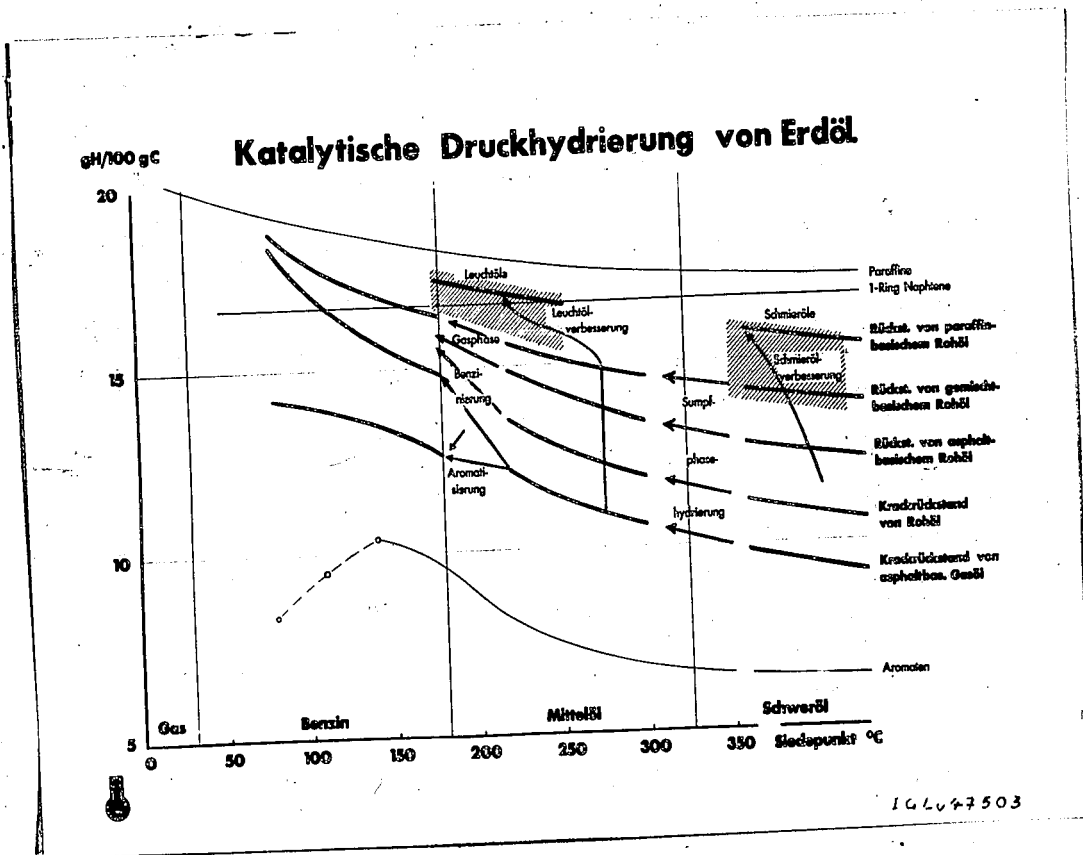
Die Reaktionen der katalytischen Druckhydrierung werden ähnlich wie die meisten Kohlenwasserstoffumsetzungen nicht in einem Durchgang bis zur vollständigen Umsetzung durchgeführt. Um aber die Umsetzung doch bis zur grösstmöglichen Ausbeute zu bringen, werden die nicht zu Endprodukt umgesetzten Anteile zurückgeführt oder in einer besonderen Reaktionsstufe verarbeitet. So wird bei der Sumpfphasehydrierung von Kohle das entstandene

Schweröl zurückgeführt, wenn man Mittelöl neben wenig Sumpphasebenzin herstellen will. Wird das Mittelöl zurückgeführt und das gebildete Schweröl aus dem Verfahren herausgezogen, so erhält man aus Kohle nur Schweröl als Ölgewinn und daneben Sumpphasebenzin. Wenn man auch durch eine vollständige Rückführung des Mittelöls einen Rohstoff schon in der Sumpphase vollständig in Benzin umwandeln könnte, so macht man doch von dieser Möglichkeit keinen Gebrauch, weil sich dann eine weitaus grössere Vergasung ergibt, als wenn man das Mittelöl über fest angeordneten Katalysator in Benzin überführt.

In ähnlicher Weise wird in der Gasphase der Umsatz der Mittelöle zu Benzin in einem Durchgang meist nicht über etwa 50-80 % gesteigert und das nicht umgesetzte Mittelöl durch Destillation vom Benzin abgetrennt und zurückgeführt. Dadurch wird neben einer leichten Einstellbarkeit der Benzinsiedekurve eine bessere Ausbeute bei höherer Raumzeitausbeute erzielt.

Die Abbildung 1 stellt schematisch am Beispiel des Erdöles den Verlauf einiger Druckhydrierungsreaktionen dar, wie sie in ihren charakteristischen Grundzügen bisher geschildert wurden. Man erkennt daraus, wie stark der Charakter der Sumpphaseprodukte vom Rohstoff abhängt und mit welcher Freiheit man ihn in der Gasphase und mit fest angeordnetem Katalysator abändern kann.

Abbildung 1.



Sumpphasehydrierung.

Bei der Benzinherstellung ist es die Aufgabe der Sumpphase, aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Zwischenprodukte herzustellen. Ein besonderes Kennzeichen der Sumpphaseverarbeitung ist es, dass aus hochmolekularen Ausgangsstoffen Produkte entstehen, die den Siedebereich von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu den schwersten Ölen mehr oder weniger gleichmässig ausfüllen. Die wesentlichste Aufgabe des Katalysators ist hier, den Asphaltabbau so zu beschleunigen, dass Anreicherungen von Asphalt und Ausscheidungen im Reaktionsraum vermieden werden. Die Katalysatorwirkung kommt deshalb in den Eigenschaften der Spaltprodukte nur wenig zum Ausdruck, und die Sumpphasehydrierprodukte sind demgemäss in den Eigenschaften ihrer Fraktionen den Destillations- bzw. Schwelprodukten der entsprechenden Rohstoffe ähnlich.

Werden beispielsweise über 325°C siedende Destillationsrückstände aus einem asphaltbasischen und einem gemischtbasischen Rohöl in der Sumpphase verarbeitet, so werden auch als Dieselöle gut verwendbare Mittelöle erhalten, die, wie die folgende Tabelle 1 zeigt, in ihren Eigenschaften sehr weitgehend mit den Destillationsmittelölen aus dem ursprünglichen Rohöl übereinstimmen.

Tabelle 1.

Destillations- und Sumpphasemittelöle aus verschiedenen Rohölen.

Mittelöl 180-325°C	Spez. Gewicht 15°C	Anilin-punkt °C	Anilinpunkt der Fraktionen		
			210-230	240-270	280-310
<u>Aus gemischtbasischem Rohöl:</u>					
Destillationsmittelöl	0,840	61	56	59	66
Sumpphasemittelöl	0,838	57	52	56	61
<u>Aus asphaltbasischem Rohöl:</u>					
Destillationsmittelöl	0,856	50	47	50	54
Sumpphasemittelöl	0,851	51	49	52	54

Man erkennt, dass vor allem die durch den Anilinpunkt gekennzeichneten Wasserstoffgehalte der einander entsprechenden Fraktionen der Sumpphase- und der Destillationsprodukte einander sehr ähnlich sind. Die hier an zwei Beispielen gezeigte Gesetzmässigkeit gilt so allgemein, dass man die Eigenschaften der Hydriermittelöle aus einem Rohölrückstand mit grosser Genauigkeit voraussagen kann, wenn man die Eigenschaften des im ursprünglichen Rohöl enthaltenen Mittelöls kennt.

Bei den Kohlen besteht eine ähnliche Beziehung, wenn man die Hydriermittelöle aus Kohle mit den entsprechenden Mittelölen aus Schwelteer vergleicht, nachdem man aus beiden die Phenole entfernt hat, wie aus den Zahlen der Tabelle 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

Teermittelöle und Sumpfphasemittelöle aus Kohlen.

	Gesamt- mittelöl 180-325°	Entphenoliertes Mittelöl (180-325°C)			
		% Phe- nole	Spez. Gew./15°C der Fraktionen 240-270 280-310		Anilinpunkt °C der Fraktionen 240-270 280-310
<u>Aus Braunkohle:</u>					
Schwelteer- mittelöl	24	0,899	0,912	15 } 15 } 18,2 }	31 } 31 } 33 }
Sumpfphase- mittelöl	14	0,878 <i>(0,904)</i>	0,906 <i>0,912</i>	29 } 29 } 21 }	33 } 33 } 33 }
<u>Aus Steinkohle:</u>					
Urteermittelöl	27 <i>(Kriegler)</i>	0,940 <i>0,934</i>	0,976 <i>0,980</i> <i>98</i>	-6 -4 -4 -4	-10 -43 -43 -43
Sumpfphase- mittelöl	9	0,938 <i>0,940</i>	0,972 <i>0,981</i>	-15 -18 -18 -18	-14 -18 -18 -18

Man erkennt, dass die Übereinstimmung in den Wasserstoffwerten nicht so vollständig ist wie bei Erdölprodukten, was u.a. darauf zurückzuführen ist, dass die Schwelöle nur einen relativ geringen Bruchteil der ursprünglichen Kohlesubstanz darstellen, während bei der Hydrierung praktisch die gesamte Kohlesubstanz als Öl erscheint. Der Phenolgehalt der Rohmittelöle ist bei der Schwelung der Kohlen grösser als bei der Sumpfphasehydrierung; absolut ist jedoch die Ausbeute an Phenolen auf die Kohle bezogen bei der Hydrierung grösser. Der Charakter der Kohle spiegelt sich in den

Sumpffasemittelölen auch noch in der Weise wieder, dass die sauerstoffärmere Kohle eines und desselben Typs ein Mittelöl mit geringerem Phenolgehalt gibt. So erhält man aus einer sauerstoffärmeren Fettkohle weniger Phenole als aus einer jüngeren Gasflammkohle.

Bei der Herstellung von Benzin aus schweren Ölen oder aus Kohlen sind die Mittelöle das Hauptprodukt der Sumpffasemittelhydrierung. Daneben fällt etwa 20 % Benzin an. Auch darin kommt noch der allgemeine Charakter des Ausgangsmaterials zum Ausdruck, wie Tabelle 3 am Beispiel von einigen Sumpffasemittelbenzinen aus Erdölen zeigt.

Tabelle 3.

Sumpffasemittelbenzine aus verschiedenen Rohölen.

Sumpffasemittelbenzin aus:	Rückstand aus gemischtbasischem Erdöl	Rückstand aus asphaltbasischem Erdöl	Krackrückstand aus asphaltbasischem Gasöl
Spez. Gewicht	0,719	0,731	0,788
% bis 100°C	36,5	26,1	13,0
% bis 170°C	90,5	88,7	82,0
Anilinpunkt der Fraktionen			
80-100°C	53	56	37
110-140°C	52	53	25
150-180°C	53	52	11
190-210°C	-	-	7
Oktanzahl (Research-Methode)	53	57	73

Der Wasserstoffgehalt der Sumpfphasebenzine aus den schweren Ölen fällt, wie man am spezifischen Gewicht erkennt, mit dem der Rohstoffe. Deshalb steigt die Oktanzahl der Sumpfphasebenzine vom gemischtbasischen über das asphaltbasische Rohöl zum aromatischen Krackrückstand an. Dieser gibt ein Sumpfphasebenzin mit Oktanzahl 73. Die Anilinpunkte der Fraktionen lassen erkennen, dass bei den aromatenreicheren Produkten der Abfall des Anilinpunktes mit steigendem Siedepunkt grösser ist als bei den wasserstoffreicheren. Das Benzin aus dem leicht spaltenden gemischtbasischen Rohöl ist reich an unter 100°C siedenden Anteilen, die wasserstoffärmeren Öle geben Benzin mit einem geringeren Gehalt an Niedersiedenden.

Ein Beispiel für die Eigenschaften der chemisch raffinierten Sumpfphasebenzine aus Kohle findet sich in folgender Tabelle 4.

Tabelle 4.

Sumpffphasebenzine aus verschiedenen Kohlen.

Sumpffphasebenzin aus:	Braunkohle			Steinkohle	
	jung bitumen- reich	bitumen- arm	alt	Gasflamm- kohle	Fett- kohle
% Phenole im Rohbenzin	6,0	5,0	5,5	6,3	2,8
<u>Raffiniertes Benzin:</u>					
spez. Gewicht	0,738	0,758	0,739	0,734	0,737
% bis 100°C	36	38	49	47	43
Zusammensetzung:					
% Paraffine	50	37	40	38	28
% Naphthene	28	39	44	45	54
% Aromaten	18	13	12	14	16
% Ungesättigte	4	11	5	3	2
Oktanzahl (Re- search-Methode)	62	67	69	69	70

Die Sumpffphasebenzine aus Kohle liegen in ihren Oktanzahlen höher als die aus Rohöl und erreichen bei bitumenreichen Kohlen nahezu die Oktanzahl von Sumpffphasebenzinen aus aromatischem Gasölrückstand. Fettkohle gibt erwartungsgemäss ein wasserstoffärmeres Benzin als die aus dem gleichen Revier stammende wasserstoffreichere Gasflammkohle. Bei Braunkohle erniedrigt das paraffinische Bitumen die Oktanzahl des Sumpffphasebenzins.

Tabelle 4.

Sumpphasebenzine aus verschiedenen Kohlen.

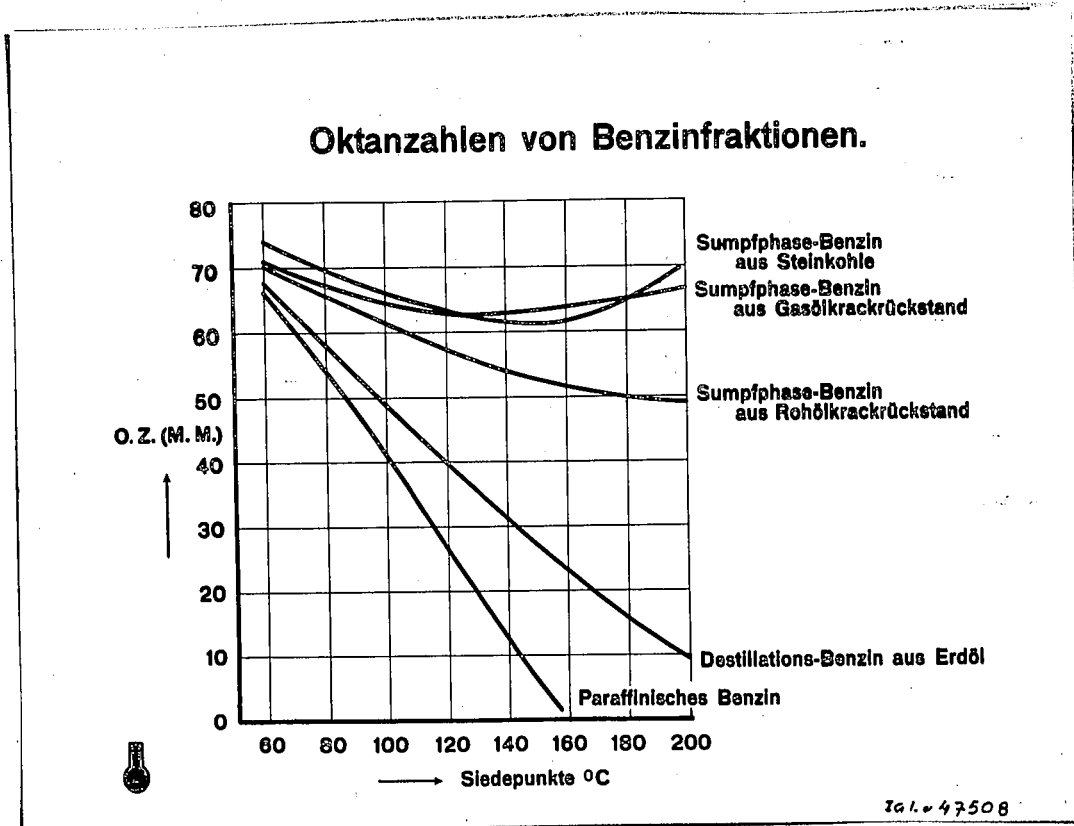
Sumpphasebenzin aus:	Braunkohle			Steinkohle	
	bitumen- reich	jung bitumen- arm	alt	Gasflamm- kohle	Fett- kohle
% Phenole im Rohbenzin	6,0	5,0	5,5	6,3	2,8
<u>Raffiniertes Benzin:</u>					
spez. Gewicht	0,738	0,758	0,739	0,734	0,737
% bis 100°C	36	38	49	47	43
Zusammensetzung:					
% Paraffine	50	37	40	38	28
% Naphthene	28	39	44	45	54
% Aromaten	18	13	12	14	16
% Ungesättigte	4	11	5	3	2
Oktanzahl (Re- search-Methode)	62	67	69	69	70

Die Sumpphasebenzine aus Kohle liegen in ihren Oktanzahlen höher als die aus Rohöl und erreichen bei bitumenreichen Kohlen nahezu die Oktanzahl von Sumpphasebenzinen aus aromatischem Gasölrückstand. Fettkohle gibt erwartungsgemäss ein wasserstoffärmeres Benzin als die aus dem gleichen Revier stammende wasserstoffreichere Gasflammkohle. Bei Braunkohle erniedrigt das paraffinische Bitumen die Oktanzahl des Sumpphasebenzins.

Da zum Abbau der Kohle zu Ölen eine starke Spaltung erforderlich ist, enthalten die Sumpphasebenzine aus Kohle viel leichtsiedende Anteile.

Auch die einzelnen Fraktionen der Sumpphasebenzine geben den Charakter der Ausgangsstoffe deutlich wieder, wie die Abbildung 2 zeigt, in der die Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Siedepunkt aufgetragen sind.

Abbildung 2.



Bei relativ wasserstoffreichen Rohstoffen fallen die Klopfwerte der Sumpphasebenzine in den höheren Fraktionen ab, aber nicht so stark wie bei Naturbenzinen oder gar bei rein paraffinischen Benzinen. Bei Benzinen aus dem wasserstoffarmen Gasölrückstand steigen die Klopfwerte der Fraktionen oberhalb ca. 130°C wieder an; noch stärker ist der Anstieg bei Steinkohlenbenzin, das mit dem Aromatenreichtum der höheren Fraktionen zusammenhängt. Es ist also zweckmässig, Sumpphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen möglichst hoch, solche aus wasserstoffreichen, niedriger abzuschneiden. Sumpphasebenzine aus aromatischen Rohstoffen werden noch weiter verbessert, wenn man die Raffination nicht mit den üblichen chemischen Raffinationsmitteln, sondern mit Katalysatoren unter dehydrierenden Bedingungen bewirkt, wobei mit Wasserstoff unter Druck überdies etwa vorhandene Phenole zu aromatischen Kohlenwasserstoffen reduziert werden.

Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator.

Die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator hat deshalb so vielfache Anwendung gefunden, weil sich die Reaktionen durch die Art des Katalysators, Temperatur und Druck fast beliebig beeinflussen lassen. Es ist möglich, einerseits unter starker Aufspaltung zu arbeiten und andererseits ohne Spaltung des Kohlenstoffgerüsts eine mehr oder minder starke Hydrierung zu erzielen.

Eine wichtige Anwendung der ohne Spaltung verlaufenden Druckhydrierung ist die Raffination von Benzinen und Benzol, wie sie beim Kracken, Schwelen, Verkoken oder bei der Sumpphasehydrierung erhalten werden.

Rohbenzol aus der Steinkohleverkokung wird katalytisch schon bei etwa 40 Atm. Druck in ein stabiles kaum wasserstoffreicheres Produkt umgewandelt. Man kann durch Anwendung der Hydrierung mehr Motorenbenzol herstellen, nicht nur weil die bisher bei der Benzolraffination entstandenen Verluste praktisch wegfallen, sondern auch weil man das oberhalb des Motorenbenzols siedende Mittel- und Schwerbenzol mit verwenden kann. Diese Fraktionen, aus denen sich mit Schwefelsäure kaum Motortreibstoffe gewinnen lassen, werden durch schonende Druckhydrierung bei etwa 50-200 Atm. völlig abgesättigt, ohne dass ein wesentlicher Oktanzahlverlust eintritt. Die Tabelle 5 zeigt z.B. an der Jodzahl einer von 140-180°C siedenden Mittelbenzolfraktion, wie weit die Absättigung geht. Gleichzeitig erfolgt, wie aus dem spezifischen

Gewicht und der Oktanzahl hervorgeht, nur eine unmerkliche Aufhydrierung der Aromaten. Ausserdem wird die Farbe wasserhell und das Produkt bis auf 0,006 % vom Schwefel befreit.

Tabelle 5.

Hydrierung von Mittelbenzol.

Mittelbenzol	roh	hydriert
Spez. Gewicht	0,883	0,865
Siedebeginn °C	136	134
50%-Punkt °C	155	154
95%-Punkt °C	178	179
Farbe	strohgelb	wasserhell
Jodzahl	61	4,5
% Schwefel	0,18	0,006
Oktanzahl (Motormethode)	etwa 100	etwa 100

Ebenso werden Schwelbenzine aus Stein- und Braunkohle raffiniert, die bei 200 Atm. wasserhelle, stabile, fast schwefelfreie Benzine geben.

Als weiteres Beispiel ist in Tabelle 6 die Raffination von Sumpphaseprodukten angeführt, und zwar für ein Sumpphasebenzin mit Endpunkt 215°C aus einer jüngeren Steinkohle.

Dieses Benzin erleidet bei der Raffination mit Lauge und Schwefelsäure grössere Verluste infolge seines Olefin- und Phenolgehaltes und gibt einen Treibstoff mit einer Oktanzahl von 72 nach Research-Methode bei einem Aromatengehalt von 32 %.

Mittels der Druckraffination unter Verwendung eines guten hydrierenden Katalysators bei 200 Atm. und 300°C erhält man ohne Verluste ein Benzin, das in Oktanzahl und Aromatengehalt etwa dem chemisch raffinierten entspricht. Durch Anwendung

Tabelle 6.

Hydrierung von Steinkohlesumpphasebenzin.

Steinkohlesumpphasebenzin	chemisch raffiniert	durch Druckhydrierung raffiniert	
		a	b
Spez. Gewicht	0,794	0,790	0,785
% bis 100°C	33	35	43
% bis 170°C	75	78	80
Endpunkt °C	215	212	220
% Paraffine	28	29	28
% Naphthene	36	38	18
% Aromaten	32,5	31,5	52,5
% Ungesättigte	3,5	1,5	1,5
Oktanzahl			
Research-Methode	72	71	85
Motor-Methode	66	67	77

besonderer Katalysatoren und Hydrierbedingungen wird sogar in einem Zuge mit der Raffination eine beträchtliche Verbesserung der motorischen Eigenschaften der Benzine erzielt. Es hat dann Oktanzahl 85 (Research-Methode) und enthält über 50 % Aromaten.

Die Phenole im Rohbenzin aus Kohle müssen bei der chemischen Raffination herausgenommen werden, wodurch die Benzinausbeute stark herabgesetzt wird. Bei der Druckraffination werden sie

dagegen in Kohlenwasserstoffe übergeführt und bleiben als solche im Benzin. Je nach den angewandten Hydrierbedingungen bilden sie Aromaten oder Naphthene, ohne dass ein Verlust durch Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen eintritt.

Die druckraffinierten Benzine sind farb- und geruchlos und lichtbeständig und entsprechen in Testen und Siedeverhalten den besten Handelsbenzinen. Der Gehalt an Ungesättigten liegt bei 1-1,5 %, der Gum-Gehalt weit unter 10 mg je 100 ccm, der Schwefelgehalt unter 0,01 %.

Das wichtigste Anwendungsgebiet der Gasphase ist die spaltende Hydrierung von Mittelölen zu Benzin. Die Gasphasebenzine spielen nicht allein bei der Hydrierung von Kohle und Ölen mengenmässig die Hauptrolle, sie lassen sich auch in ihren Eigenschaften dem Bedarf in jeder Hinsicht anpassen. Wie in der Sumpphase ist auch hier der Rohstoff wichtig für die Eigenschaften des Benzins. Ausschlaggebende Faktoren sind jedoch ausserdem der Katalysator und die Arbeitsbedingungen.

Die Abhängigkeit vom chemischen Aufbau der Ausgangsstoffe ist besonders deutlich im motorischen Verhalten der Benzine erkennbar. In Tabelle 7 sind einige unter vergleichbaren Bedingungen aus verschiedenen Rohstoffen hergestellte Benzine zusammengestellt. Mit abnehmendem Wasserstoffgehalt der Mittelöle steigt die Oktanzahl der Benzine. Sie liegt für Autobenzin bei den wasserstoffärmeren Ausgangsstoffen, wie Braunkohle, asphaltbasischen

Erdölen, Krackrückständen und Steinkohle bei etwa 67-75. Sehr wasserstoffarme aromatische Mittelöle können auch aus wasserstoffreichem Mittelöl durch Lösungsmittlextraktion erhalten werden. Stellt man Benzine mit tieferem Endpunkt her, so erhöht sich diese Oktanzahl. Ein Weg, um auch aus sehr wasserstoffreichen Mittelölen, wie sie z.B. bei der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion anfallen, brauchbare Benzine in guter Ausbeute zu gewinnen, besteht darin, dass man sie gemeinsam mit wasserstoffarmen Mittelölen hydriert.

Tabelle 7.

Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen.

	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl (Mortormethode)
<u>Ausgangsmittelöl aus:</u>		
Paraffin	0,680	45
Erdöl gemischtbasisch	0,722	64
Erdöl asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl paraffinisch	0,712	65
Schieferöl asphaltisch	0,732	66
Braunkohlenschwelteer	0,734	65
Braunkohlenverflüssigung	0,735	66
Erdölkrackrückstand	0,745	74
Steinkohleverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperatur- teer	0,748	75

Wie weit sich die Benzinqualität bei gleichem Rohstoff durch Katalysatoren und Arbeitsbedingungen beeinflussen lässt, zeigt Tabelle 8. Es stehen heute verschiedene Gruppen von Katalysatoren zur Verfügung. Die erste und technisch bisher wichtigste Gruppe umfasst Katalysatoren (A), die stark hydrieren und stark spalten und für alle Ausgangsstoffe der Gasphase verwendbar sind. Benzine, die damit hergestellt werden, weisen Oktanzahlen auf, wie etwa Destillations- oder Schwelbenzine aus den gleichen Rohstoffen. Tabelle 8 zeigt unter A ein so erhaltenes Benzin aus Steinkohlemittelöl.

Tabelle 8.

Autobenzin aus Steinkohlemittelöl.

hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Aromatengehalt %	5	10	20	55
Oktanzahl				
Research-Methode	67	75	78	95
Motormethode	66,5	74	75	83

Weit bessere Oktanzahlen bei gleich hoher Benzinausbeute erhält man mit Katalysatoren einer zweiten Gruppe, die bei starker Spaltung schwächer hydrieren. Entsprechende Benzine sind in der Tabelle unter B und C angeführt. Diese Katalysatoren entfalten ihre volle Spaltwirkung bei fast allen Erdölmittelölen.

Bei sauerstoff- und stickstoffhaltigen Ölen, wie z.B. solchen aus Kohlen und Teeren, ist eine Vorbehandlung zweckmässig, die durch chemische Raffination oder mit hydrierenden Katalysatoren in einer sogenannten Vorhydrierungsstufe vorgenommen wird. Sie lässt sich vermeiden, wenn man bei der Benzinierung höhere Drucke, z.B. 600 Atm. anwendet. Bei sehr schwach hydrierenden Katalysatoren dieser Gruppe, die besonders klopfeste Benzine geben, ist auch bei sauerstoff- und stickstoffarmen Ölen die Anwendung höherer Drucke zweckmässig.

Alle Hydrierbenzine, die mit diesen beiden Katalysatorgruppen erhalten wurden, haben einen verhältnismässig hohen Gehalt an Naphthenen und Isoparaffinen und zeichnen sich durch eine gute Bleiempfindlichkeit ihrer Oktanzahl aus.

Eine dritte Gruppe von Katalysatoren (D) ermöglicht die Herstellung besonders aromatenreicher, wasserstoffarmer Benzine. Man arbeitet dann bei höheren Temperaturen um 500°C. Die Ausbeute an Autobenzin, die bei den bisher genannten Arbeitsweisen über 90 Gewichtsprozent beträgt, liegt hier unterhalb 90 Gewichtsprozent. Sie wird kleiner, wenn man auf einen grösseren Aromatengehalt der Benzine hinarbeitet und wenn das verwendete Mittelöl paraffinischer ist. Die Tabelle 8 zeigt unter D ein solches aus Steinkohlemittelöl erhaltenen Benzin, das bei einer Oktanzahl von 95 (Research-Methode) einen Aromatengehalt von 55 % aufweist.

Tabelle 9.

Autobenzin aus gemischtbasischem Erdölmittelöl,
hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

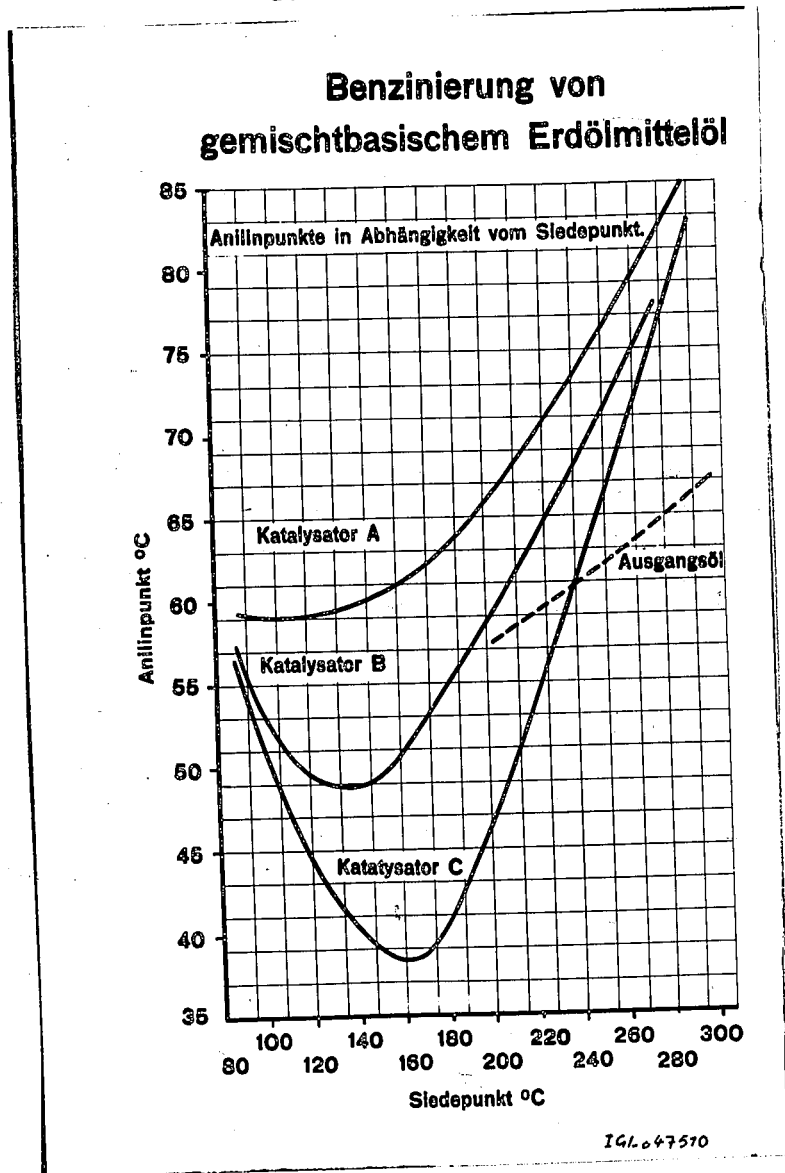
Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,716	0,722	0,730	0,787
Aromatengehalt %	1,5	9	13	35
Oktanzahl				80
Research-Methode	57	64	72	74
Motormethode	58	64	70	

Auch bei der Benzinierung eines gemischtbasischen Erdölmittelöles unterscheiden sich die mit den geschilderten Katalysatorgruppen erhaltenen Benzine, wie Tabelle 9 zeigt, in ähnlicher Weise.

Diese Unterschiede verdeutlichen auch die in der Abbildung 3 aufgetragenen Anilinpunktakurven der Benzin- und Mittelölfractionen. Der von Katalysator A nach C abnehmende Wasserstoffgehalt ist deutlich zu erkennen.

Aus dem gemischtbasischen Erdölmittelöl lässt sich, wie Tabelle 9 in Spalte D zeigt, auch ein Benzin mit 35 % Aromaten herstellen. Wasserstoffärmere Mittelöle aus Erdöl, z.B. gekrackte oder asphaltbasiische Mittelöle, geben noch bessere Oktanzahlen.

Abbildung 3.



Einfluss auf die Benzinqualität hat auch die Art der Herstellung bzw. Vorbehandlung eines Mittelöles. Tabelle 10 zeigt zwei Benzine aus Braunkohlenteer. Das Ausgangsmittelöl der ersten Spalte wurde durch spaltende Sumpphasehydrierung von Braunkohlenschwelteer erhalten, das der zweiten Spalte durch

schonende, wenig spaltende Hydrierung des Teeres mit fest angeordnetem Katalysator. Hier wurde das Paraffin des Teeres nicht zu Mittelöl aufgespalten, sondern für sich gewonnen. Bei etwa gleicher Siedekurve, spezifischem Gewicht und Aromatengehalt hat das zweite Benzin eine wesentlich bessere Oktanzahl.

Tabelle 10.

Autobenzin aus Braunkohlenteermittelöl verschiedener Herstellung.

Herstellung des Mittelöles:	mit fein verteiltem Katalysator	mit fest angeordnetem Katalysator
<u>Autobenzin:</u>		
Spez. Gewicht	0,734	0,730
Aromatengehalt %	10	9
Oktanzahl Motormethode	65	69

V Entsprechend der hohen Stabilität der Hydrierbenzine, ihrer guten Klopfestigkeit und Bleiempfindlichkeit sind ^{sie} zur Verwendung in Flugmotoren hervorragend geeignet¹⁾. Die Eigenschaften von zwei derartigen aus Erdölmittelölen gewonnenen Benzinen gibt folgende Tabelle 11 wieder. Benzine mit ähnlich hohen Oktanzahlen erhält man auch aus Braunkohle und Steinkohle. So wurde z.B. aus einer älteren französischen Braunkohle ein Flugmotorenbenzin von hoher Bleiempfindlichkeit hergestellt, das ein

1) Vergl. auch Brown u. Tilton, Oil and Gas. J. 1938, 31. März, S. 74 ff.

spezifisches Gewicht von 0,739, 57 % bis 100°C siedende Anteile und bei dem niedrigen Dampfdruck von 0,44 Atm. bei 38°C eine Oktanzahl nach Modified Motormethode von 73,5 hatte.

Tabelle 11.

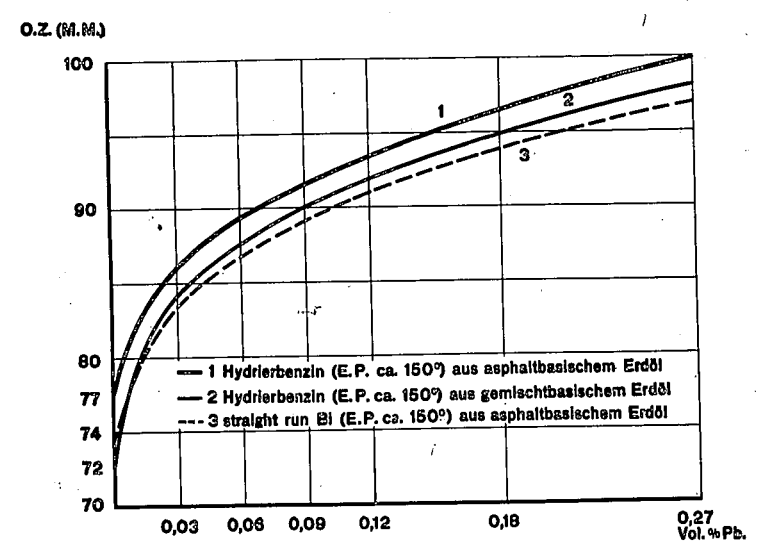
Hydrierbenzine für Flugmotoren aus Erdölmittelölen.

Hydrierbenzin aus:	gemischtba-	asphaltbasi-
	sischem	schem
	Erdölmittelöl	
Spez. Gewicht	0,718	0,725
% bis 100°C	57	72
Endpunkt °C	145	135
Dampfdruck nach Reid/38°C	0,48	0,49
Oktanzahl		
Motormethode	72	77
" +0,09 Vol.% Bleitetraäthyl	90	91,5
" +0,27 Vol.% Bleitetraäthyl	98	100

Tabelle 11 zeigt die hohe Oktanzahl der durch Hydrierung hergestellten Flugmotorenbenzine und insbesondere deren hohe Bleiempfindlichkeit. Das Benzin aus asphaltbasischem Öl hat die Oktanzahl 77 (Motormethode); es erreicht mit 0,09 Vol.% Bleitetraäthyl die Oktanzahl 91,5, mit 0,27 Vol.% hat es die Oktanzahl 100. Wie die Abbildung 4 zeigt, ist die Bleiempfindlichkeit der Hydrierbenzine höher als die von Destillationsbenzinen aus Erdölen.

Abbildung 4.

**Steigerung der Oktanzahl (C.F.R.-Motor-Methode)
durch Zusatz von Bleitetraäthyl**



I 06047577

Schlussfolgerungen und technische Anwendungen.

In den vorstehenden Ausführungen und an charakteristischen Beispielen wurde nachgewiesen, dass die Sumpfhaseprodukte der katalytischen Druckhydrierung sich in ihren Eigenschaften eng an die Ausgangsstoffe anlehnen und nur zu einem geringen Teil aus Benzin bestehen. Wie die angewandten Rohstoffe zeigen sie das Spiel von weitgehend aromatischen bis zu aliphatischen Stoffen, je nachdem, ob man von alten Steinkohlen, Teeren, Krackölen, asphalthaltigen Rohölen oder von wasserstoffreichen Erdölen ausgeht.

Beim Arbeiten mit fest angeordneten Katalysatoren, insbesondere in der Gasphase, werden mit höchster Ausbeute fertig raffinierte Produkte, in erster Linie Benzine, erhalten. Hier ist der Charakter der Ausgangsstoffe ebenfalls noch klar erkennbar, wenn man unter gleichen Bedingungen mit dem gleichen stark hydrierenden und stark spaltenden Katalysator die verschiedenen Ausgangsstoffe hydriert; doch sind die Unterschiede nicht mehr so gross wie in der Sumpfhase. Wasserstoffarme Rohstoffe, wie z.B. Steinkohle, geben Benzine mit sehr gutem Klopfwert. Auch wasserstoffreiche Rohstoffe geben Benzine, die trotz ihres hohen Wasserstoffgehaltes einen befriedigenden Klopfwert aufweisen, weil sie viel Isoparaffine enthalten.

Durch Verwendung eines anderen stark spaltenden und weniger hydrierenden Katalysators lässt sich der wertvolle Charakter

der Rohstoffe besonders gut erhalten und sogar noch verbessern, ohne dass die Ausbeute beeinträchtigt wird. Selbst aus wasserstoffreichem Erdöl erhält man in höchster Ausbeute Benzine von gutem Klopfwert. Bei wasserstoffarmen Rohstoffen erreicht man bei Autobenzinen Oktanzahlen von über 75.

Alle mit diesen Katalysatoren erzeugten Benzine haben eine ausgezeichnete Bleiempfindlichkeit.

Weiterhin kann man mit einem anderen Katalysator aus aromatischen Rohstoffen wie aus Steinkohle, Krackölen, Extraktölen von Braunkohle und Erdölen, Benzine mit hohem Aromatengehalt in höchster Ausbeute erhalten; mit wenig verringerter Ausbeute lassen sich aus wasserstoffreichen Ausgangsstoffen unter aromatisierenden Bedingungen aromatische, hochklopfeste Benzine herstellen.

Alle Ausgangsstoffe der verschiedensten Herkunft kann man in der Gasphase gemeinsam verarbeiten. Z.B. lassen sich rein paraffinische Kohlenwasserstoffe zusammen mit aromatischen Ölen hydrieren.

Durch diese Vielseitigkeit und Lenkbarkeit der Gasphasereaktionen mittels der Katalyse ist man in der Lage, alle derzeitigen Anforderungen der Auto- und Flugmotoren zu erfüllen.

Die Hydrierung lässt sich bei der Kohleverarbeitung kombinieren mit dem Schwelen, Verkoken und der Druckextraktion, bei der Ölverarbeitung mit dem Kracken und Extrahieren. Sie beansprucht

für sich allein das Verfahren zu sein, das aus allen Rohstoffen die höchste Ausbeute an hochwertigen Benzinen schafft.

In Deutschland wird seit 1927 im Ammoniakwerk Merseburg das Leuna-Benzin hergestellt. Die weitaus grösste Menge davon stammt aus mitteldeutscher Braunkohle. Daneben werden zeitweise auch andere verfügbare Rohstoffe: Braunkohlenschwelteer, Steinkohlenteeröle, deutsches Rohöl, auf Benzin verarbeitet. Weitere Hydrieranlagen in Mitteldeutschland arbeiten ebenfalls auf Grundlage der dortigen Braunkohle; jedoch wird diese nicht unmittelbar hydriert, sondern erst geschwelt und dann der Teer zu Benzin hydriert, da Grosskraftwerke den als Hauptprodukt der Schwelung anfallenden Koks günstig verwerten. Auch die Steinkohlehydrierung wird seit 1936 mit Erfolg grosstechnisch in Deutschland durchgeführt. Ausser der unmittelbaren Hydrierung der Steinkohle zu Benzin ist dabei auch der Weg über die Steinkohleextraktion mit anschliessender Hydrierung des Extraktes und der der Hydrierung von Steinkohlenteerpech beschritten worden.

Schon vorher hatte in England die Imperial Chemical Industries Ltd. eine Steinkohlenhydrieranlage in Betrieb genommen, die Benzin erzeugt, das allen Anforderungen an Auto- und Flugmotorenbenzine entspricht.

Erdöl wird in den Vereinigten Staaten von Amerika seit 1928 bei der Standard Oil Co. of New Jersey in zwei Anlagen mit einer Gesamtkapazität von 500 000 t/Jahr hydriert. Die Herstellung von Spezialbenzin, besonders von hochwertigen Flugmotoren-

benzin ist dort zur Zeit das Hauptanwendungsgebiet der Hydrierung. Ausserdem wird in mehreren Anlagen in Amerika, Holland und Persien Isooktan durch katalytische Druckhydrierung von Diisobutylen gewonnen.

In Italien sind zwei Anlagen im Bau, in denen erstmalig aus asphaltbasischem Rohöl grosstechnisch hochwertige Benzine und Schmieröle gewonnen werden sollen. Auch andere Rohstoffe können dort verarbeitet werden. Überhaupt ist es von besonderer Bedeutung, dass bei der katalytischen Druckhydrierung alle in Frage kommenden Rohstoffe, Kohlen und Torf, Teere, Schieferöle, Erdöle und deren Anteile in einer Hydrieranlage gleichgut verarbeitet werden können. Man kann eine solche Anlage von einem Rohstoff auf den anderen umstellen und je nach den Verhältnissen importierte oder einheimische Rohstoffe als Ausgangsmaterialien verwenden. Dabei bleibt der Kern der Anlage, der Hochdruckteil, im wesentlichen unverändert; nur die Betriebsteile zur Vorbereitung der Rohstoffe und Aufarbeitung der Produkte müssen dem Ausgangsstoff angepasst werden. Wie bei den Rohstoffen, so hat man bei der katalytischen Hydrierung auch in der Wahl der Fertigprodukte die grösste Freiheit. Man kann statt oder neben hochwertigem Benzin auch Dieselöl und Heizöl und aus geeigneten Rohstoffen auch Schmieröl und Paraffin in verschiedenen Mengenverhältnissen herstellen.

Die Leistungsfähigkeit und Vielseitigkeit der katalytischen Druckhydrierung und die bis jetzt erreichten Erfolge haben dazu geführt, dass dem Verfahren die weitaus überragende Bedeutung bei der künftigen Versorgung Deutschlands mit Treibstoffen und Mineralölen zufallen wird. Welche Bedeutung das Verfahren jetzt schon erlangt hat, geht ebenfalls aus dem Beispiel Deutschlands hervor, wo im Jahre 1937 schon 800-900 000 t Benzin, d.h. 90 % der einheimischen Benzinerzeugung aus eigenen Rohstoffen durch katalytische Druckhydrierung hergestellt wurden.

K. Peters:

4.4.1942. Pa/Wch.

Vortrag

für Haus der Technik Westmark

am 8.4.1942 in Metz u.

am 15.5.1942 in Saarbrücken.

DIE HERSTELLUNG SYNTHETISCHER TREIBSTOFFE.

Wenn man von synthetischen Treibstoffen spricht, so versteht man heute vielfach nicht nur jene Stoffe darunter, die durch Synthesen im eigentlichen Sinne des Wortes, d.h. durch chemischen Aufbau aus kleineren Bausteinen hergestellt sind, sondern man umfasst mit diesem Begriff mehr oder weniger alle Kraftstoffe, die nicht durch Destillation oder Kracken aus natürlichem Erdöl, sondern auf andere Weise gewonnen sind, also z.B. auch jene, die durch ^{hydrierende} Spaltung aus höhermolekularen Stoffen, wie Kohle oder hochsiedenden Ölen, hergestellt werden.

In diesem weiteren Sinne und unter Einbeziehung der Krackverfahren soll dieser Vortrag einen kurzen Überblick über jene Verfahren geben, die heute für die Herstellung von Motortreibstoffen aus den verschiedenen Rohstoffen angewandt werden.

Entsprechend den mannigfaltigen Rohstoffen sind bei der künstlichen Herstellung von Motorkraftstoffen in den einzelnen Ländern mancherlei Wege eingeschlagen worden. In den meisten Fällen gab der Wunsch, grössere Mengen und bessere Benzine und Öle herzustellen, den Anstoss zur Beschäftigung mit diesen Fragen.

Die Steinkohle und Braunkohle stellen die Rohstoffbasis dar, auf der die zahlreichen deutschen Treibstoffwerke gegrün-

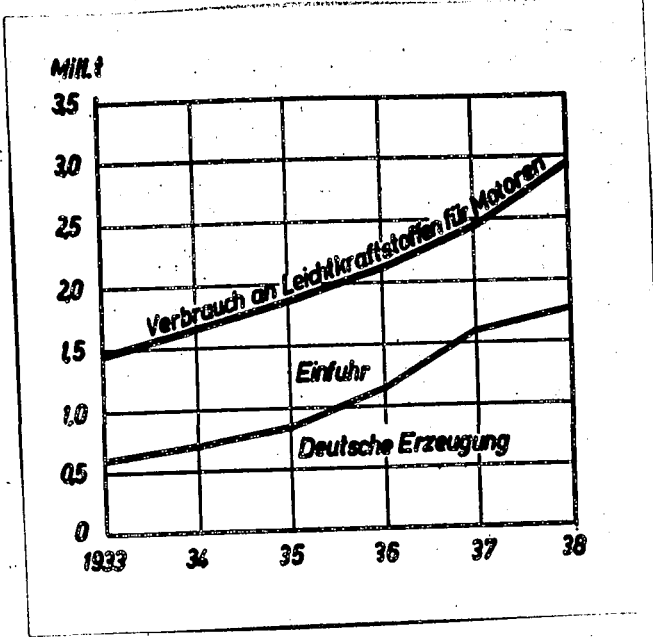


Abb 1

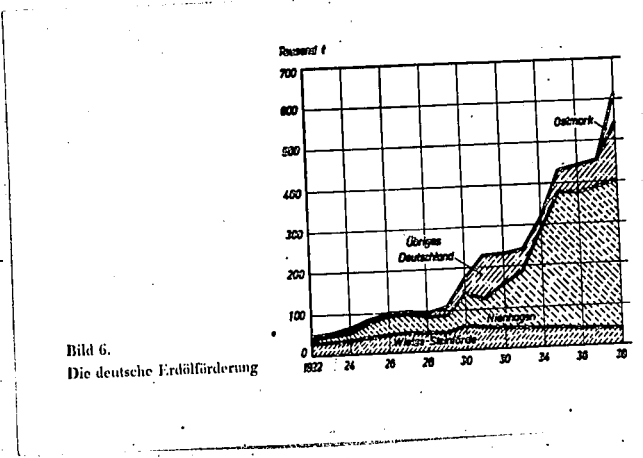


Bild 6.
Die deutsche Erdölförderung

Abb 2

det sind. Sie arbeiten im wesentlichen nach zwei ^{Katalytischen} /unabhängig voneinander entwickelten deutschen Verfahren, wobei nach dem Stande des Jahres 1937 etwa 1/10 der Produktion auf die Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff und etwa 9/10 auf die katalytische Druckhydrierung entfielen.

In welchem Masse die deutsche Erzeugung und der Verbrauch von Leichtkraftstoffen seit dem Jahre 1933 bis zur Vorkriegszeit gestiegen ist, zeigt die erste ~~Abbildung~~.

Abb.1 1

Schon damals deckte die deutsche Erzeugung fast den gesamten Mehrverbrauch, während die Einfuhrmengen sich ^{nur} /unwesentlich änderten. Wenn auch die Zunahme der Erdölförderung, wie Abb.2 zeigt, einen bemerkenswerten Anteil an dieser Mehrerzeugung hat, so hatte doch die Erzeugung synthetischer Treibstoffe die Hauptlast zu tragen.

~~Abb.2~~

Aber auch in anderen Ländern, die wie Amerika über grosse Erdölvorkommen verfügen, entwickelt sich in steigendem Maße eine Grossindustrie zur Herstellung synthetischer Treibstoffe. Ihre Rohstoff-Grundlage bilden fast ausschliesslich die natürlichen Erdöl- und Erdgasvorkommen und die Nebenprodukte ihrer Verarbeitung. Die benutzten Verarbeitungsmethoden umfassen einerseits die Spalt- oder Crackverfahren, ~~die~~ die höher siedende Erdölfractionen durch Spaltung in Benzin umwandeln und andererseits jene Syntheseverfahren, die aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Polymerisation und Alkylierung Benzinkohlenwasserstoffe aufbauen.

Selbstverständlich finden auch in Deutschland alle Erkenntnisse und Erfahrungen der ausländischen Erdölindustrie ihre praktische Anwendung, ^{wie auch} /Umgekehrt ~~hat auch~~ die Erdölindustrie so manchen Fortschritt ~~mit~~ Erkenntnissen zu verdanken, ^{hat} die deutschen Geistesgut sind.

Das Gebiet ³ der Herstellung synthetischer Treibstoffe ist heute noch in lebhafter Entwicklung. Es hat sich daher in Deutschland als besonderer Vorteil erwiesen, dass alle Kräfte ~~die deutschen Gasfabriken sind~~ ~~seit Jahren~~ planmäßig zusammengefasst sind, ^{und} ~~seit Jahren~~ in unermüdlicher Zusammenarbeit der planenden Stellen mit den Forschungsstellen, den Treibstoffherzeugern und den Motorenfirmen an weiteren Verbesserungen gearbeitet wird.

Noch 1939 ^{eines} Dass sich die Prophezeiung ^{eines} bekannten ausländischen Wissenschaftlers noch aus dem Jahre 1939 nicht erfüllte, wonach Deutschland einen Krieg nicht durchhalten könne, weil Amerika ^{in kürzer Zeit verlieren muss} allein in der Lage sei, nach Qualität und Menge die für die Kriegsführung erforderlichen Flugmotorentreibstoffe herzustellen. ^{Das mit dieser Prophe die sich nicht erfüllte} ist das in erster Linie der weitsichtigen Organisation der Treibstoffversorgung zu danken, die in Deutschland schon lange vor Ausbruch des Krieges unter voller Ausnutzung der bis zu diesem Zeitpunkt von einzelnen Stellen bereits vollbrachten grossen Leistungen einsetzte.

Motor und Treibstoff sind zwei unzertrennliche Begriffe. Keiner der beiden ist ohne den anderen denkbar und keiner der beiden hätte bei dem stürmischen Fortschritt der letzten Jahrzehnte Schritt halten können, wenn der andere nicht gefolgt wäre. Wenn man sich also mit der Herstellung synthetischer Treibstoffe beschäftigt, ist stets eine der ersten Fragen: Was verlangt der Motor? Hierzu ist zunächst ganz allgemein zu sagen, dass die Anforderungen an die Treibstoffqualitäten im wesentlichen durch zwei Motorentypen, den Otto-Motor und den Diesel-Motor, gegeben sind. Der Otto-Motor ^{gelangt} saugt bekanntlich im Ansaughub ein Luft-Treibstoffdampf-Gemisch ^{in den Zylinder} an, das im VerdichtungsHub auf einige Atmosphären komprimiert und dann durch einen Funken zur Zündung gebracht wird. Der Dieselmotor saugt nur Luft an, die im zweiten Hub wesentlich höher, bis auf das 14-22fache verdichtet wird und dann wird der Brennstoff im Arbeitshub ^{die} in heisse kompri-

mierte Luft eingespritzt, an der er sich von selbst entzündet.

Ein Motor-Treibstoff für einen Otto-Motor muss ~~das~~
~~halb~~ leicht verdampfen und Siedepunkte zwischen 150 und höch-
stens 200°C haben und soll hohe Temperaturen vertragen, ohne
sich selbst zu entzünden.

Der Diesel-Kraftstoff wird flüssig eingespritzt; er
muss deshalb aus Ölen bestehen, die zwischen etwa 180 und
360°C sieden und eine hohe Zündwilligkeit haben. Die Anforder-
ungen an das motorische Verhalten von Benzin und Dieselöl sind
also ziemlich gegensätzlich.

Schlechte Kraftstoffe verursachen im Motor das uner-
freuliche Klopfen, das durch besonders ^{und plötzliche} grosse Kraftentfaltung
im Zylinder ^{womöglich} zu einem unrichtigen Zeitpunkt der Kurbelwellen-
umdrehung bedingt wird, und nicht nur zu einem starken Leistungs-
abfall, sondern auch zu starken Überhitzungen im Motor, ja zu
seiner Zerstörung führen kann.

Die Erforschung des Klopfvorganges ist heute eine Wis-
senschaft für sich. Es möge hier der Hinweis genügen, dass die
Ursache des Klopfens beim Benzin- und Dieselmotor grundverschie-
den ist. Klopfen beim Otto-Motor kann ~~unter anderem~~ durch

Frühzündung, d.h. durch Selbstzündung des komprimierten Luft-
Brennstoffgemisches eintreten, bevor die ^{durch} Fremdzündung ^{ausgelöst} vor sich
geht. Das Klopfen des Dieselmotors tritt auf, wenn der einge-
spritzte Kraftstoff sich nicht ^{nach Ablauf seines gewöhnlichen Laufvorganges} sofort an den heißen Gasen ent-

zündet, so dass in einem späteren Zeitpunkt eine explosions-
artige Verbrennung des Treibstoff-Luftgemisches erfolgt. Ab-
gesehen von dem Unterschied im Siedeverhalten ist also jeder
gute Otto-Kraftstoff ein schlechter Diesel-Kraftstoff und um-
gekehrt.

2

3

- ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...

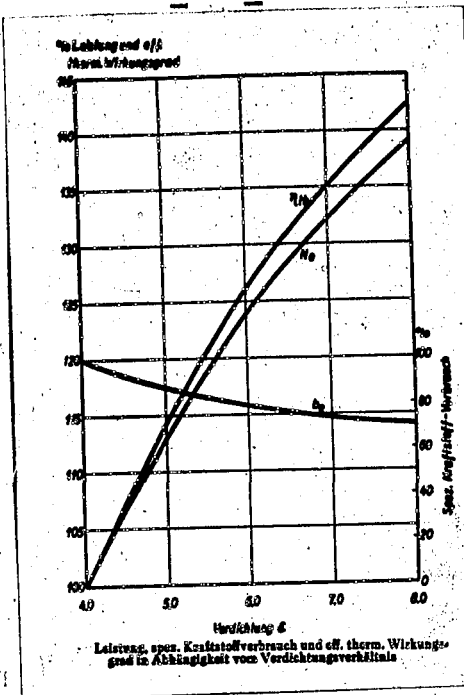


Abb 3
 4

- ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...

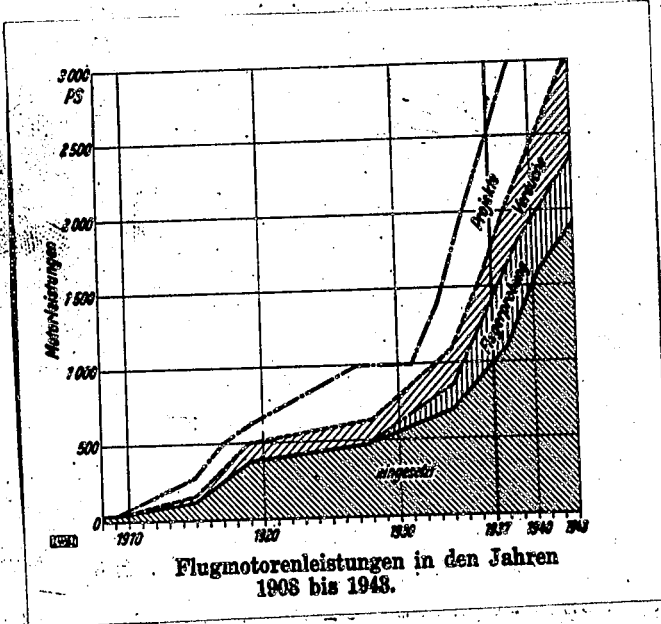


Abb 4
 5

- ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...
 - ...

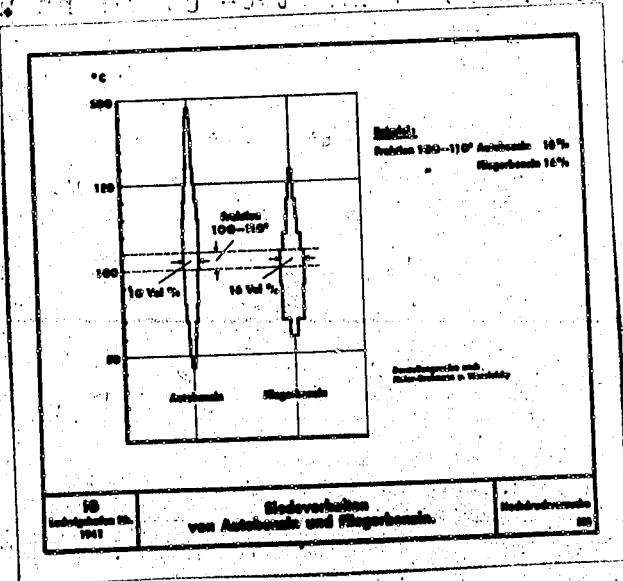


Abb 5

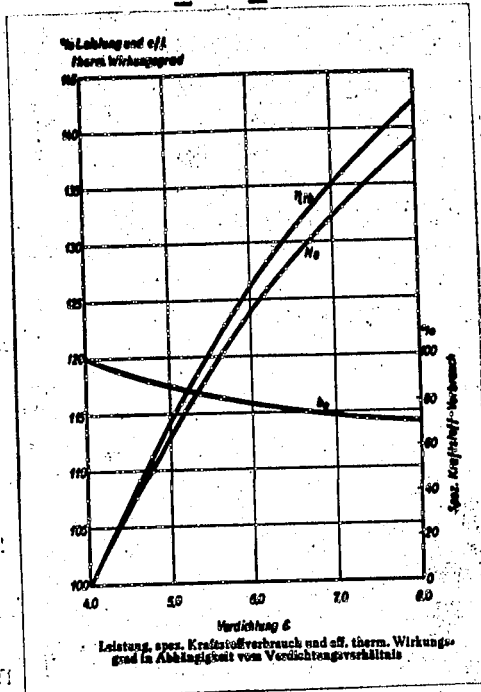


Abb 3
4

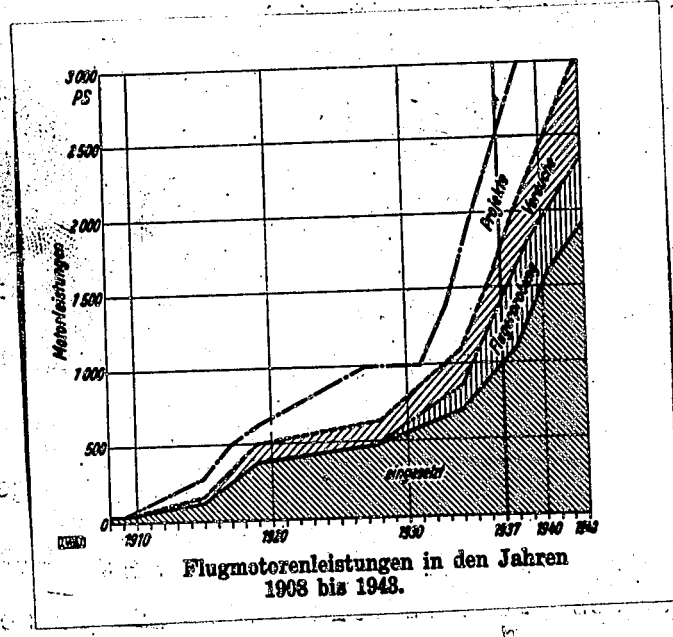


Abb 4
5

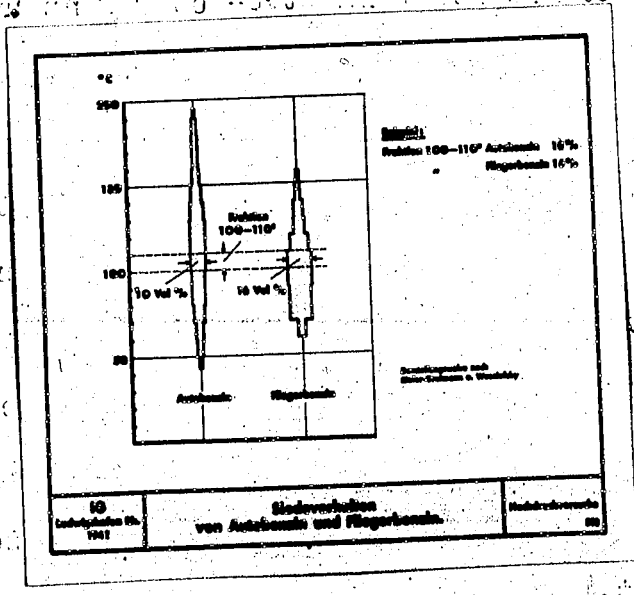


Abb 5

Von den verschiedenen Möglichkeiten, die man praktisch ausgenutzt hat, um im Laufe der letzten 20 Jahre die Motorleistungen immer weiter zu steigern, ist die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses ein Faktor, der zwar grosse Leistungssteigerungen ermöglicht, gleichzeitig aber auch hohe Anforderungen an die Verbesserung der Klopfestigkeit der Treibstoffe stellt, weil höhere Verdichtung höhere Temperatur bedingt, die das Klopfen des Kraftstoffs im Motor begünstigt.

In wie starkem Maße die Leistung ^{des Motors} von Motoren vom Verdichtungsverhältnis abhängt, zeigt Abb. 3, aus der gleichzeitig zu ersehen ist, dass der spezifische Kraftstoffverbrauch sich mit steigender Leistung bzw. steigender Kompression vermindert. Die ^{Leistungssteigerung der Flugmotoren seit Beginn der Fliegerei} ~~Leistungssteigerung der Flugmotoren seit Beginn der Fliegerei~~ veranschaulicht Abb. 4.

Dass man von Flugmotoren höhere Leistungen verlangen muss als von Automotoren und dass infolgedessen Fliegerbenzine klopfester sein müssen als Autobenzine, ist ohne weiteres klar. Aber abgesehen davon müssen Fliegerbenzine einen niedrigeren Siedepunkt, etwa 150° haben, um der unerwünschten Schmierölverdünnung im Flugmotor entgegenzuwirken. Da beim Flug in grossen Höhen infolge des dort herrschenden niedrigen Luftdruckes leichtflüchtige Anteile des Benzins verdampfen und zu störender Dampfblasenbildung in den Benzinleitungen Anlass geben würden, muss aber ausserdem der Dampfdruck des Flugbenzins ein niedrigerer und infolgedessen der Siedebeginn ein höherer sein als ^{beim} ~~der des~~ Autobenzins, wie die Abb. 5 veranschaulicht. Praktisch wirkt sich diese Anforderung so aus, dass im Autobenzin bis zu etwa 4% Butan gelöst sein können, während Flugbenzine

durch Abdestillieren des Butans so stabilisiert sein müssen, dass ihr Dampfdruck etwa 1/2 at bei 38°C nicht überschreitet.

Weitere Anforderungen, die an die Kraftstoffe zu stellen sind, sind hohe Reinheit, da Verunreinigungen, z.B. Schwefel, Korrosion der Motorteile verursachen, andere Verunreinigungen, wie doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe, durch Verharzung die Lagerbeständigkeit beeinträchtigen, u. s. w.

Die Treibstoffe müssen auch wegen der tiefen Temperaturen in grosser Höhe tiefe Stockpunkte haben.

Als Motor-Treibstoffe kommen neben sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkohole, die nur eine untergeordnete Rolle spielen, fast ausschliesslich Kohlenwasserstoffe in Betracht. Zur Erhöhung der Klopfestigkeit verwendet man Zusätze und zwar bei Benzin heute fast ausschliesslich Bleitetraäthyl.

Die Kohlenwasserstoffe werden nach ihrer chemischen Struktur in Paraffine, ~~die~~ Olefine, Aromaten und Naphtene eingeteilt. Die Treibstoffe bestehen aus Gemischen dieser vier Kohlenwasserstoffgruppen.

Die Abb. 6 gibt einige Beispiele für die Zusammensetzung der Auto- und Flugbenzine nach Kohlenwasserstoffgruppen.

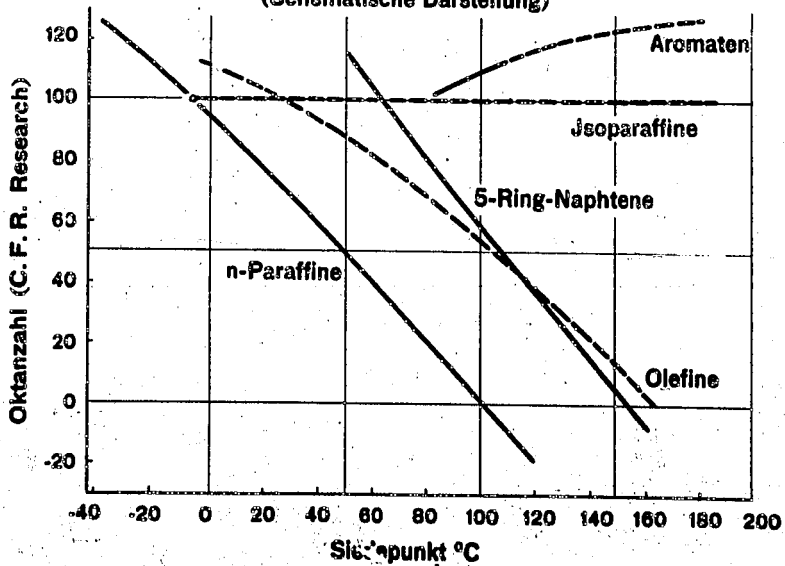
Es ist nun klar, dass die Hersteller synthetischer Treibstoffe bestrebt sein werden, ihre Verfahren so zu wählen, und einzustellen, dass Kraftstoffgemische produziert werden, die möglichst hohe Prozentsätze jener Kohlenwasserstoffe enthalten, die dem Ideal der Klopfestigkeit nahe kommen.

Bevor auf ihre Herstellung eingegangen wird, soll deshalb zunächst das motorische Verhalten der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen besprochen werden. Die Paraffinkohlenwasser-

Tafel
Abb. 6

Oktanzahlen und Siedepunkte von verschiedenen Kohlenwasserstoffen

(Schematische Darstellung)



+
Abb 7

Beispiele für die Zusammensetzung von Auto- und Flugbenzinen nach Kohlenwasserstoffgruppen.

Kraftstoff	Paraffine	Olefine	Naphthene	Aromaten
	%	%	%	%
Autobenzine:				
Ein Handelsbenzin aus deutschem Erdöl	65	3	30	5
Ein Erthbenzin aus deutschem Erdöl...	75	0	25	2
Ein Handelsbenzin russischer Herkunft	48	1	45	6
Ein Krackbenzin amerikanischer Herkunft	58	16	26	0
Flugbenzine:				
Borneo-Flugbenzin	57	~ 1	53	~ 29
Venezuela-Benzin	37	~ 0,5	73	~ 0,5

Abb. 6

stoffe oder Methanhomologen haben je nach ihrer Struktur ein ganz extremes Klopfverhalten. Kohlenwasserstoffe mit geraden Ketten haben eine hohe Zündwilligkeit, sind deshalb schon vom Pentan aufwärts schlechte stark klopfende Benzine, im Mittelölbereich aber hervorragend gute Dieselöle. Je stärker verzweigt die Paraffinketten sind, desto höher ist demgegenüber ihre Klopfestigkeit im Otto-Motor.

Das Isooktan oder 2,2,4-Trimethylpentan ist einer der klopfestesten Kohlenwasserstoffe und man ist überein gekommen, ihm in der Oktanzahlskala den Wert 100 zu geben, während das sehr klopfreudige Normalheptan in dieser Skala den Wert 0 hat. Ein Gemisch von 74 Teilen Isooktan und 26 Teilen Normalheptan hat demnach die Oktanzahl 74 und jedes Benzin, das bei der motorischen Prüfung sich als ebenso klopfest erweist wie diese Mischung, besitzt demnach die Oktanzahl 74. Dieser sogenannte 74er-Kraftstoff ist der Kraftstofftyp, der in Deutschland jetzt allgemein als Autobenzin eingeführt ist und alle Automotoren sind so konstruiert und eingestellt, daß sie diesen Kraftstoff anstandslos und ohne Klopfen verarbeiten. Als normaler Flugmotorenkraftstoff dient ein Kraftstoff der Oktanzahl 87 und als Kraftstoff für Hochleistungs-Flugmotoren schliesslich ein solcher mit der Oktanzahl 100.

Bei den Isoparaffinen ist die Oktanzahl der stark verzweigten Glieder im Benzinsiedebereich fast unabhängig vom Siedepunkt, während bei den Normalparaffinen die Oktanzahl mit steigender Kohlenstoffzahl in der Kette ausserordentlich stark abfällt, wie aus der Abb.7 zu ersehen ist. Aus dieser Abbildung ist auch die Abhängigkeit der Oktanzahl von

Siedepunkt für die Aromaten und Naphtene zu erkennen. Während die Naphtene, wie man sieht, zwar klopfester sind als die Normalparaffine gleichen Siedepunktes, tritt doch ebenso wie bei den Paraffinen mit steigendem Siedepunkt ein starker Abfall der Klopfestigkeit ein. ~~Das~~ Benzol und seine Homologen haben demgegenüber Oktanzahlen, die auch bei den höheren Gliedern zum Teil noch höher liegen als die des Isooktans. Von dieser Eigenschaft des Motorenbenzols macht man in Deutschland schon sehr lange Gebrauch. Jedem Autofahrer war bekannt, dass im Handel neben dem normalen Autobenzin ein besonders klopfester Treibstoff zu haben war, der für besonders leistungsfähige und hochverdichtete Motoren getankt wurde. Eine besondere Stellung unter den Kohlenwasserstoffen nehmen die Ungesättigten ein. Sie sind wesentlich klopfester als die Normal-Paraffinkohlenwasserstoffe, zeigen aber ebenfalls einen starken Abfall der Oktanzahl mit steigendem Siedepunkt. In Mischung mit Paraffinen und Naphtenen niedriger Oktanzahl verhalten sich aber Olefine so, als hätten sie für sich allein eine Oktanzahl, die weit über 100 liegt. In besonders starkem Maße trifft dies für Olefine mit stark verzweigten Kohlenstoffketten zu.

Von diesem hohen Mischwert wird in der amerikanischen Erdölindustrie schon lange Gebrauch gemacht, indem man Krackbenzine und Polymerbenzine als Autobenzinkomponenten verwendet. Als Komponenten für Flugmotorentreibstoffe haben ungesättigte Kohlenwasserstoffe bisher nur untergeordnete Bedeutung, wenn auch die neuen katalytischen Krackverfahren gute Fliegerbenzine liefern können.

Steigerung der Oktanzahl (C.F.R.-Motor-Methode) durch Zusatz von Bleitetraäthyl

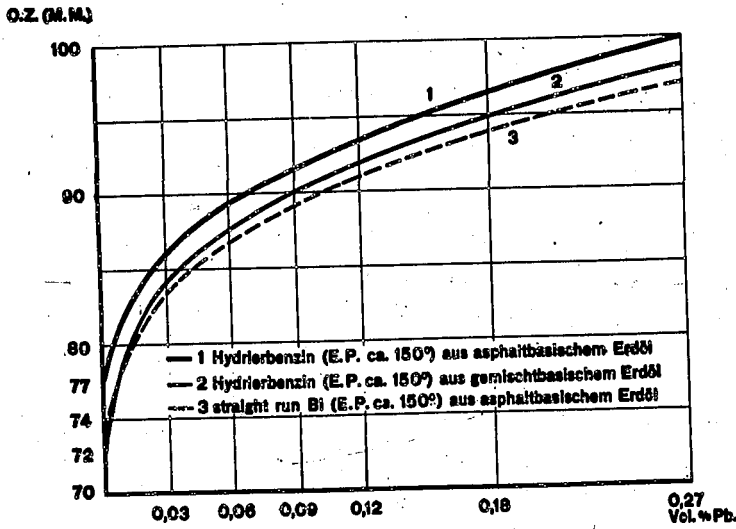


Abb 8

ICL 47577

Abb.8

Die Klopfestigkeit all dieser Kohlenwasserstoffe kann durch Bleitetraäthyl, dem schon erwähnten Klopfhemmenden Zusatz, wesentlich gesteigert werden. In welchem Maße die Oktanzahl eines Benzins schon durch geringe "Blei"-Zusätze verbessert wird, ist aus der Abb.8 ersichtlich. Ganz allgemein ist zu bemerken, dass die sogenannte Bleiempfindlichkeit oder Bleiwirkzahl, die angibt, um wieviel Einheiten die Oktanzahl bei bestimmtem Bleitetraäthylzusatz steigt, umso höher ist, je niedriger die Oktanzahl des betreffenden Benzins ist. So haben beispielsweise geradkettige Paraffinkohlenwasserstoffe eine besonders hohe, aromatische Kohlenwasserstoffe dagegen eine kleine Bleiempfindlichkeit.

Nachdem nun dargelegt worden ist, welche Ansprüche von Seiten der Motoren an Kraftstoffe gestellt werden und welche chemischen Verbindungen als Treibstoffkomponenten besonders vorteilhaft zur Anwendung kommen können, sollen im Folgenden die technischen Verfahren zur Herstellung synthetischer Treibstoffe behandelt werden, die wir ihrer Herkunft nach in zwei Gruppen eingeteilt haben:

1. Die Verfahren, die ihre stärkste technische Entwicklung in Erdölländern, insbesondere Amerika, haben und
2. die typisch deutschen Verfahren der Synthese und Hydrierung.

Als in Amerika im Zuge der fortschreitenden Motorisierung das Erdölestillationsbenzin, das sogenannte straight run-Benzin, von dem nur etwa 20 bis höchstens 35% im Erdöl enthalten sind, zur Treibstoffversorgung der Kraftfahrzeuge nicht mehr ausreichte, nahmen die thermischen Crackverfahren immer grösseren Umfang an. Man setzte damit eine Zufalls-

erfindung aus den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts in die Tat um, die ihre Entstehung angeblich der fahrlässigen Bedienung einer Destillationsanlage zur Herstellung von Spindelöl verdankt. Statt die Destillation zum gegebenen Zeitpunkt zu unterbrechen, soll damals ein Arbeiter, nachdem er ein ordentliches Feuer unter der Destillationsblase angemacht hatte, eingeschlafen sein, sodass das kostbare Öl stundenlang unter Rückfluss erhitzt wurde, wobei ein zur damaligen Zeit noch völlig wertloses leichtes Destillat, nämlich Benzin, entstanden ist.

Solche thermische Krackbenzine werden in den Erdölländern nun schon seit vielen Jahren in grösserem Umfang aus höhersiedenden Erdölfraktionen -Mittelölen und auch Schwerölen- durch einfaches Erhitzen auf Temperaturen von 500°C und mehr hergestellt. Diese Krackbenzine brachten aber nicht nur eine erhebliche Vermehrung der verfügbaren Benzinmengen, sondern auch die Qualität der Autobenzine erfuhr damit eine wesentliche Verbesserung, da die Krackbenzine einen hohen Gehalt an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen. Ein Nachteil der thermischen Krackbenzine ist ihre schlechte Lagerbeständigkeit, die besonders auf den Gehalt an doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Durch verschiedene Raffinationsverfahren, von denen die Bleicherde- und die Schwefelsäureraffination in Amerika besondere Bedeutung hat, sowie durch Zusatz sogenannter Inhibitoren, die die Harzbildung aus Diolefinen verzögern, sucht man diesem Übelstand zu begegnen.

Die seit einigen Jahren ebenfalls in Amerika eingeführten katalytischen Krackverfahren liefern sowohl hinsicht-

lich Klopfestigkeit als auch Lagerbeständigkeit und Reinheit wesentlich bessere Benzine. Sie enthalten zwar auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sind aber weitgehend frei von unerwünschten Diolefinen. Bei diesen Verfahren werden Bleicherden, wie sie in der Erdölindustrie schon lange zur Raffination von Erdölprodukten benutzt werden, als Katalysatoren verwendet. Erdöl-Mittelöle werden meist bei gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen zwischen 400 und 470°C über solche Kontakte geleitet, wobei 20-40% gutes Benzin entstehen und ein Mittelöl zurückbleibt, das in der Regel für eine nochmalige Verwendung im katalytischen Krackprozess unbrauchbar ist, aber noch einen guten Dieseltreibstoff darstellt. Auf dem Gebiet des katalytischen Krackens wird nicht nur in Amerika, sondern auch in Deutschland gearbeitet und hier sind besonders in der Entwicklung der Katalysatoren schöne Erfolge erzielt worden.

Neben Benzin und Mittelöl wird beim Kracken auch noch Koks und Gas gebildet. Die Krackgase enthalten viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe, von denen das Propylen und Butylen Ausgangsstoffe für die weitere chemische Verarbeitung bilden. Der Koks der thermischen Krackverfahren ist als Petrolkoks ein wertvolles Nebenprodukt. Beim katalytischen Kracken scheidet sich der Kohlenstoff am Katalysator ab und zerstört in kurzer Zeit die Spaltaktivität des Kontaktes, die sich aber durch periodisches Abbrennen mit Luft in Zeitabständen von 10 Minuten bis zu einer Stunde wieder herstellen lässt. Neuerdings ist man bemüht, diese unterbrochene Fahrweise beim katalytischen Kracken dadurch zu umgehen, dass man den Katalysator durch den Reaktionsraum fortlaufend hindurchschleust.

Wenn die Krackbenzine nicht im eigentlichen Sinne des Wortes synthetische Treibstoffe sind, da sie durch Spaltung grösserer Moleküle in kleinere entstanden sind, so handelt es sich bei den nun zu besprechenden beiden Verfahren um echte Synthesen. Die riesigen Mengen ungesättigter Krackgase werden in Amerika heute schon zum grossen Teil zu Polymerbenzinen verarbeitet, die ^{weitgehend} ~~zum grössten Teil~~ aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen und wegen ihrer ausserordentlichen Klopfestigkeit als Mischkomponenten zu straight run-Benzin besonders begehrt sind.

Bei den thermischen Polymerisationsverfahren, die bei Temperaturen von einigen hundert Grad C und meist auch bei höheren Drücken bis zu etwa 50 at arbeiten, werden neben ungesättigten auch gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe verarbeitet. Die Polymerisationsprodukte bestehen bei diesem Prozess aus flüssigen, meist ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Durch Anwendung von Katalysatoren, insbesondere Phosphorsäure auf Trägern, wie Bimstein, oder Schwefelsäure, erfolgt die Polymerisation schon bei wesentlich tieferer Temperatur und die Zusammenlagerung zweier oder mehrerer Äthylen-, Propylen- oder Butylen-Moleküle erfolgt ohne Nebenreaktion mit hohen Ausbeuten zu ungesättigten Kohlenwasserstoffketten mit mehr als 6 C-Atomen, die mehr oder weniger stark verzweigt sind und hohe Klopfwerte haben.

Das Polymerprodukt, das auf die beschriebene Weise aus Isobutylen hergestellt ist, besteht zum grossen Teil aus Diisobutylen, das durch katalytische Hydrierung in 2,2,4-Trimethylpentan oder Isooktan mit der Oktanzahl 100 übergeführt

werden kann. Diese Reaktion bildete bis vor wenigen Jahren die Grundlage der amerikanischen Herstellung von Kraftstoffen mit der Oktanzahl 100. Das Ausgangsmaterial Isobutylene ist in Krackgasen enthalten.

Butylene wird aber auch aus Butan, das in grossen Mengen im Erdgas enthalten ist, durch katalytische ^{De}Hydrierung gewonnen. Dieser Prozess verläuft drucklos bei Temperaturen um 500°C.

Ein verhältnismässig neues Verfahren, die Alkylierung, ist jetzt im Begriff, die Oberhand über das eben beschriebene zweistufige Verfahren zur Isooktan-Herstellung zu gewinnen. Bei der Alkylierung wird mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator bei Temperaturen um 0°C ein Molekül eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs wie Normal- oder Isobutylene und ein gesättigtes Isobutanmolekül zu der Additionsverbindung, einem Isooktan, vereinigt. Die Hydratstufe fällt bei diesem Verfahren weg und die Ausbeute, auf Olefin bezogen, ist doppelt so hoch wie bei den Polymerisationsverfahren. Da jedoch mancherlei Nebenreaktionen auftreten, enthält dieses "Alkyl-Oktan" eine Reihe weniger klopfester Kohlenwasserstoffe beigemischt und erreicht deshalb ohne Bleizusatz nicht die Oktanzahl 100. Eine weitere Reaktion, die für diese Synthese Bedeutung hat, ist die Herstellung von Isobutan aus Normalbutan durch Isomerisierung, ein Prozess, der dort angewendet wird, wo die zur Verfügung stehenden Isobutanmengen unzureichend sind. Man verwendet meist Aluminiumchlorid als Katalysator für diese Reaktion.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass in gewissen Grenzen auch eine Umwandlung der einzelnen Kohlenwasser-

Wege von der Kohle zum deutschen Benzin

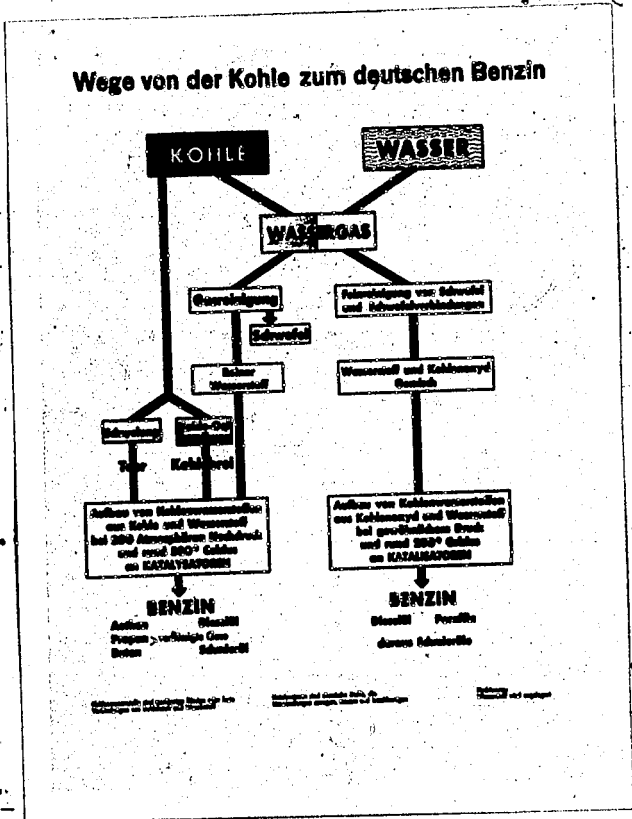


Abb 9

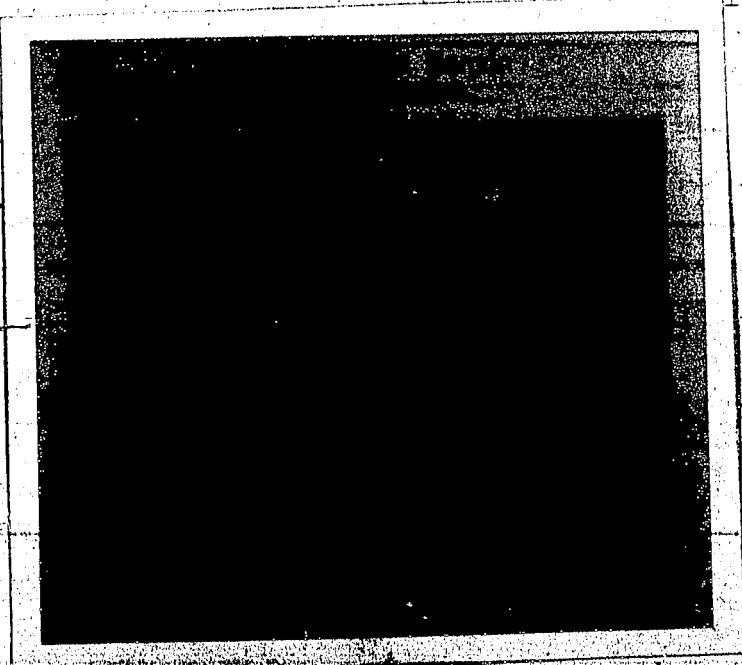


Abb 10

stoffe der verschiedenen Gruppen ineinander möglich ist. Wie durch Dehydrierung aus Paraffinkohlenwasserstoffen Olefine gebildet werden, so können 6-Ring-Naphthene auf katalytischem Wege leicht in Aromaten umgewandelt werden und wie aus Olefinen mit Wasserstoff unter Druck Paraffine entstehen, so kann man durch katalytische Druckhydrierung Aromaten leicht in Naphthene umwandeln. Auch die Ringbildung aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe, die sogenannte Cyclisierung, wobei Paraffine in Naphthene und Aromaten umgewandelt werden, ist von gewisser Bedeutung.

Die alle bisher beschriebenen Verfahren, die *meist* in der Erdölindustrie ihren Ursprung haben, sind selbstverständlich auch auf erdölähnliche Erzeugnisse, die durch Synthese oder Hydrierung aus Kohle u.dgl. hergestellt sind, anwendbar. Das trifft insbesondere auch auf die Gase zu, die zwangsläufig bei der Synthese und bei der Hydrierung als Nebenprodukt entstehen.

Diese beiden grundsätzlich verschiedenen Wege werden in Deutschland überwiegend für die Herstellung von Benzin aus Kohlen beschränkt. Daneben spielt noch das Benzol, das bei der Verkokung der Steinkohle entsteht, als Treibstoff eine gewisse Rolle.

Abb. 9

Methanol

Abb. 10

Das folgende Lichtbild 9 zeigt schematisch die Herstellung synthetischer Treibstoffe aus Kohle nach den beiden deutschen Verfahren. Die Herstellung von Benzin nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren ist in Abbildung 10 veranschaulicht. Bei der Synthese wird die Kohle zu einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch vergast und aus diesem Synthesegas werden katalytisch Paraffinkohlenwasserstoffe *und Olefin* aufgebaut. Dieses Verfahren

von Franz Fischer und Tropsch aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, das von der Ruhrchemie in die Technik eingeführt worden ist, arbeitet bei Drucken zwischen 0 und 20 at und wird mit Katalysatoren der Eisengruppe, in erster Linie Kobalt, ausgeführt. Die Temperatur^{an}/dieser Synthese liegen mit 180-230°C verhältnismässig niedrig. Voraussetzung für die Haltbarkeit der Katalysatoren bei dieser Synthese ist ein ausserordentlich sorgfältig gereinigtes Gas, aus dem die Schwefelverbindungen bis auf 2 mg im Kubikmeter entfernt werden müssen. Der Sauerstoff des Kohlenoxyds aus dem Synthesegas wird dabei in Wasser verwandelt und die sehr beträchtliche Reaktionswärme muss schnell abgeführt werden, um Überhitzungen des Katalysators zu vermeiden. Man verwendet deshalb für die Durchführung der Synthese Röhrenbündel-Apparate, aus denen die Reaktionswärme mit Hilfe von Druckwasser abgeleitet wird. Die Syntheseprodukte bestehen überwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen mit gerader Kette. Das Synthesebenzin hat infolgedessen keinen guten Klopfwert. Das Mittelöl ist aber ein hervorragender Dieselkraftstoff, der sich besonders gut zur Verbesserung schlechter Dieselöle eignet.

Die katalytische Hochdruckhydrierung beruht demgegenüber auf der Spaltung der in der Kohle vorliegenden Riesenzuckermoleküle unter gleichzeitiger Anlagerung von Wasserstoff.

Das folgende Bild (Abb. 11) gibt eine Vorstellung von dem Grössenverhältnis der Moleküle bei den verschiedenen Rohstoffen und Fertigprodukten der Hydrierung und zeigt gleichzeitig, in welchem Atomverhältnis Kohlenstoff und Wasserstoff darin vorhanden sind.

Abb. 11

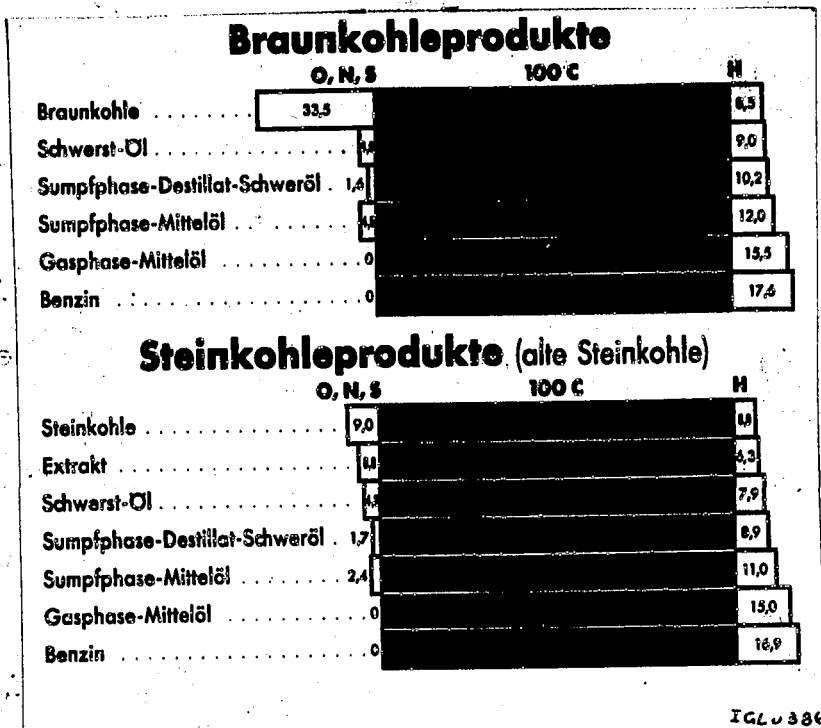


Abbildung 12

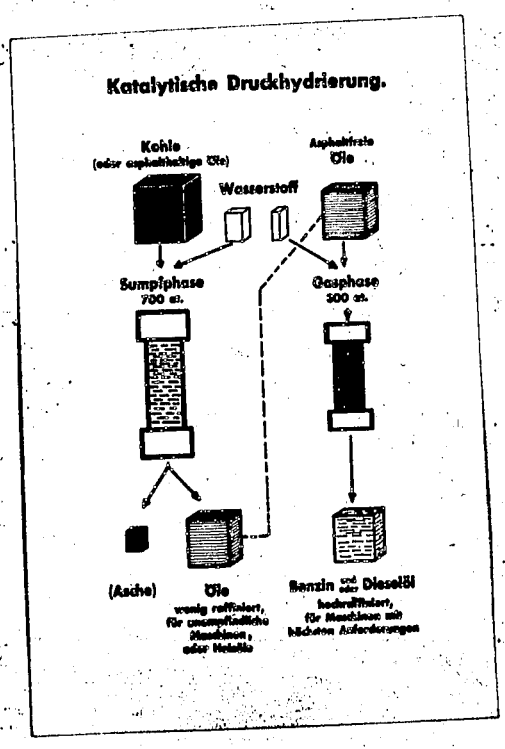


Abbildung 13

Abb.12

Aus der nächsten Darstellung (Abb.12) ist die Elementarzusammensetzung von Steinkohle- und Braunkohleprodukten zu entnehmen. Sie veranschaulicht auch die Veränderungen in der Elementarzusammensetzung, welche die Produkte bei der katalytischen Hochdruckhydrierung erleiden.

Die Kohlehydrierung verläuft, wie in dem Patent von Bergius aus dem Jahre 1913 beschrieben ist, unter hohem Wasserstoffdruck und bei Temperaturen um $450 - 500^{\circ}\text{C}$. Zu technisch brauchbaren Ergebnissen ist man bei diesem Verfahren jedoch erst durch Anwendung schwefelunempfindlicher Katalysatoren gekommen, die in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, später I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein, entwickelt worden sind. *Pier* Krauch und Pier haben hier mit ihren Mitarbeitern die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen geschaffen. Wenn es auch gelingt, die Kohle durch Druckhydrierung in einer Stufe fast vollständig zu flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen abzubauen, so hat diese einstufige Verarbeitung doch so erhebliche technische Nachteile, dass man heute ausschliesslich die Trennung des Verfahrens in zwei Stufen, die Sumpphase und die Gasphase, vorgenommen hat.

Abb.13

Das Lichtbild 13 zeigt schematisch die zweistufige Durchführung der katalytischen Druckhydrierung in Sumpphase und Gasphase und gibt gleichzeitig ein Bild von der Grösse der erzielbaren Ausbeuten.

In der Sumpphase wird die mit einem Schweröl angeriebene Kohle unter Zusatz einer kleinen Menge eines feinverteilten und billigen Katalysators, der am Ende des Prozesses im Hydrierrückstand verloren geht, in Mittelöl umgewandelt, das einen gewissen Prozentsatz Sumpfbenzin enthält. In der Gas-

HERSTELLUNG VON KOHLE-BENZIN

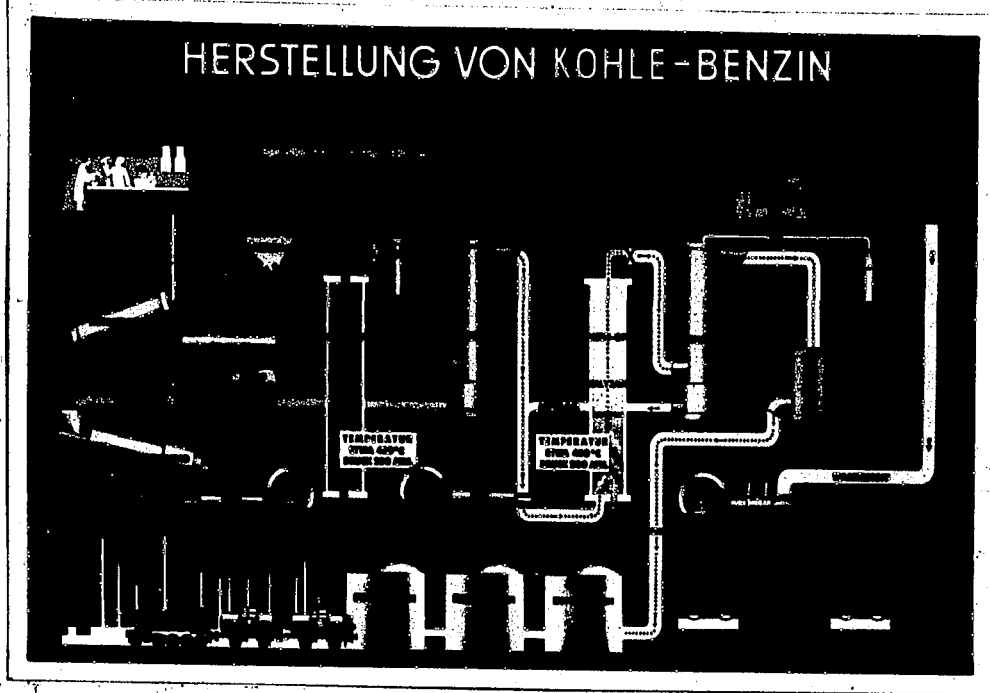
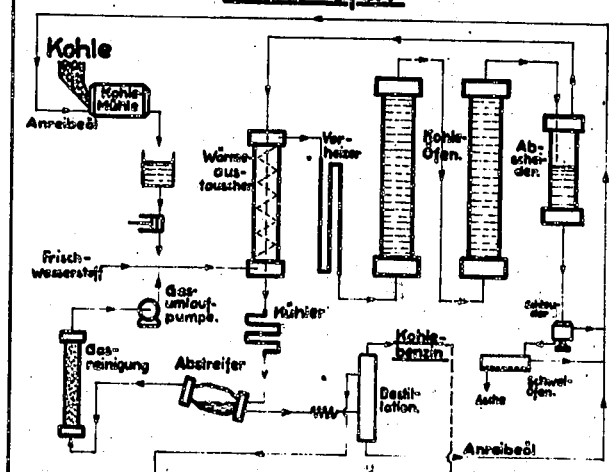


Abb 14

Benzin aus Kohle.

Kohle-Ofen



Benzin-Ofen

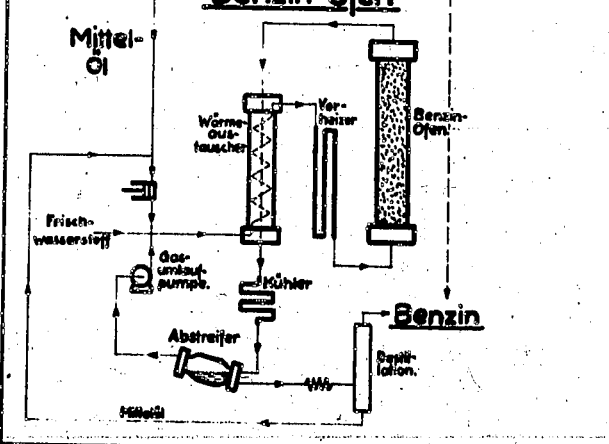


Abb 15

GL 34363

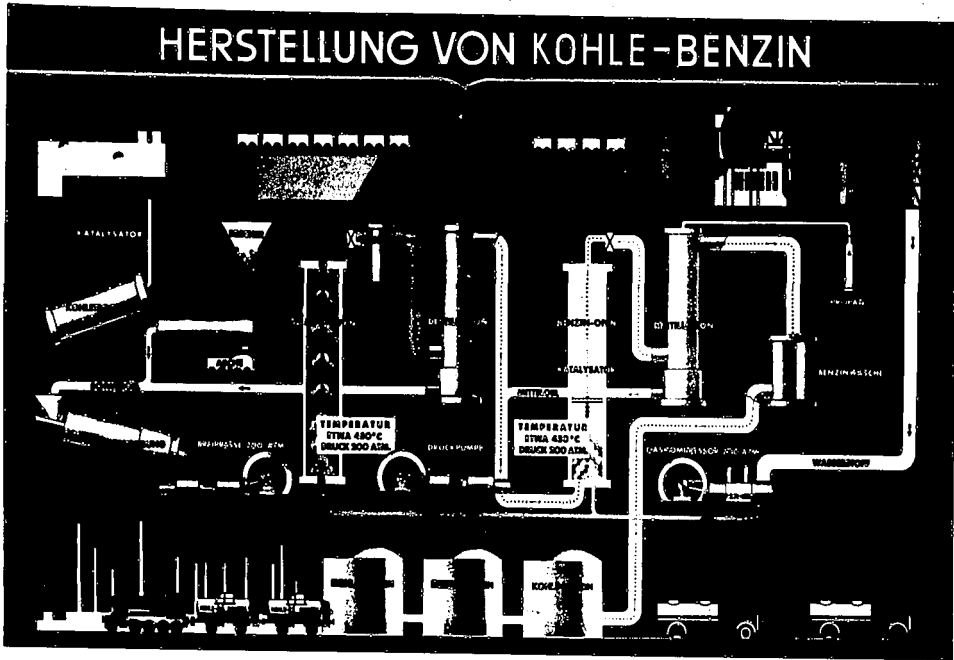


Abb 14

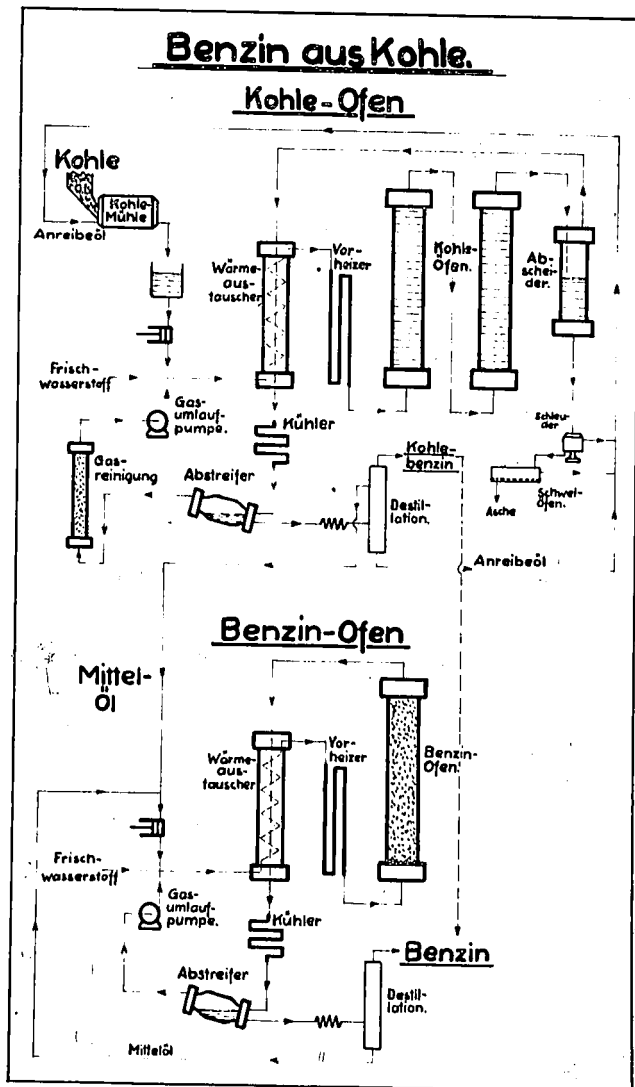


Abb 15

phase werden diese Sumpffphaseprodukte dann dampfförmig mit Wasserstoff unter hohem Druck über festangeordnete Katalysatoren, die Elemente der 6. Gruppe des periodischen Systems in Sulfidform enthalten, geleitet und dabei in hochraffinierte Produkte umgewandelt.

Abb. 14

Die folgende Abbildung 14 gibt einen Überblick über den Weg, den man zurückzulegen hat, um von der Kohle auf dem Wege der katalytischen Druckhydrierung zum Benzin zu gelangen.

Abb. 15

Abb. 15 zeigt weitere technische Einzelheiten bei der Durchführung der Kohlenverflüssigung nach dem I.G.-Verfahren.

Grosstechnisch werden heute Drucke bis zu 700 at benutzt. Infolge der Anwendung hochaktiver Katalysatoren liegen die Temperaturen in der Gasphase wesentlich niedriger als in der Sumpffphase. Sie umfassen etwa das Temperaturgebiet von 350 - 500°C. Besondere Vorteile der katalytischen Hochdruckhydrierung bestehen darin, dass sie sowohl hinsichtlich der Rohstoffe als auch hinsichtlich der Fertigprodukte in sehr weiten Grenzen den jeweiligen Anforderungen angepasst werden können, dass die Ausbeuten, auf den Rohstoff bezogen, sehr hoch und die Produkte ausserordentlich rein sind.

Ausser Steinkohle und Braunkohle können auch Erdöl-Schweröle und Erdöl-Krackrückstände, Steinkohlen- und Braunkohlenteere, Schieferöle und Pech verarbeitet werden. Es ist auch leicht möglich, eine Anlage von einem Rohstoff auf einen anderen umzustellen, wenn die Umstände es erfordern. Bei Umstellung von z.B. Steinkohle auf Erdölrückstände würde dabei infolge der leichteren Verarbeitbarkeit dieses Rohstoffes die Produktion einer solchen Anlage ausserdem fast auf das Doppelte ansteigen.

Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen

Ausgangsstoffe:	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl, Motor-Methode
Paraffin	0,680	45
Erdöl gemischtbasisch	0,722	64
Erdöl asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl paraffinisch	0,712	65
Schieferöl asphaltisch	0,732	66
Braunkohlenschwelteer	0,734	65
Braunkohleverflüssigung	0,735	66
Erdölcrackrückstand	0,745	74
Steinkohleverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperatur- teer	0,748	75

Abb 16

Autobenzin aus Steinkohlemittelöl

hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Aromatengehalt	5	10	20	55
Oktanzahl				
Research-Methode	67	75	78	95
Motor-Methode	66,5	74	75	83

Abb 17

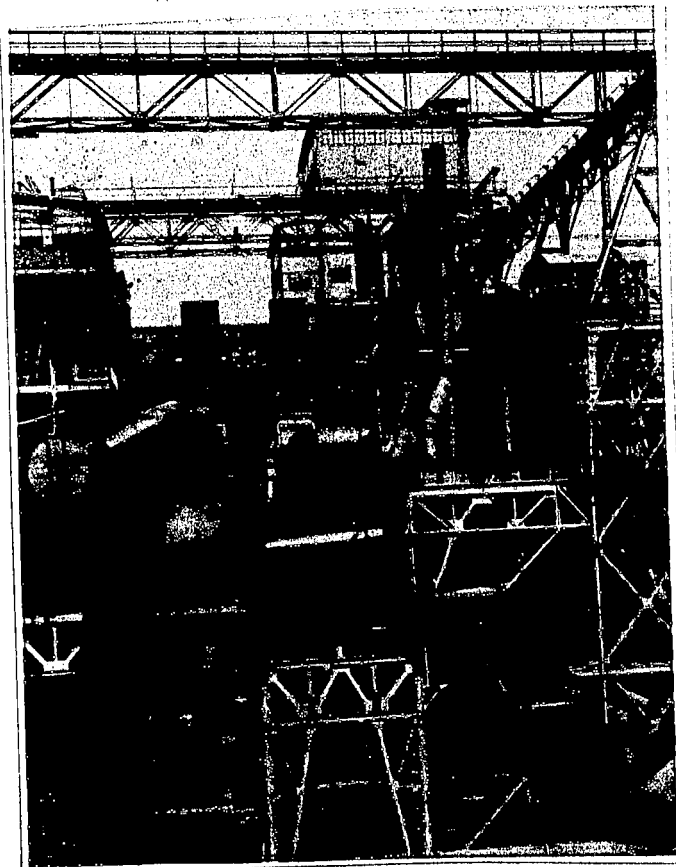


Abb 18

Autobenzine aus verschiedenen Rohstoffen

Ausgangsstoffe:	Autobenzin	
	spez. Gewicht	Oktanzahl, Motor-Methode
Paraffin	0,680	45
Erdöl gemischtbasisch	0,722	64
Erdöl asphaltbasisch	0,728	67
Schieferöl paraffinisch	0,712	65
Schieferöl asphaltisch	0,732	66
Braunkohlenschwelter	0,734	65
Braunkohleverflüssigung	0,735	66
Erdölcrackrückstand	0,745	74
Steinkohleverflüssigung und Extrakt	0,745	74
Steinkohlenhochtemperatur- teer	0,748	75

Abbildung 16

Autobenzin aus Steinkohlemittelöl hergestellt mit verschiedenen Katalysatoren.

Katalysator	A	B	C	D
Spez. Gewicht	0,735	0,745	0,770	0,830
Aromatengehalt	5	10	20	55
Oktanzahl				
Research-Methode	67	75	78	95
Motor-Methode	66,5	74	75	83

Abbildung 17

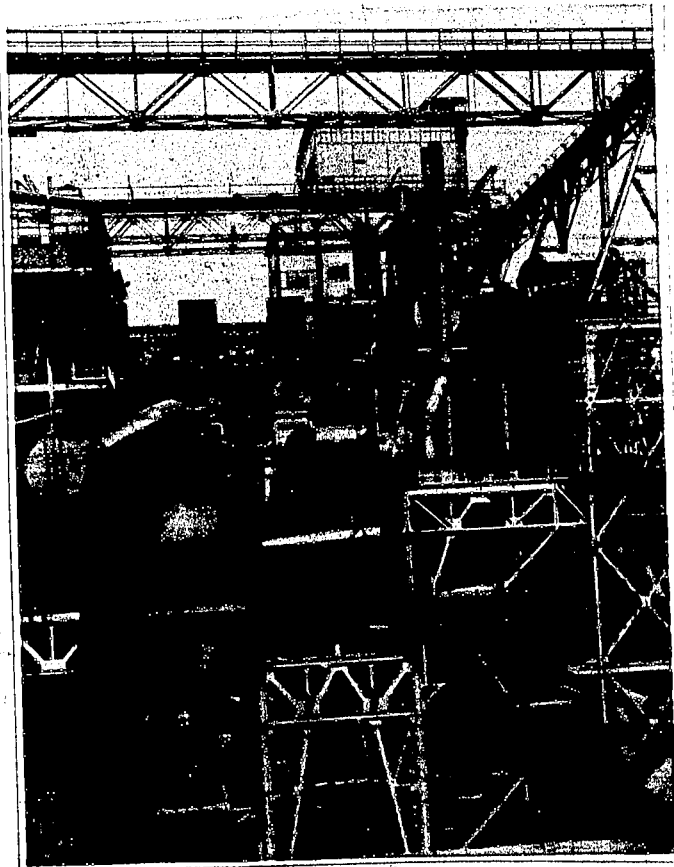


Abbildung 18

Die Qualität der Fertigprodukte weist naturgemäss eine gewisse Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial auf.

Abb. 16

Die Oktanzahl einiger aus verschiedenartigen Rohstoffen (Abb. 16) durch katalytische Hochdruckhydrierung hergestellter Benzine, zeigen deutlich die Abhängigkeit der Benzinqualität vom Rohstoff in dem Sinne, dass die Qualität von den wasserstoffreichen zu den wasserstoffarmen Rohprodukten steigt.

Beim Hydrierverfahren hat man aber hinsichtlich der Erzielung bestimmter Eigenschaften der Erzeugnisse einen recht grossen Spielraum durch Anwendung verschieden hoher Drucke und Temperaturen. Durch die Verwendung spezifisch wirkender Katalysatoren hat man es ausserdem heute in der Hand, aus ein- und demselben Rohstoff Benzine sehr verschiedener Qualität herzustellen, wie Abb. 17 zeigt.

Abb. 17

An Fertigprodukten kann Autobenzin, Fliegerbenzin, Dieselöl, Schmieröl und auch Heizöl hergestellt werden und es ist wieder in gewissen Grenzen ohne Schwierigkeit möglich, die Erzeugung einer Hydrieranlage schnell von einer Fabrikation auf die andere umzustellen.

Die folgenden Lichtbilder aus Hydrieranlagen mögen dazu dienen, eine Vorstellung davon zu geben, in welchen Ausmassen sich die technische Durchführung eines solchen Verfahrens in der Praxis vollzieht.

Abb. 18

Abb. 18 zeigt einen der grössten Gaserzeuger der Welt, einen Winkler-Generator, in dem Braunkohle zu Wassergas ^{wird} verarbeitet und aus dem anschliessend durch Konvertierung reiner Wasserstoff gewonnen wird.

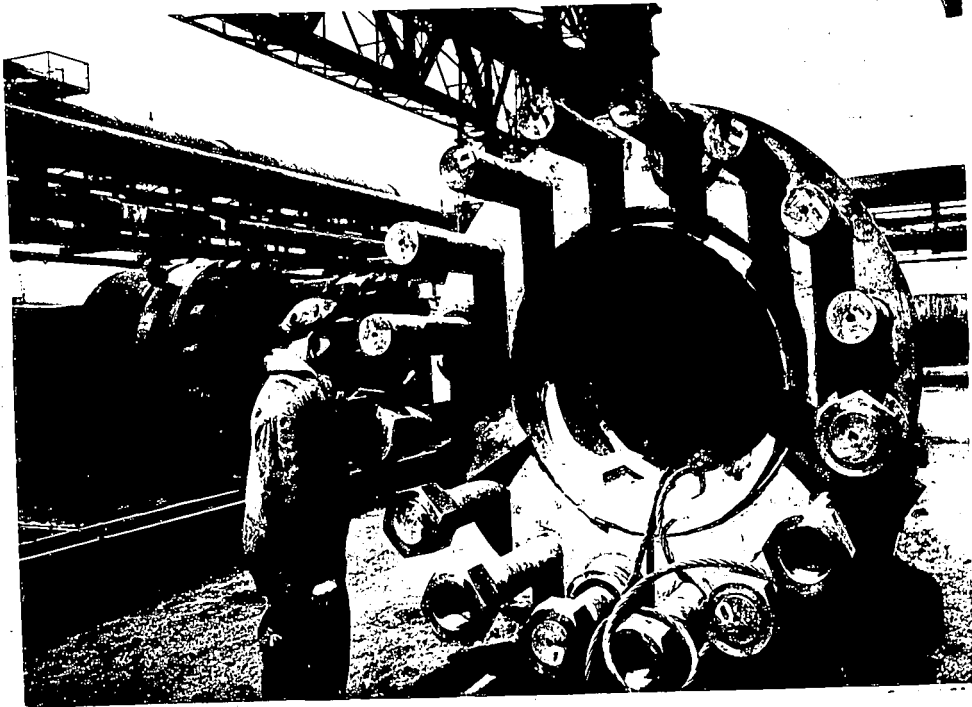


Abb 19



Abb 20

Abb. 19

Das nächste Bild (Abb.19) zeigt einen Hochdruckofen, von dem der Deckel abgenommen ist. Solche Öfen werden heute mit lichten Durchmessern bis 1500 mm und Längen bis zu 18 m hergestellt. Das Bild gibt eine ~~kleine~~ Vorstellung von den gewaltigen Leistungen der Stahlindustrie, die in Zusammenarbeit mit den Ingenieuren und Chemikern des Hydrierfaches die geeigneten Stahlsorten geschaffen hat, und heute in der Lage ist, diese riesigen Druckgefäße aus einem Stück zu schmieden.

Abb. 20

Mit gigantischen Portalkranen werden die Hochdrucköfen in die Kammern, die rechts im Bild 20 zu sehen sind, eingefahren.

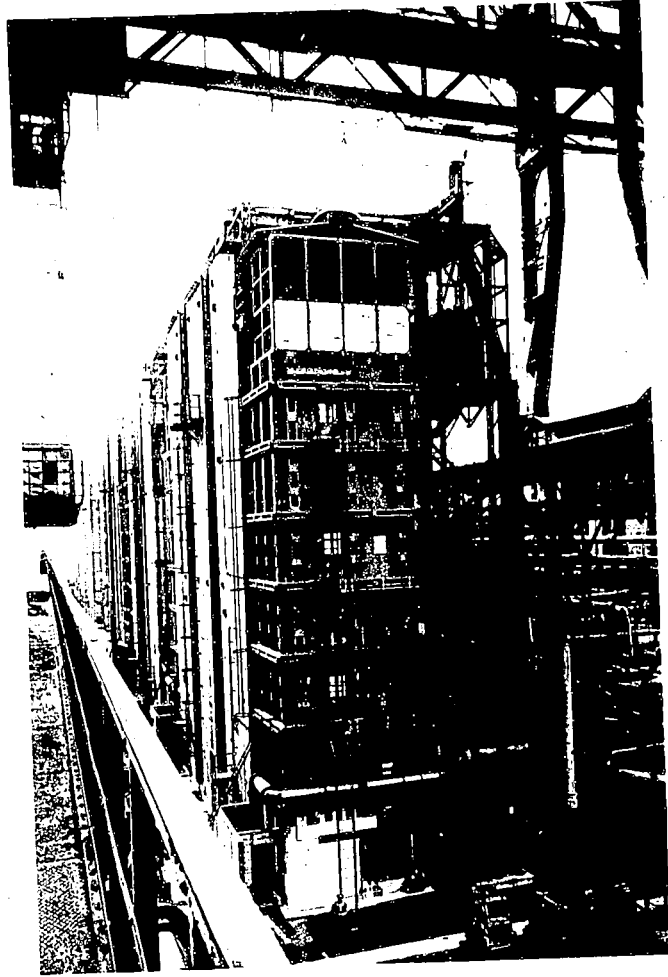


Abb 21

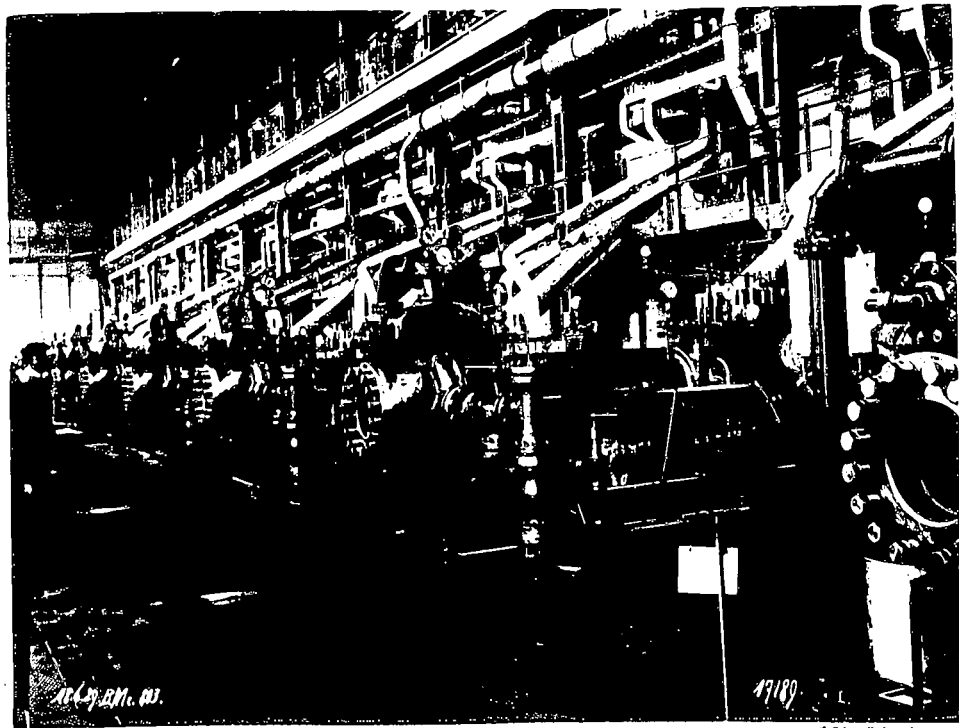


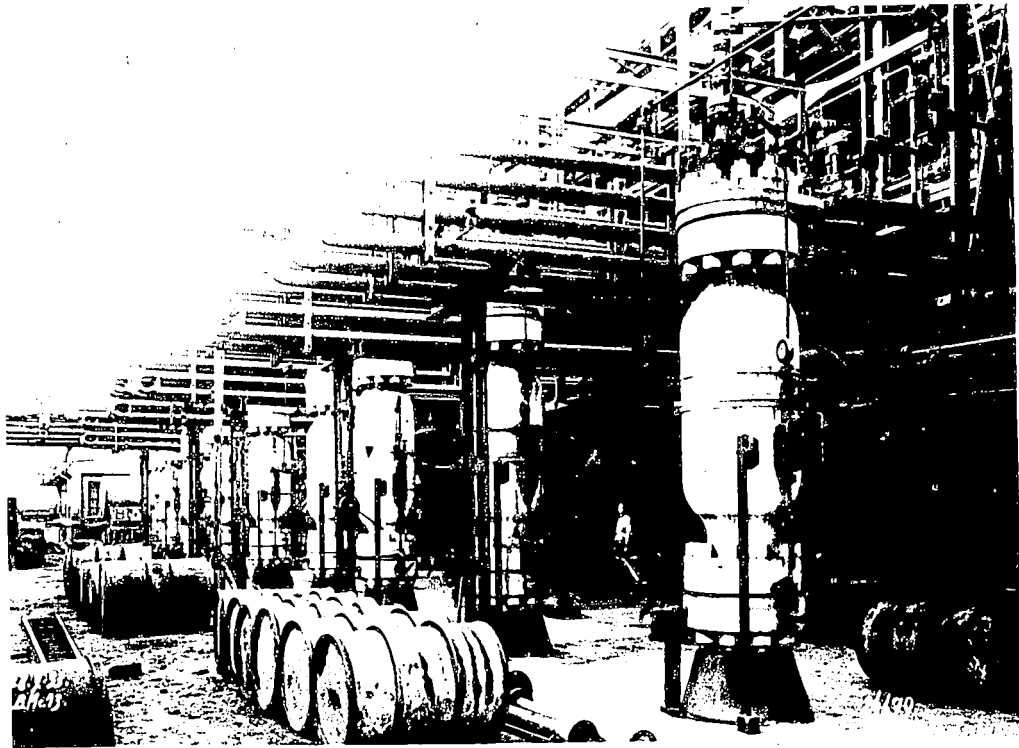
Abb 22

Abb. 21

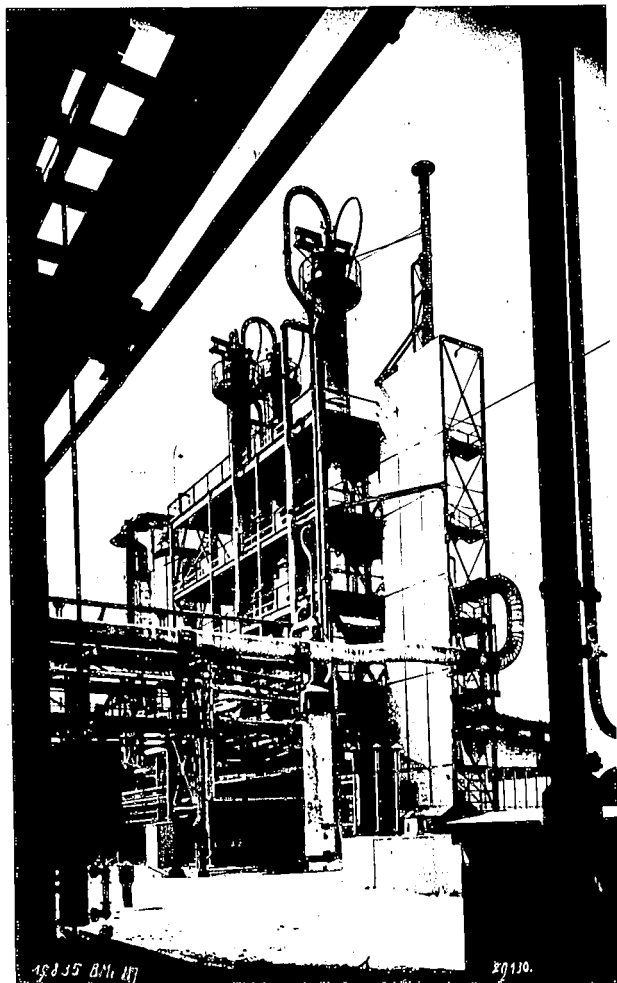
Das folgende Bild (Abb. 21) gibt einen Blick über eine Reihe von Ofenkammern in Leuna, dem ersten Hydrierwerk, das bereits 1927 die grosstechnische Produktion von deutschem Benzin aus Braunkohle aufgenommen hat, nachdem vorher in Ludwigs-hafen am Rhein durch Dr. Pier und seine Mitarbeiter alle wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen für diese Produktion geschaffen worden waren, wie er sie heute noch für jedes neue Werk schafft.

Abb. 22

Die gemahlene und mit Anreibeöl zu einem Brei angepastete und mit Sumpfkontakt vermischte Kohle wird mit Breipressen, wie sie Abb. 22 zeigt, von Atmosphärendruck auf den Arbeitsdruck von 200, 300 oder 700 at gepresst, um dann mit Wasserstoff über den Regenerator und Vorheizer in den Sumpfofen zu gelangen.



Abbe 23



Abbe 24

15835 B.M. 117

29110.

Abb. 23

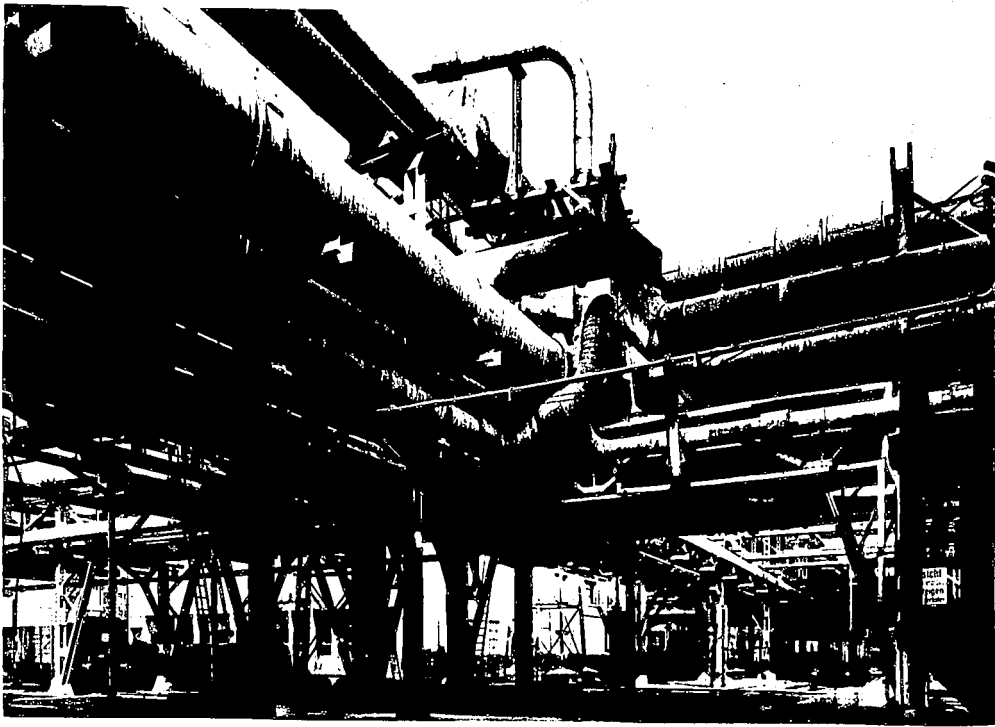
27

Aus den Hochdrucköfen gelangt das Produkt über luftgekühlte Rohre, wie sie Abb. 23 zeigt, in sogenannte Abstreifer, aus denen das Gas im Kreislauf über die Umlaufpumpen zu den Öfen zurückkehrt, während die Hydrierprodukte flüssig abgezogen werden.

Abb. 24

28

In grossen Destillationsanlagen, die sich praktisch nicht von denen der ausländischen Erdölindustrie unterscheiden, werden die Hydrierprodukte in Treibgas, Benzin, Mittelöl und Schweröl zerlegt. (siehe Abb. 24)



IGL 42677

Abb 25

Weltvorkommen an
(in Milliarden Tonnen)

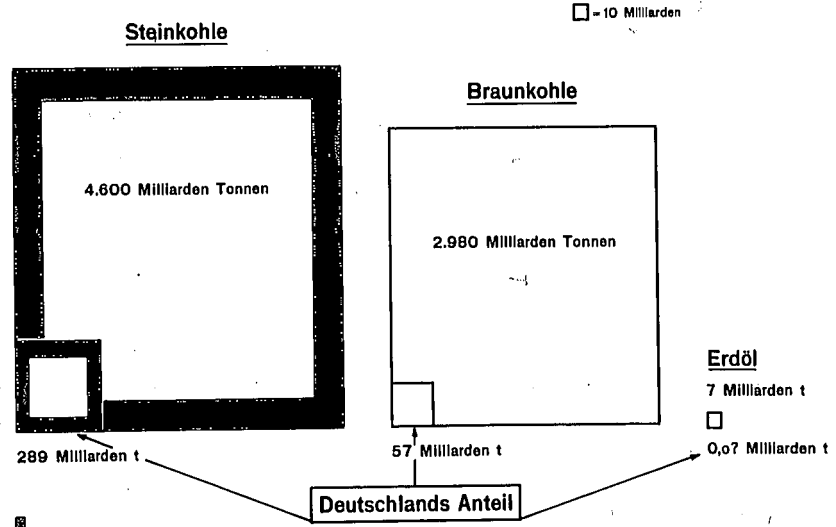


Abb 26

Ein weitverzweigtes und durch seine Dimensionen imponierendes System von Leitungsrohren dient dazu, auf Rohrbrücken die für die Hydrierung benötigten Gase und Flüssigkeiten an ihren Bestimmungsort zu transportieren, ein Bild (Abb.25), das charakteristisch für die Werke zur Herstellung synthetischer Treibstoffe ist.

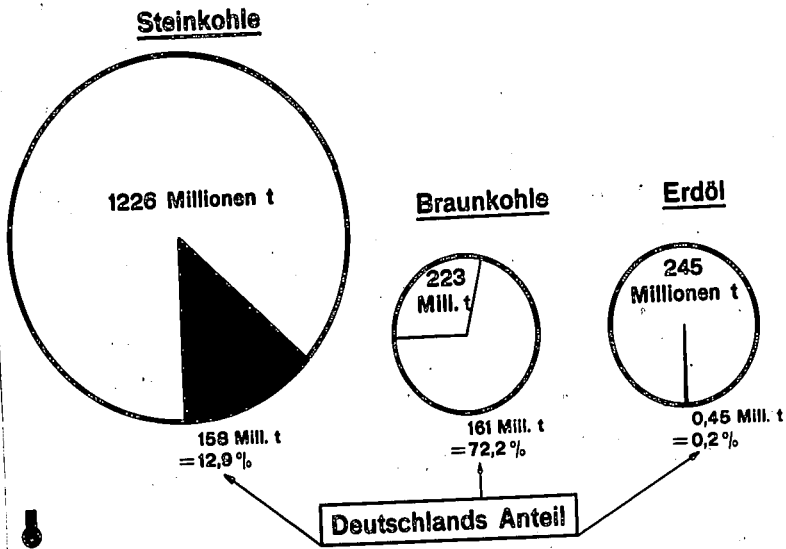
Abb.25

Über die Bedeutung der Herstellung synthetischer Treibstoffe in Deutschland im gegenwärtigen Kriege ist schon soviel gesagt und geschrieben worden, dass man darüber nicht viele Worte zu verlieren braucht. Die deutsche Treibstoffindustrie hat eine der Voraussetzungen geschaffen, die unserer Wehrmacht und insbesondere der Luftwaffe ihre grossen Erfolge ermöglichte. Wenn diese Treibstoffe auch, in barem Gelde ausgedrückt, wesentlich kostspieliger sind als das in anderen Ländern in riesigen Mengen dem Boden entströmende Erdöl, so kann man nur dazu sagen, dass Kosten ~~ein~~ eine untergeordnete Rolle spielen, wenn es gilt, einen Entscheidungskampf auszufechten, wie ihn der jetzige Krieg darstellt. Aber auch ~~er~~ ^{für ein} nicht allzu fern Zukunft kann man den Verfahren zur Herstellung synthetischer Treibstoffe eine wachsende Bedeutung prophezeien, wenn man das statistische Material über die Vorkommen und Förderung der Welt an fossilen Brennstoffen studiert.

Abb.26

Die Abb.26 zeigt, wie riesenhaft im Verhältnis zu den Welterdölvorkommen die Vorkommen an Braunkohle und Steinkohle sind. Wenn Vorausschätzungen auf diesem Gebiet auch, wie viele Literaturangaben der letzten Jahre gelehrt haben, häufig recht trügerisch sind, so kann man doch eines mit Sicherheit sagen, dass nämlich unter Beibehaltung des jetzigen

Weltförderung 1936



Abbl 27

Abb. 27

31

Fördertempos die Zeit bis zur Erschöpfung der Erdölfelder leicht in Jahrzehnten abzuzählen sein wird, während bis zur Erschöpfung der Steinkohlenlager Jahrhunderte vergehen werden. Betrachtet man demgegenüber das Bild der Weltförderung an diesen kostbaren Rohstoffen (Abb. 27), so erkennt man erstens, dass die Erdölförderung im Verhältnis zu den Vorräten in einem ausserordentlich raschen Tempo erfolgt und zweitens, dass der Anteil Deutschlands an ^{der} Steinkohle ^(im Verhältnis zu seinem Flächenraum ein grosser, bei Erdöl dagegen ein verschwindend kleiner ist.) im Verhältnis zu seinem Flächenraum ein grosser, bei Erdöl dagegen ein verschwindend kleiner ist. [Der grosse Anteil der Braunkohlenförderung Deutschlands an der Weltförderung zeigt sinnfällig die führende Stellung auf diesem Gebiet.] Ergibt sich einerseits aus diesen Bildern, dass nach Lage der Rohstoffvorräte es wahrscheinlich schon die nächste oder übernächste Generation erleben wird, dass man auch in anderen Ländern zur Herstellung synthetischer Treibstoffe nach deutschem Vorbild greifen muss, ^{and} so kann man andererseits ^{angesichts} des verschwindend kleinen Anteils Deutschlands an den Erdölvorkommen und der Förderung der Welt jenen Männern nicht genug danken, die ihrer Zeit weit voraus eilend und allen Widerständen zum Trotz die Herstellung synthetischer Treibstoffe ~~bereits~~ wissenschaftlich ergründet und bereits zu einer Zeit in die Tat umgesetzt haben, als solche Gedankengänge noch völlig unpopulär waren.

Ganz besonders müssen wir dabei an Herrn Dr. Pirck denken dem dank seiner sehr viel von diesem erträglichen Erfolg zu danken ist Dank gebührt sodann auch dem Rahmen des betrieblichen Berufsbeziehungs...

5. Oktober 1944 Ds/P.
Geheim!

M. Stübing Aktennotiz.

Betr. Versuch mit einem neuen Flugbenzin in den USA.
Zum Schreiben des Herrn Reichsministers für Rüstung
und Kriegsproduktion vom 28.7.1944.

Zu 1) Mit dem uns am 9.6.1944 übersandten Bericht haben wir uns in-
zwischen weiter beschäftigt. Wir wurden dabei in der mit unserem
Schreiben vom 7.7.1944 mitgeteilten Auffassung bestärkt, insbeson-
dere durch Analysen von Hochleistungskraftstoffen OZ >100, die
in letzter Zeit in amerikanischen Jägern verwendet wurden, sowie
durch Angaben in der ausländischen Literatur: Es dürfte sich dem-
nach bei dem neuen Flugbenzin um ein hochklopfestes Benzin mit
hohem Bleigehalt handeln, das einen grösseren Anteil von Iso-
paraffinen, vielleicht ausser Isooktan, wie auch das neue Triptan
enthält und wahrscheinlich auch eine grössere Menge von Aromaten
(schätzungsweise 30%).

Infolge der hohen Klopfestigkeit lässt sich bekanntlich das Ver-
dichtungsverhältnis des Motors erhöhen und damit die Leistung
verbessern und der spezifische Kraftstoffverbrauch verringern.
Insbesondere aber wird hauptsächlich bei Kraftstoffen mit einem
höheren Aromatengehalt die Überladefähigkeit (Leistungssteigerung
durch Erhöhen des Ladedruckes) wesentlich mehr verbessert als nach
der Oktanzahl anzunehmen ist.

Um die durch die höheren Motorleistungen auftretende stärkere
Wärmebelastung der Motorenzylinder auszugleichen, d. h. die
Zylindertemperaturen herabzusetzen, besteht, wie wir ja schon
in unserem früheren Schreiben erwähnten, die Möglichkeit, Alkohol
oder Wasser oder Alkohol+Wasser in die Zylinder einzuspritzen.
Nach einer neueren amerikanischen Veröffentlichung wird die
Wassereinspritzung bei amerikanischen Flugmotoren bereits prak-
tisch angewendet. Allerdings kann auch dadurch die in dem
Bericht angegebene Temperatursenkung an den Zylindern von 40°
nicht erklärt werden, wie auch durch eine amerikanische Veröffent-
lichung bestätigt wird (Industrial and Engineering Chemistry
Mai 1942, S. 580).

Nach diesen ergeben sich folgende Verbrennungshöchsttemperaturen

C_8H_{18} /Luft 2570°C

Alkohol/Luft 2430°C

C_8H_{18} +35 Gew.-% Wasser/Luft 2460°C.

Dennach dürften die Zylindertemperaturen durch Einspritzung von
35 % Alkohol, Wasser oder Alkohol+Wasser um nicht mehr als 10°
erniedrigt werden.

Zu 2) Bei uns in Deutschland ging die Entwicklung von Hochleistungskraftstoffen aus Mangel an Isoparaffinen schon frühzeitig ähnliche Wege, wie sie in USA, wo Isoparaffine in beliebiger Menge zur Verfügung stehen, jetzt neuerdings zur Erzielung von Spitzenleistungen beschritten werden (Verwendung von Aromaten, insbesondere höher siedenden, erhöhter Bleizusatz, Wasser- und Alkoholeinspritzung). Während man in Amerika bei Beginn des Krieges die Erzeugung von Hochleistungskraftstoffen auf der Basis isoparaffinischer Kohlenwasserstoffe - entsprechend den vorhandenen Erdölindustrieanlagen - aufbaute, waren bei uns Kohle als Rohstoff und die verschiedenen vorhandenen Hydrieranlagen richtungweisend.

Deshalb bestehen unsere Hochleistungskraftstoffe aus einem aromatischen Grundbenzin (DHD-Benzin), dem synthetische Isoparaffine zugesetzt werden. Für besondere Leistungssteigerungen wird auch bei uns die Einspritzung von Methanol/Wasser praktisch angewendet. Weiterhin sind wir, von der Kraftstoffseite aus gesehen, in der Lage, die gleichen Motorleistungen zu erzielen wie die Feindstaaten. Entsprechend ist ja auch z.Zt. nicht die Qualitätsfrage, sondern die Produktion grösserer Mengen im Vordergrund.

gez. Dehn
gez. Hirschberger

Verbrennungstemperaturen.

Für die Verbrennung von flüssigem Benzol, Isooktan und Methanol mit Luft bei konstantem Volumen

- 1) $(C_6H_6)_{fl.} + 7,5(O_2) + 28,4(N_2) = 6(CO_2) + 3(H_2O) + 28,4(N_2) + 750,6 kcal$
- 2) $(1-C_8H_{18})_{fl.} + 12,5(O_2) + 47,3(N_2) = 8(CO_2) + 9(H_2O) + 47,3(N_2) + 1208 kcal$
- 3) $(CH_3OH)_{fl.} + 1,5(O_2) + 5,7(N_2) = (CO_2) + 2(H_2O) + 5,7(N_2) + 152,4 kcal$

wurden mit Hilfe der Justi'schen Tabellen die maximalen Verbrennungstemperaturen ohne Berücksichtigung der Dissoziation berechnet. Ausserdem wurde proportional dieser Temperatur die relative Temperatur des Zylinderkopfes berechnet, wobei willkürlich für Isooktan eine Zylinderkopftemperatur von 500° eingesetzt wurde. Es ergeben sich folgende Werte:

	Verbrennungstemperaturen ohne Dissoziation $^\circ C$	Ungerechnete Zylinderkopftemperatur $^\circ C$
Benzol	2 797	530
Isooktan	2 638	500
Methanol	2 430	460

Wenn die Zahlen für die Zylinderkopftemperatur auch mit einer gewissen Willkür behaftet sind, so dürfte doch die Grössenordnung der Temperaturdifferenz annähernd richtig sein. Für ein paraffinisches Grundbenzin mit 20% Aromaten errechnet sich dann bei Zusatz von 50% Methanol eine Temperaturerniedrigung von ca. 25° . Werden statt Methanol höhere Alkohole, wie z.B. Isobutylalkohol, oder Ketone eingesetzt, so ist diese Temperatursenkung bei 50% Zusatz höchstens halb so gross. Die für den amerikanischen Versuchskraftstoff angegebene Temperatursenkung dürfte also nicht allein durch die Erniedrigung der Verbrennungstemperatur bewirkt werden. Sie muss auch mit einer Änderung des Charakters der Verbrennung zusammenhängen, indem die Zusätze klopfester sind als das Grundbenzin.

gez. Donath

Amerikanische Pressestimmen:
Deutschland hat zu wenig Treibstoffe.

Egloff: Nat. Petr. News v. 20.9.1939:

"Nicht die Geschütze Frankreichs, Grossbritanniens oder Polens sondern das Klopfen seiner Flugmotoren bedeutet das Totengeläute Deutschlands in diesem Kriege.

Deutschland hat weder irgendwelche Krackanlagen zur Herstellung von Flugbenzin, noch Verfahren, die nicht in Amerika entwickelt worden sind. Deutschland besitzt hauptsächlich das Benzin, das aus Kohle erzeugt wird. Dieses vermindert nicht nur die Geschwindigkeit und Tragfähigkeit der Flugzeuge, sondern erniedrigt auch deren Lebensdauer.

Als bestes kann Deutschland ein Benzin von OZ 75 herstellen, das eine um 35% geringere Leistung, um 25% kleinere Tragfähigkeit und um 20% geringere Geschwindigkeit hat. Ein Unterschied von wenigen Meilen/Std. in der Geschwindigkeit können sehr gut der entscheidende Faktor im Luftkrieg sein."

Garfias, Ristori: Nat. Petr. News v. 11.10.1939, S. 18:

Russland hat schon im Frieden keinen genügend grossen Ausführüberschuss an Erdöl, um Deutschland zu unterstützen. Aber auch wenn das russische Erdöl verfügbar sein würde, wären doch die Schwierigkeiten, es nach Deutschland zu transportieren, vorhanden.

Die rumänischen Felder können nicht genug Erdöl für die deutschen Kriegsansprüche liefern. Auch hier kommen die Transportschwierigkeiten dazu.

Italiens Eintritt in den Krieg würde die Versorgungsschwierigkeiten Hitlers nur vergrössern, da es praktisch alles Öl aus Rumänien beziehen müsste und damit die Versorgung Deutschlands mit Öl erschweren würde.

Falls die freundschaftlichen Beziehungen zu Russland einmal aufhören sollten, wäre es für Russland leicht, die rumänischen Felder zu kontrollieren, oder die Kontrolle derselben durch Deutschland unmöglich zu machen.

Ein Kampf um die Kontrolle des Mittelmeeres würde die Schifffahrt dort so unsicher machen, dass der Tankerverkehr gestoppt wer-

den müsste. England und Frankreich könnten aber diesen Ausfall durch die Einfuhr aus Amerika wieder ausgleichen.

Deutschland wird 1940 eine Produktion von 25 000 000 bbls = 3 570 000 t an Erdöl haben. Dagegen stehen die Kriegsverbrauchszahlen bei 90 000 000 bbls = 12 800 000 t, sodass sich ein Defizit von 65 000 000 bbls = 9 300 000 t ergibt. 1938/39 kamen 80% der deutschen Einfuhr von Nord- und Südamerika, 10% aus Rumänien und nur 2% aus Russland.

Deutschland hat keine genügenden Raffinerien und würde aus diesem Grunde Schwierigkeiten haben, auch wenn es ihm nicht an Rohöl mangeln würde.

Die Lagerhaltung dürfte auch nicht länger als einige Monate der Kriegführung ausreichen, obgleich darüber keine Zahlen vorliegen.

Ball: Nat. Petr.-Weng v. 26. 6. 40, S. 21:

Deutschlands Versorgung

aus Rumänien	750 000 bbls/Monat	= 107 000 t/Monat
aus Russland	500 000 "	= 71 500 "
Erzeugung in Deutschland	2 000 000 "	= 285 000 "
	<u>3 250 000 bbls/Monat</u>	<u>= 463 500 t/Monat.</u>

Verbrauch/Monat während des Blitzkriegs (Polen)

6 000 000 bbls/Monat = 860 000 t/Monat

(kleiner als geschätzt worden war)

Lagerhaltung 8 Monate vor der Invasion in Holland:

3 000 000 bbls/Monat = 430 000 t/Monat

Zu Beginn des Krieges waren 40 000 000 bbls = 5 700 000 t vorhanden, zur Zeit der Eroberung Hollands 16 000 000 bbls = 2 300 000 t. Dazu kommen als Beute dort 1 000 000 bbl = 145 000 t. Die Schätzungen für den Kriegsverbrauch dort beliefen sich auf 12-20 000 000 bbls = 1 730 000 - 2 860 000 t pro Monat. Aus diesen Zahlen lässt sich berechnen, dass Deutschland den Krieg in 3 Monaten gewinnen muss, um nicht Mangel an Öl zu leiden. "Wenn es Hitler nicht gelingt, bei seinem Verbrauch an Öl innerhalb weniger Monate die Alliierten in die Knie zu zwingen oder die Blockade zu brechen, wird die Offensive seinen Händen entgleiten und die Tage des Blitzkrieges werden vorbei sein".

Englaff: Nat. Petz. Rev. v. 6. 11. 1940, S. 221

Im Verlaufe eines langen Krieges würde sich für die Achsenmächte eine Knappheit an Öl und Schmiermitteln für industrielle Zwecke, für Luftwaffe, Heer und Marine entwickeln.

Amerikanische Pressestimmen:

Deutschland hat genügend Treibstoffe.

Brooks: Nat. Petr.-News v. 29. 11. 1939, S. 18:

Es wurden wenig stichhaltige Feststellungen über Deutschlands Verwundbarkeit in Anbetracht der Erdölversorgung gemacht, die nicht durch die Tatsachen gerechtfertigt sind. Deutschland erhält

aus der polnischen Produktion	3 500 000 bbls	=	500 000 t
aus der eigenen Produktion	4 500 000 "	=	643 000 t
aus der Kohleverflüssigung	9 000 000 "	=	1 290 000 t

25% der rumänischen Produktion
aus Russland nichts

einschl. Öle aller Art, Motortreibstoff: 18 000 000 bbls = $\frac{1}{4}$ des
Kriegsbedarfs = 2 500 000 t.

Bekommt dagegen Deutschland den gesamten rumänischen Export von

35 000 000 bbls. = 4 730 000 t

und eine gleiche Menge aus
Russland:

35 000 000 " = 4 730 000 t

dann beträgt die zur Verfügung
stehende Menge:

84 000 000 bbls. = 12 000 000 t.

Es ist unsicher, ob Deutschland das rumänische Öl erhält. Jedenfalls begann Deutschland diesen Krieg besser mit Rücksicht auf die Öllage als 1914.

Seit 1934 begann Deutschland Benzin von seiner Einfuhr als Kriegsreserve einzulagern, wie aus dem Vergleich von Einfuhr- und Verbrauchsziffern hervorgeht und zwar ca. 35 000 000 - 40 000 000 bbls = 5 000 000 - 5 700 000 t.

Gegenüber den Mengen, die von Russland und Rumänien eingeführt werden können, ist die Herstellung von Benzin aus Kohle nebensächlich. Ohne diese Einfuhr würde Deutschland im zweiten Kriegsjahr in Schwierigkeiten geraten.

Die Versorgung mit Dieselölen ist der schwächste Punkt in der Brennstoff-Bilanz Deutschlands. Auch hier ist Deutschland von der Einfuhr abhängig.

Versuchs

Werkstoffverbrauch
Nr. 598

12. Januar 1947

Handwritten signature

Wochenbericht von 4.1. bis 19.1.1947

I. Verkauf

Weißerde-Fabrik:

Schmieröl-Fabrik:

5.1.	14	†	Maschinenöl von Kiel
"	35,1	†	Spindelöl von Seitz
7.1.	15,2	†	Maschinenöl von Nürnberg

Weißdampfzylinderöl-Fabrik:

Großapparat:

1/4.1.	250	†	Paraffingutach von Erbag-Technik
5.1.	30	†	" " " "
6.1.	30	†	" " " "
8.1.	60	†	" " " "

II. Versand und Abgabe

Weißerde-Fabrik:

5.1.	5	†	Kontakt 7939 nach Pölit
8.1.	4	†	" 9038 " Brück
10.1.	7,4	†	" 8378 " Gelsenberg

Schmieröl-Fabrik:

6.1.	14,9	†	Paraffin-Handelsware nach Pressburg
8.1.	874	kg	" " " Berlin
8.1.	170	"	" " " Kattowitz
8.1.	195	"	" " " Groß-Maschen
8.1.	542	"	" " " München
10.1.	15,4	†	" " " Kiel

D.H.D. - Anlage:

4.1.	40	†	DHD-Benzin nach Annaberg
4.1.	210	"	" " " Bad Berka
5.1.	210	"	" " " Elmen
7.1.	420	"	" " " Unterhessen

Großapparat:

1/4.1.	50	†	Paraffingutach hydr. nach Op 469
"	220	"	" " " " " "
5.1.	20	"	" " " hydr. " " "
"	12	"	Georrückstand nach Zumburg
6.1.	20	"	Paraffingutach hydr. nach Op 469
7.1.	20	"	" " " " " "

Handwritten signature

Druckversuchs

III. Produktion und Vorräte

	Produktion				Vorräte im Bz	
	4.1.-10.1.49		1.1.-10.1.49		10.1.	
<u>neue Kontakte:</u>						
Kontakt 5058 to	7,0		10,0		23,0	
" 6108 "					1,3	
" 6434 "					9,2	
" 6718 "					2,7	
" 6719 "					33,6	
" 7360 "					26,3	
" 7743 "					2,2	
" 7846 "					3,0	
" 7955 "					14,2	
" 8376 "	6,1	13,1	9,1	19,1	25,7	141,2
<u>regenerierte u. gebr. Kontakte:</u>						
Kontakt 6434 reg. to					2,0	
" 5058 gebr. "					18,0	
" 7360 " "					20,0 40,8	
<u>Rohmaterialien:</u>						
Terraen to					19,0	
Gelberde "					9,0	
Weißerde "					17,4	
Aluminiumsulfat					74,0	
Nickelpulver "					11,6 131,0	
zusammen to	19,1		19,1		112,2	
Aufgearbeitet wurden Kontakt 5058 gebr.	9,3		14,2			

Hochdruckversuche

Kontakt-Vorräte in Außenländern

	Lager Minsk	Lager Hocharsinnern
Kontakt 6434 to	247,3	15,2
" 6719 "	15,4	-
" 7360 "	-	39,4
" 7745 "	97,3	-
" 7019 "	32,2	-
Weißerde	-	18,4
susammen to	392,2	73,0
	465,2	

Schmieröl-Fabrik

		Produktion		Vorräte am:
		4.1.-10.1.43	1.1.-10.1.43	10.1.43
Paraffin-Konzentrat	kg	2 880	2 880	-
" Handelsware	"	30 880	30 880	28 929
" Extra	"			1 722
Heißdampfzylinderöl	"	4 970	12 360	8 250
Maschinenöl	"			7 210
Leuchtöl	"			6 400
Spindelöl	"			33 070
Sonstige Öle	"			6 713
Paraffin	"			50 140
Mittelöl	"			7 160
susammen	kg	38 750	46 220	149 594

Kammer-Betrieb

		4.1.-10.1.43	1.1.-10.1.43	18.11.41 - 1.1.43
<u>DHD-Anlage</u>				
<u>Kammer 801/2</u>				
DHD-Benzin	t	1211,59	1691,9	35 436,400

IV. Kammerbericht

D H D - Anlage:

- Kammer 801/2: bis 10.1. störunglos. Am 10.1. ^{Minilagerung} Kinnprüfung
abgestellt. Hy-Gas-Schieber defekt.
- " 804: am 7.1. abgestellt. Transformatorren-Übun.

Großapparatur

- Kammer 801: Störunglos unter unveränderten Bedingungen.
- " 803: Unverändert. (Ofen I ausgebaut, Ofen II
gefüllt in der Kammer)
- " 804: Ausgebaut.
- " 805: Am 6.1. angefahren, auf 19,5 MV hochgeheist.

Syntheseölvversuche

- Kammer 803: Anfahrbereit.
- " 805: Am 3.1. angefahren und mit N_2 -Durchgang hoch-
geheist. Am 9.1. auf Wasserstoff umgestellt.
- " 806: beim Umbau in eine Sumpfkammer.

V. Personalbewegung

Betrieb: Zugänge 4 davon 1 Jugendliche von Op übergeben
1 Frau und 1 Jungwerker neu eingestellt
1 von KWK zurück

Abgänge 5

Schlosserei: Zugänge 3 davon 1 Elektr. von Op übernommen
1 " " Montage Probe zurück
1 Schlosser von RAB

Abgänge 6 davon 5 Schlosser zur Wehrmacht
1 Schlosser v. RAB wegen Krankheit ausgeschieden

Personalstand am 9.1.1943

	Gesamt ohne zur Wehrmacht Einges.	beschäftigt		von den in La beschäf- tigten sind:				Einge- setzt
		aus- wärts	in La	eigene Gefolgschaftsangehörige	Fremde	weibl.	anzl.	
<u>Betrieb:</u>								
Umsitzer	58	1	57	53	4	2	1	3
Angestellte	70	3	67	67	-	15	-	5
Arbeiter	843	-	843	825	8	139	229	169 1)
Zusammen	971	4	967	955	12	156	230	117 1)
			100%	-98,6%	-1,2%	-16,1%	-23,0%	-10,9%
<u>Schlosserei:</u>								
Dipl.-Ing.	15	1	14	14	-	-	-	-
Angestellte	69	13	49	49	-	4	1	1
Handwerker	342	43	299	250	49	-	21	69
Hilfsarbndr.	34	-	34	27	7	-	23	-
Hilfsarbeiter	45	-	45	45	-	20	21	5
Zusammen	498	57	441	389	54	24	56	71
			100%	-87,7%	-12,7%	-5,4%	-15,0%	-13,0%
Insgesamt	1469	61²⁾	1408²⁾	1340	68²⁾	180	286²⁾	188
			100%	-95,3%	-4,8%	-12,0%	-21,0%	-11,8%

1) davon 1 in RAB
2) bezogen auf eigene Gefolgschaftsangehörige + Eingesetzte

3) erweiterte beschäftigte Gefolgschaftsmitglieder

	Chem.	Ing.	Angestellte		Handw.	zusammen
			Betrieb	Schlöss.		
Pölitz	-	-	-	3	2	5
Wesseling	-	-	-	-	3	3
Kleehammer	-	-	-	8	11	19
Brück	-	-	-	-	7	7
Keydebreck	-	-	-	-	11	11
Pölitz-Weinhardt	1	1	3	1	3	9
Frosch	-	-	-	-	6	6
Langelshain	-	-	-	1	-	1
zusammen	1	1	3	13	43	61

4) davon Kranke und Urlaubler

	Kranke		Urlauber	
	Betrieb	Schlöss.	Betrieb	Schlöss.
<u>Akademiker</u>				
Chemiker	3	-	-	-
Ingenieure	-	-	-	1
<u>Angestellte</u>				
Techniker	-	1	-	-
Kaufleute	-	-	-	-
Meister u. H'mstr.	1	-	-	-
Laboranten	-	-	-	-
Handwerker u. H'Handw.	-	30	-	10
Hilfsarbeiter	-	4	-	2
Betriebsarbeiter				
männlich	43	-	43	-
weiblich	12	-	14	-
zusammen:	61	35	57	13
		96 = 6,0%		70 = 5,0%

5) Fremde Gefolgschaftsangehörige

	Chemiker	Handwerker	Hilfshandwerker	Arbeiter	susammen
von verschied. Werken	4	-	-	-	4
Kleinhammer	-	-	-	8	8
RAG Stuttgart	-	26	-	-	26
Dien & Allain, Paris	-	8	7	-	15
Rohrleitungsbau Unna	-	15	-	-	15
susammen	4	49	7	8	68

6) Ausländische Gefolgschaftsangehörige

	Betrieb		Schlosserei		zusammen	
	M	F	M	F	M	F
1. Belgier	32	1	1	-	33	1
2. Bulgaren	-	-	1	-	1	-
3. Franzosen	68	8	26	-	94	8
4. Holländer	4	-	3	-	7	-
5. Italiener	14	-	7	-	21	-
6. Jugoslawen	2	-	-	-	2	-
7. Kroaten	32	-	1	-	33	-
8. Polen	3	1	-	-	3	1
9. Rumänen	2	-	-	-	2	-
10. Schweizer	-	1	-	-	-	1
11. Slowaken	28	-	3	-	31	-
12. Spanier	-	-	1	-	1	-
13. Ukrainer	2	-	2	-	4	-
14. Weißrussen	2	-	9	-	11	-
Ostarbeiter	-	30	5	7	5	37
susammen:	189	41	59	7	248	48
	230		66		296	

VI. Sonstiges

Am 8.1.1943 geriet durch Platzen einer Plattscheibe in Ia 622 auslaufendes Mittelöl in Brand. Der Brand wurde von der Feuerwehr gelöscht. Besonderer Schaden wurde nicht angerichtet.

Misc. Process Data

U. S. S. B. S.

Team 46

LU III - 22

LU III - 22

Kunststoff - Schema

1. ...

2. ...

3. ...

4. ...

5. ...

6. ...

7. ...

8. ...

9. ...

10. ...

11. ...

12. ...

13. ...

14. ...

15. ...

16. ...

17. ...

18. ...

19. ...

20. ...

21. ...

22. ...

23. ...

24. ...

25. ...

26. ...

27. ...

28. ...

29. ...

30. ...

31. ...

32. ...

33. ...

34. ...

35. ...

36. ...

37. ...

38. ...

39. ...

40. ...

41. ...

42. ...

43. ...

44. ...

45. ...

46. ...

47. ...

48. ...

49. ...

50. ...

Betreff:

Klasse

Abtig.

Nr.

Bericht de S Herrn **Dr. Schöllig**

vom **1. August** 19 **42**

Anzahl der angefertigten Exemplare

Verteiler: **2x2/38, 22, 177, 2x70, 2x62**

Gesehen vom Abteilungsleiter: **gez. Dr. Breuers (Brs.)**

Gesehen von der Direktion:

Zirkuliert in
folgenden
Abteilungen:

Empfänger	Eingang	Ausgang	Unterschrift
Herrn Dr. Bräunlich	/		
" Dr. Buh	26. 11. 42	9. 12. 42	<i>[Signature]</i>
" Dr. Mispacke	30. 4.		✓ h

Aufzubewahren im Archiv der **Hauptbibliothek**

Eingegangen beim Archivar: **13. 8. 42**

Laufende Nr. des Archivs: **531**

[Handwritten notes on the right margin: "Herr", "g.H.", "B.", "Fr.", "Vn"]

Kraskeler I

24. April 1944

W.

Zurück an
Literaturbüro (1944)

sulfat, durch Ausfällen
Chromverbindungen (die
der neutralen oder schw
Säure pro Liter) der Sal
sie gegeb. auf ihre höc
Die Ausfällung geschieh
Menge Arsensäure, von A
Schlamm. Enthält jedoch
werden soll, bereits ars
der Fe-, Al- und Cr-ver
der arsenigen Säure und
führt durch Oxydieren d
wie H_2O_2 , Ozon, Alkali
oder Persäuren, wie Per
letztere werden durch E
Herstellung des Ammoniu
Sättigungsbades oder de

1.8.1942
K-Abt. Dr. Schö/R.

Darstellung von Butadien aus 1.3-Butylenglykol bzw. Allylcarbinol durch Dehydratation am Graphit-Phosphat-Kontakt unter Zusatz indifferenten Gase und Wasserstoff.

Bis zum Beginn der vorliegenden Untersuchungen vor etwa einem Jahre war die Frage ungeklärt, wie sich die Umsetzung des 1.3-Butylenglykols am Graphit-Phosphat-Kontakt gestaltet, wenn man durch den Kontaktofen zusätzlich inerte Gase leitet, d.h. wenn einerseits die Strömungsgeschwindigkeit erhöht, andererseits die Verweilzeit vermindert wird. Da sich viele Reaktionen bei Anwendung von Verdünnungsmitteln und Zusatzgasen auf ihren Ablauf beeinflussen lassen, war zu vermuten, daß auch bei der Butadienherstellung durch Zusatzgas ein Einfluß auf den Reaktionsablauf ausgeübt wird.

Von den zur Verfügung stehenden indifferenten Gasen wurden zunächst Stickstoff und Kohlensäure angewendet. Dann wurden Butadien und Propylen selbst als Zusatzgas über den Kontakt geleitet und die Butadienausbeute bestimmt. Auch Wasserdampf kam zur Anwendung. Schließlich wurden Kohlenoxyd und Wasserstoff als noch reaktionsfähige Gase zusätzlich durch den Kontaktraum geleitet und auf ihren Einfluß bei der Dehydratation des Butylenglykols geprüft.

I. Allgemeines zur Butadienherstellung.

Zur Herstellung des Butadiens leitet man das Gemisch der Dämpfe aus gleichen Teilen 1.3-Butylenglykol und Wasser bzw. Allylcarbinol und Wasser bei 270° über einen Phosphat-Kontakt, dessen Träger Graphit ist. Der Kontakt besteht aus freier Phosphorsäure und einem Gemisch an Natriumphosphaten, hauptsächlich Pyrophosphat, Trimetaphosphat und Maddrellschem Salz (NaPO_3):

Zum allgemeinen Verständnis der Versuche sei ihre Ausführung im Laboratorium kurz beschrieben. Man läßt das wässrige 50 %ige Butylenglykol aus der Bürette in den Verdampfer tropfen und leitet das Wasserdampf-Glykol-Gemisch durch einen Kontaktofen, die sogenannte Versuchstasche, die mit 2,5 Liter Kontakt beschickt ist. Die Temperatur beträgt 270°. Die Reaktionsprodukte werden im Wasserkühler auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich die gasförmigen Produkte vom Reaktionswasser und weiteren flüssigen Nebenprodukten (Öle) trennen. Das Rohgas passiert dann eine mit 50 %iger Kalilauge gefüllte Waschflasche und zur Trocknung und weiteren Reinigung einen Ätzkaliturm. Das so gewonnene Rohbutadien läßt sich in der mit Methanol-Kohlensäure gekühlten Vorlage quantitativ kondensieren. Bei Anwendung von Zusatzgas wurde dieses über eine Gasuhr gemessen, im Verdampfer mit dem Butylenglykol bzw. Allylcarbinol auf deren Verdampfungstemperatur gebracht und mit dem Dampf durch den Kontaktofen geleitet. Bei diesen Versuchen ist es notwendig, infolge des bei -70 bis -75° (Temp. des Kondensiergefäßes) noch beträchtlichen Dampfdruckes des Butadiens, den im Strom des Zusatzgases mitgeführten Butadienanteil experimentell zu bestimmen. Dies gelingt durch Absorption an mit Methanol-Kohlensäure gekühlte Aktivkohle.

b.w!

Die Belastung war während der gesamten Versuchsdauer 24 g Butylenglykol und 24 g Wasser pro Stunde je Liter Kontakt.

Um den Zusammenhang zwischen der Butadienbildung und den Nebenreaktionen zu finden, war es notwendig geworden, die verschiedenen Nebenprodukte analytisch so weit als möglich zu erfassen. Dies ist nach einigen Abänderungen der bisher im Laboratorium ausgeführten analytischen Methoden praktisch gelungen.

Neben dem Butadien als Hauptprodukt treten bei der Dehydratation von 1.3-Butylenglykol vor allem Allylcarbinol, Butyraldehyd und Methyläthylketon, als niedrig siedende Öle auf. Außerdem entsteht ein hochsiedendes Öl. Dieses Öl (Sdp. 150-250°) wird gemäß seiner bisherigen Verwendung als Heizöl bezeichnet. Durch die alkalische Waschung und Trocknung entsteht durch Kondensation von Aldehyd das Laugeöl.

Von den gasförmigen Nebenprodukten sind das Propylen und α - bzw. β -Butylen zu nennen. Diese werden gleichzeitig mit dem Butadien in der Tiefkühlvorlage gewonnen. Weitere Restgase können im Laboratoriumsversuch nicht nachgewiesen werden.

Als einziger fester Körper tritt bei der Butadienherstellung das Harz auf dem Kontakt auf. Das Harz stellt eine kohlenstoffreiche Verbindung dar, die durch Kondensation der öligen Nebenprodukte entstanden sein wird.

II. Bestimmung des Butadiens und der Nebenprodukte.

Das Butadien läßt sich in seiner Hauptmenge als Rohbutadien in der tiefgekühlten Vorlage gewinnen. Der Reinheitsgrad wird durch Anlagerung an Maleinsäureanhydrid oder durch Überführung in Tetrabromid festgestellt. Das Rohbutadien würde bei Anwendung von Zusatzgas außerdem durch Destillation auf Rückstand geprüft. Der in der Aktivkohle absorbierte Anteil des Butadiens kann nicht durch Gewichts Differenz bestimmt werden, da diese auch durch Propylen verursacht wird. Man ist gezwungen, das absorbierte Butadien wieder zu isolieren. Dies gelingt am besten dadurch, daß man die Kohle mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das so erhaltene Butadien wird wie oben auf Qualität geprüft. Ein kleinerer Teil des Butadiens entgeht auf diese Weise der Bestimmung, da das Butadien auf der A-Kohle teilweise polymerisiert. Der im Rohöl und Wasser gelöste Anteil des Butadiens wird durch einfaches Erhitzen ausgegast und bestimmt. Trotz der umständlichen Gewinnung und Bestimmung des Butadiens, läßt sich dieses von allen Produkten am genauesten bestimmen. Die in den späteren Tabellen angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf in Substanz ausgewogenes Butadien unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades, d.h. die Ausbeuten stellen Reinbutadien (100%iges Butadien) dar.

Der Propylen- und Butylengehalt ergibt sich aus der Qualität des Rohbutadiens sowie des Butadiens der A-Kohle. Bei der Ausbeuteberechnung wurde dieses Gasgemisch als Propylen eingesetzt, da Butylen nur in sehr geringen Mengen vorliegt.

Von den nebenher gebildeten Ölen sind vor allem Butyraldehyd bzw. Methyläthylketon und Allylcarbinol genau zu bestimmen und von dem hochsiedenden Heizöl abzutrennen. Zu diesem Zweck wurde folgendermaßen verfahren: Das anfallende Rohöl wird zusammen mit dem Rohwasser durch azeotrope Destillation aufgearbeitet. Man erhält nacheinander die azeotropen Siedepunkte Butyraldehyd-Wasser (64°) und Allylcarbinol-Wasser (92°). Gleichzeitig destillieren Methyläthylketon und weitere Substanzen mit diesem Siedebereich (z.B. Crotonaldehyd) über. Sobald der Siedepunkt von 92° überschritten ist, läßt man aus

Die Belastung war während der gesamten Versuchsdauer 24 g Butylenglykol und 24 g Wasser pro Stunde je Liter Kontakt.

Um den Zusammenhang zwischen der Butadienbildung und den Nebenreaktionen zu finden, war es notwendig geworden, die verschiedenen Nebenprodukte analytisch so weit als möglich zu erfassen. Dies ist nach einigen Abänderungen der bisher im Laboratorium ausgeführten analytischen Methoden praktisch gelungen.

Neben dem Butadien als Hauptprodukt treten bei der Dehydratation von 1.3-Butylenglykol vor allem Allylcarbinol, Butyraldehyd und Methyläthylketon, als niedrig siedende Öle auf. Außerdem entsteht ein hochsiedendes Öl. Dieses Öl (Sdp. 150-250°) wird gemäß seiner bisherigen Verwendung als Heizöl bezeichnet. Durch die alkalische Waschung und Trocknung entsteht durch Kondensation von Aldehyd das Laugeöl.

Von den gasförmigen Nebenprodukten sind das Propylen und α - bzw. β -Butylen zu nennen. Diese werden gleichzeitig mit dem Butadien in der Tiefkühlvorlage gewonnen. Weitere Reinstgase können im Laboratoriumsversuch nicht nachgewiesen werden.

Als einziger fester Körper tritt bei der Butadienherstellung das Harz auf dem Kontakt auf. Das Harz stellt eine kohlenstoffreiche Verbindung dar, die durch Kondensation der öligen Nebenprodukte entstanden sein wird.

II. Bestimmung des Butadiens und der Nebenprodukte.

Das Butadien läßt sich in seiner Hauptmenge als Rohbutadien in der tiefgekühlten Vorlage gewinnen. Der Reinheitsgrad wird durch Anlagerung an Maleinsäureanhydrid oder durch Überführung in Tetrabromid festgestellt. Das Rohbutadien würde bei Anwendung von Zusatzgas außerdem durch Destillation auf Rückstand geprüft. Der in der Aktivkohle absorbierte Anteil des Butadiens kann nicht durch Gewichts-differenz bestimmt werden, da diese auch durch Propylen verursacht wird. Man ist gezwungen, das absorbierte Butadien wieder zu isolieren. Dies gelingt am besten dadurch, daß man die Kohle mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das so erhaltene Butadien wird wie oben auf Qualität geprüft. Ein kleinerer Teil des Butadiens entgeht auf diese Weise der Bestimmung, da das Butadien auf der A-Kohle teilweise polymerisiert. Der im Rohöl und Wasser gelöste Anteil des Butadiens wird durch einfaches Erhitzen ausgegast und bestimmt. Trotz der unständlichen Gewinnung und Bestimmung des Butadiens, läßt sich dieses von allen Produkten am genauesten bestimmen. Die in den späteren Tabellen angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf in Substanz ausgewogenes Butadien unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades, d.h. die Ausbeuten stellen Reinbutadien (100%iges Butadien) dar.

Der Propylen- und Butylengehalt ergibt sich aus der Qualität des Rohbutadiens sowie des Butadiens der A-Kohle. Bei der Ausbeuteberechnung wurde dieses Gasgemisch als Propylen eingesetzt, da Butylen nur in sehr geringen Mengen vorliegt.

Von den nebenher gebildeten Ölen sind vor allem Butyraldehyd bzw. Methyläthylketon und Allylcarbinol genau zu bestimmen und von dem hochsiedenden Heizöl abzutrennen. Zu diesem Zweck wurde folgendermaßen verfahren: Das anfallende Rohöl wird zusammen mit dem Rohwasser durch azeotrope Destillation aufgearbeitet. Man erhält nacheinander die azeotropen Siedepunkte Butyraldehyd-Wasser (64°) und Allylcarbinol-Wasser (92°). Gleichzeitig destillieren Methyläthylketon und weitere Substanzen mit diesem Siedebereich (z.B. Crotonaldehyd) über. Sobald der Siedepunkt von 92° überschritten ist, läßt man aus

Die Belastung war während der gesamten Versuchsdauer 24 g Butylenglykol und 24 g Wasser pro Stunde je Liter Kontakt.

Um den Zusammenhang zwischen der Butadienbildung und den Nebenreaktionen zu finden, war es notwendig geworden, die verschiedenen Nebenprodukte analytisch so weit als möglich zu erfassen. Dies ist nach einigen Abänderungen der bisher im Laboratorium ausgeführten analytischen Methoden praktisch gelungen.

Neben dem Butadien als Hauptprodukt treten bei der Dehydratation von 1.3-Butylenglykol vor allem Allylcarbinol, Butyraldehyd und Methyläthylketon, als niedrig siedende Öle auf. Außerdem entsteht ein hochsiedendes Öl. Dieses Öl (Sdp. 150-250°) wird gemäß seiner bisherigen Verwendung als Heizöl bezeichnet. Durch die alkalische Waschung und Trocknung entsteht durch Kondensation von Aldehyd das Laugeöl.

Von den gasförmigen Nebenprodukten sind das Propylen und α - bzw. β -Butylen zu nennen. Diese werden gleichzeitig mit dem Butadien in der Tiefkühlvorlage gewonnen. Weitere Restgase können im Laboratoriumsversuch nicht nachgewiesen werden.

Als einziger fester Körper tritt bei der Butadienherstellung das Harz auf dem Kontakt auf. Das Harz stellt eine kohlenstoffreiche Verbindung dar, die durch Kondensation der öligen Nebenprodukte entstanden sein wird.

II. Bestimmung des Butadiens und der Nebenprodukte.

Das Butadien läßt sich in seiner Hauptmenge als Rohbutadien in der tiefgekühlten Vorlage gewinnen. Der Reinheitsgrad wird durch Anlage an Maleinsäureanhydrid oder durch Überführung in Tetrabromid festgestellt. Das Rohbutadien würde bei Anwendung von Zusatzgas außerdem durch Destillation auf Rückstand geprüft. Der in der Aktivkohle absorbierte Anteil des Butadiens kann nicht durch Gewichtsdifferenz bestimmt werden, da diese auch durch Propylen verursacht wird. Man ist gezwungen, das absorbierte Butadien wieder zu isolieren. Dies gelingt am besten dadurch, daß man die Kohle mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das so erhaltene Butadien wird wie oben auf Qualität geprüft. Ein kleinerer Teil des Butadiens entgeht auf diese Weise der Bestimmung, da das Butadien auf der A-Kohle teilweise polymerisiert. Der im Rohöl und Wasser gelöste Anteil des Butadiens wird durch einfaches Erhitzen ausgegast und bestimmt. Trotz der umständlichen Gewinnung und Bestimmung des Butadiens, läßt sich dieses von allen Produkten am genauesten bestimmen. Die in den späteren Tabellen angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf in Substanz ausgewogenes Butadien unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades, d.h. die Ausbeuten stellen Reinbutadien (100%iges Butadien) dar.

Der Propylen- und Butylengehalt ergibt sich aus der Qualität des Rohbutadiens sowie des Butadiens der A-Kohle. Bei der Ausbeuteberechnung wurde dieses Gasgemisch als Propylen eingesetzt, da Butylen nur in sehr geringen Mengen vorliegt.

Von den nebenher gebildeten Ölen sind vor allem Butyraldehyd bzw. Methyläthylketon und Allylcarbinol genau zu bestimmen und von dem hochsiedenden Heizöl abzutrennen. Zu diesem Zweck wurde folgendermaßen verfahren: Das anfallende Rohöl wird zusammen mit dem Rohwasser durch azeotrope Destillation aufgearbeitet. Man erhält nacheinander die azeotropen Siedepunkte Butyraldehyd-Wasser (64°) und Allylcarbinol-Wasser (92°). Gleichzeitig destillieren Methyläthylketon und weitere Substanzen mit diesem Siedebereich (z.B. Crotonaldehyd) über. Sobald der Siedepunkt von 92° überschritten ist, läßt man aus

III.

Die angegas/wend dien stin stof

Gründen der Sicherheit noch 50 cc Wasser überdestillieren, jedoch soll der Siedepunkt 95° nicht überschritten werden, da die hochsiedenden Öle der Wasserdampfdestillation unterliegen, und sowohl Aldehyd als auch ungesättigten Alkohol vortäuschen. Das Destillat, ein Öl-Gemisch, wird mit Methanol bis zur klaren Lösung versetzt und Aldehyd bzw. Keton durch Titration mit Hydroxylaminchlorhydrat, Allylkarbinol durch Bestimmung der Bromzahl ermittelt. Da Butyraldehyd das Hauptprodukt unter den Aldehyden und Ketonen ist, wird bei der Bilanz der Hydroxylaminwert auf Butyraldehyd bezogen. Von den durch Bromzahl ermittelten ungesättigten Verbindungen ist das Hauptprodukt Allylkarbinol. Aus diesem Grunde wird analog die Bromzahl auf Allylkarbinol umgerechnet.

Das Heizöl läßt sich, falls größere Mengen davon anfallen, als Rückstand der Azeotropdestillation ermitteln. Bei dem meist geringen Anfall muß man jedoch das Rohöl außerhalb der Bilanzzeit sammeln und anschließend fraktionieren. Es wurde beobachtet, daß das Rohöl vom Anfang bis zum Ende eines Versuches, also innerhalb vier Wochen, stets die gleiche Zusammensetzung hat, sodaß bei dieser Art der Bestimmung keine Fehler entstehen.

Durch die alkalische Waschung des Rohbutadiens wird vor allem tonsionmäßig mitgeführter Aldehyd zu hochsiedendem Öl kondensiert, welches Laugeöl genannt wird. Es kann ohne weiteres von der Lauge abgetrennt werden. Es wurde darauf verzichtet, das durch Trocknung des Rohbutadiens mit Ätzkali gebildete Öl zu bestimmen. Probeweise wurde wiederholt festgestellt, daß während des Umsatzes von 480 g 1,3-Butylenglykol etwa 2 - 3 g Wasser und organische Substanz im Ätzkaliturm verbleiben.

Wenn Allylkarbinol und Butyraldehyd aus dem Rohwasser abdestilliert sind, enthält dieses als Abwasser noch geringe Mengen organische Substanz, deren Natur nicht ganz aufgeklärt ist. Mit Sicherheit ist festgestellt, daß etwa die Hälfte Allylkarbinol darstellt. Bei schlecht wirksamen Kontakten findet sich auch 1,3-Butylenglykol im Abwasser. Die organische Substanz im Abwasser wird durch Permanganatoxydation ermittelt und derart errechnet, wie wenn nur 1,3-Butylenglykol vorliegen würde.

Als letztes Nebenprodukt wäre das Harz auf dem Kontakt zu ermitteln. Es kann jedoch weder durch Extraktion noch durch Gewichtsunterschied des Kontaktes vor und nach dem Versuch ermittelt werden, da das Harz einerseits in organischen Lösungsmitteln teilweise unlöslich ist und andererseits der Kontakt während der Belastung hydratisiert. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen im Betrieb kann jedoch als Maß für die Verharzung die physikalische Beschaffenheit des Kontaktes herangezogen werden. Rein qualitativ betrachtet, lassen sich verharzt und verklebt aussehende Altkontakte nur schwer aus dem Kontaktofen ausbauen und umgekehrt kann man aus dem Grad der Schwierigkeit des Ausbaues auf die Verharzung schließen. Als ein weiteres Kriterium für den Altkontakt dient die Bestimmung des Hydratisierungsgrades. Hierüber sind unter nähere Angaben gemacht.

III. Versuche mit 1,3-Butylenglykol.

Die bei den ersten Versuchen zugesetzte Gasmenge betrug für die oben angegebene Belastung (24 g 1,3-Butylenglykol/Liter Kontakt) 20 Liter Gas/Liter Kontakt/Stunde. Später kamen 10 Liter und weniger zur Anwendung. Die Butadienausbeute stellt Reinbutadien (100 %iges Butadien) dar. Die Nebenprodukte sind nur bei denjenigen Versuchen mitbestimmt, wo nach Ausarbeitung der Analysemethoden die tägliche Kohlenstoffbilanz möglich geworden war. Die verschiedenen Nebenprodukte

sind hierbei auf Grund ihres Molekulargewichtes bzw. ihres Kohlenstoffgehaltes in die ihnen entsprechenden Mengen 1,3-Butylenglykol umgerechnet und in Prozenten aufgetragen.

Um mit den durch Inertgas und Wasserstoff erreichten Ausbeuten vergleichen zu können, ist es notwendig, die Ausbeute an Butadien von normal durchgeführten Versuchen voranzustellen. Bei den zahlreichen Versuchen wurde wiederholt beobachtet, daß sich die auf gleiche Weise hergestellten Kontakte in der Versuchstasche hinsichtlich ihrer Wirksamkeit nicht ganz gleichmäßig verhalten. Wenn diese anfangs über dem Durchschnitt liegt, ist sie später unter dem Durchschnitt und umgekehrt. Die Ursache ist wahrscheinlich in einer geringen Schwankung der analytischen Zusammensetzung zu suchen. Jedoch liegt die Ausbeute, über vier Wochen gesehen, bei allen Versuchen praktisch gleich.

1. Ausbeute an Butadien ohne Zusatzgas.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	Durchschnitt
1. Woche:	85,8 %	83,9 %	86,0 %	83,4 %	83,8 %	84,3 %
2. " :	83,8 %	82,2 %	83,6 %	82,3 %	82,7 %	83,0 %
3. " :	78,2 %	79,6 %	79,2 %	78,6 %	79,0 %	78,9 %
4. " :	74,0 %	74,8 %	75,0 %	76,8 %	76,4 %	75,3 %
1.-4. Woche:	80,7 %	80,1 %	80,9 %	80,3 %	80,5 %	80,5 %

2. Ausbeute an Butadien unter Zusatz von Stickstoff, Kohlensäure, Butadien, Propylen und Wasserdampf.

Art u. Menge d. Zusatzgases	20 Liter Stickstoff	20 Liter CO ₂	20 Liter Butadien	10 Liter Propylen	40 cc Wasser Liter Wasserdampf/270°		
Versuch Nr.	6	7	8	9	10	11	
1. Woche:	76,8 %	76,6 %	70,0 %	73,0 %	83,6 %	81,5 %	80,0 %
2. Woche:	67,1 %	67,1 %	-	67,0 %	80,3 %	72,0 %	72,0 %

3. Ausbeute an Butadien unter Zusatz von Kohlenoxyd oder Wasserstoff

Art u. Menge des Zusatzgases	1/2 Liter CO	20 Liter Wasserstoff		10 Liter Wasserstoff		ohne Wasser		
Versuch Nr.:	13	14	15	16	17	18	19	Durchschnitt
1. Woche:	87,6%	89,2%	89,0%	89,4%	87,5%	84,6%	87,8%	84,8%
2. " :	85,6%	90,0%	87,9%	89,3%	89,9%	86,6%	87,2%	85,7%
3. " :	82,4%	x)	85,4%	86,7%	84,3%	85,6%	83,8%	78,0%
4. " :	76,7%		x)	84,4%	82,2%	82,6%	80,4%	75,0%
1.-4. Woche:	83,1%	-	-	87,4%	85,9%	84,9%	84,8%	80,0%

x) technische Störung.

Aus der 1. Versuchsübersicht geht die Ausbeute normaler Versuche während vier Wochen zu 80,5 % Butadien (100 %ig) hervor. Aus der Tabelle 2 ersieht man, daß die Ausbeute an Butadien stark abfällt, wenn man inerte Gase wie Stickstoff, Kohlensäure, Butadien, Propylen oder Wasserdampf zusätzlich durch den Kontaktofen hindurchschickt. Dagegen geht aus der Tabelle 3 hervor, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff die Butadienbildung günstig beeinflussen. Mit Kohlenoxyd ist die Ausbeute nicht so hoch wie mit Wasserstoff. Gleichzeitig geht hervor, daß die angewandte Menge des Wasserstoffs auf die Bildung des Butadiens einen Einfluß ausübt. Bei Anwendung von 20 Liter Wasserstoff fallen besonders die hohen Werte der 1. und 2. Woche der Belastung auf.

Die beschriebenen Versuche wurden mit Betriebsproben durchgeführt, die aus verschiedenen Chargen herrührten und außerdem eine verschiedene Lagerzeit aufwiesen. Aus diesen Gründen mußten die Untersuchungen mit ein- und derselben Kontaktcharge wiederholt werden. Da es zudem inzwischen möglich geworden war, die Nebenprodukte einigermaßen genau zu bestimmen, sind diese bei den folgenden Versuchen berücksichtigt. Zum Vergleich mit dem Unterschied der Einwirkung von Inertgas und Wasserstoff, ist auch der Versuch mit Stickstoff unter Beachtung der Nebenprodukte gleichzeitig wiederholt. Die nachstehenden Versuche unterscheiden sich also nur in Qualität und Quantität des zusätzlich durch den Kontaktofen (Versuchstasche) geleiteten Gases.

4. Butadienausbeute und Nebenprodukte ohne Gaszusatz
(Vergleichskontakt)

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Laugeöl	Org. Subst. i. Abwass.	Kohlenst. bilanz
1. Woche:	83,8%	4,8%	4,0%	3,6%	1,3%	1,8%	0,0%	99,3%
2. "	81,7%	4,9%	2,5%	4,8%	1,3%	1,6%	0,1%	96,9%
3. "	78,9%	5,0%	3,4%	4,3%	1,8%	1,6%	0,1%	95,1%
4. "	78,2%	4,8%	4,1%	3,6%	2,1%	1,4%	0,1%	94,3%
1.-4."	<u>80,6%</u>	4,9%	3,5%	4,1%	1,6%	1,6%	0,1%	96,4%

5. Butadienausbeute und Nebenprodukte bei Zusatz von Wasserstoff (Vgl.-Kont.)

a. 2,4 Liter H₂/Liter Kontakt/24 g Butol/Stunde.

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Laugeöl	Org. Subst. i. Abwass.	Kohlenst. bilanz
1. Woche:	85,7%	3,7%	1,6%	6,6%	0,8%	2,5%	0,0%	100,9%
2. "	84,2%	4,4%	2,0%	4,0%	1,2%	2,5%	0,0%	98,3%
3. "	80,2%	5,6%	4,1%	5,8%	1,8%	2,5%	0,1%	100,1%
4. "	77,6%	6,0%	4,8%	6,6%	2,6%	2,5%	0,1%	100,2%
1.-4."	<u>81,9%</u>	4,9%	3,1%	5,7%	1,6%	2,5%	0,1%	99,9%

b. 10 Liter H₂/Liter Kontakt/24 g Butol/Stunde.

1. Woche:	86,8%	4,7%	2,0%	2,8%	0,8%	2,5%	0,0%	99,6%
2. "	87,8%	4,7%	1,9%	1,9%	1,2%	2,5%	0,1%	100,1%
3. "	85,1%	5,2%	3,3%	2,9%	1,9%	2,5%	0,1%	101,0%
4. "	83,8%	5,2%	4,4%	2,5%	2,1%	2,8%	0,1%	100,9%
1.-4."	<u>85,9%</u>	4,9%	2,9%	2,5%	1,5%	2,6%	0,1%	100,4%

b.w!

c. 20 Liter H₂/Liter Kontakt/24 g Butol/Stunde.

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Lauge	Org. Subst. 1. Abwasser	Kohlenbilanz
1. Woche:	89,0%	3,4%	2,0%	2,8%	0,6%	3,5%	0,0%	101,3
2. " :	88,0%	4,0%	1,6%	2,6%	0,7%	3,5%	0,0%	100,4
3. " :	86,0%	4,3%	2,6%	3,5%	0,9%	3,2%	0,0%	100,5
4. " :	84,1%	5,8%	3,5%	3,0%	1,5%	2,9%	0,0%	100,3
1.-4. " :	<u>86,8%</u>	4,4%	2,4%	3,0%	0,9%	3,3%	0,0%	100,7

d. 40 Liter H₂/Liter Kontakt/24 g Butol/Stunde.

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Lauge	Org. Subst. 1. Abwasser	Kohlenbilanz
1. Woche	84,0%	4,7%	1,6%	2,2%	0,3%	4,1%	2,0%	98,9

6. Butadienausbeute und Nebenprodukte bei Zusatz von 10 Liter Stickstoff (Vgl.-Kont.)

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Lauge	Org. Subst. 1. Abwasser	Kohlenbilanz
1. Woche:	80,1%	4,1%	5,5%	3,5%	1,2%	2,8%	0,0%	97,2
2. " :	81,4%	5,3%	4,4%	3,4%	2,1%	2,7%	0,1%	99,4
3. " :	81,4%	4,5%	4,7%	3,0%	2,9%	2,7%	0,1%	99,7
4. " :	-	-	-	-	-	-	-	-

7. Butadienausbeute und Nebenprodukte ohne Zusatzgas (Betriebskontakt N 416)

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Lauge	Org. Subst. 1. Abwasser	Kohlenbilanz
1. Woche:	83,8%	4,7%	1,9%	2,5%	1,4%	1,4%	0,0%	95,7
2. " :	82,7%	5,0%	2,6%	3,7%	1,8%	1,6%	0,0%	97,1
3. " :	79,0%	5,7%	4,7%	4,7%	3,0%	1,6%	0,1%	93,1
4. " :	76,4%	5,5%	6,4%	5,0%	3,8%	1,3%	0,1%	93,5
1.-4. " :	<u>80,5%</u>	5,2%	3,9%	4,0%	2,5%	1,5%	0,1%	97,1

8. Butadienausbeute unter Zusatz von Wasserstoff (10 l) und Wasserdampf (44 cc H₂O = 110 l Dampf bei 270°)

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylkarb.	Butyr-aldehyd	Heizöl	Lauge	Org. Subst. 1. Abwasser	Kohlenbilanz
1. Woche:	87,1%	3,9%	1,6%	1,6%	0,7%	2,4%	0,0%	98,0
2. " :	87,1%	3,6%	3,2%	2,7%	0,7%	2,4%	0,0%	99,1
3. " :	83,1%	4,2%	4,2%	3,0%	0,7%	2,5%	0,1%	92,5
4. " :	80,4%	4,0%	7,4%	3,6%	1,0%	3,0%	0,1%	99,5
1.-4. " :	<u>84,5%</u>	3,9%	4,1%	2,7%	0,8%	2,6%	0,1%	99,0

Die Tabelle 5. a, b, c u. d lassen klar erkennen, daß bei ein- und denselben Kontakt (Vergleichskontakt) die Ausbeuten an Butadien um so höher liegen, je größer der Wasserstoffstrom ist. Mit 20 Liter Wasserstoff/24 g Butylenglykol/Liter Kontakt/Stunde werden 6,2 % höhere Butadienausbeuten erreicht. Während 2,4 Liter H₂/Stunde am Anfang der Belastung einen sehr deutlichen Effekt zeigen, ist die Ausbeute über vier

nur 1,3 % höher als im Normalfalle. 10 Liter Wasserstoff/Stunde/Liter Kontakt bringen einen Gewinn von 5,3 %. Wenn man die Strömungsgeschwindigkeit durch Zusatz von 40 Liter Wasserstoff/Stunde erhöht, ist die Verweilzeit am Kontakt derart kurz, daß das Butylenglykol zum Teil unverändert im Abwasser wieder erscheint. Auch läßt sich in diesem Falle das durch den Gasstrom mitgeführte Butadien bei der beschriebenen Versuchstechnik nicht mehr quantitativ an Aktivkohle absorbieren. Aus diesem Grunde fällt die Kohlenstoffbilanz, ganz im Gegensatz zu den übrigen Versuchen mit Wasserstoff, zu niedrig aus.

Die Propylenbildung ist bei Anwendung von Wasserstoff zu Beginn der Belastung meist etwas niedriger als ohne Wasserstoff, jedoch über die ganze Bilanzzeit betrachtet, meist gleich.

Die Allylcarbinolbildung geht bei Zusatz von Wasserstoff etwas zurück; sie ist bei 6,2 % höherer Butadienausbeute 1,1 % geringer.

Die Bildung des Butyraldehyds ist nicht verringert, jedoch wird ein großer Teil des Aldehyds infolge seines hohen Partialdruckes durch die Gasströmung in die Lauge übergeführt.

Das Heizöl nimmt mit der Menge des Wasserstoffs wesentlich ab. Dies wird am deutlichsten, wenn man die Wasserstoffversuche untereinander vergleicht. Auch liegen die Heizölwerte des normalen Versuches am Anfang wesentlich höher als im Falle der Anwendung von Wasserstoff. In der ersten Woche der Belastung beträgt die Heizölbildung bei Anwendung von 20 Liter Wasserstoff etwa die Hälfte, bei 40 Liter sogar ein Viertel gegenüber dem Vergleichsversuch. Bei Zusatz von 20 Liter Gas liegt die Bildung des hochsiedenden Öles während der gesamten Versuchszeit fast um die Hälfte unter den Vergleichswerten. Der um 6,2 % höheren Butadienausbeute steht weiterhin die um 0,7 % geringere Heizölbildung gegenüber.

Durch die Abnahme des Allylcarbinols sowie des hochsiedenden Öles und des Propylens ist jedoch keineswegs die höhere Butadienbildung ausgeglichen. Es ist daher anzunehmen, daß weitere nicht erfaßte Produkte abnehmen. Aus der geringeren Verharzung des Kontaktes ergibt sich ein weiterer Anhaltspunkt zur Erklärung der größeren Butadienausbeute. Über die Beschaffenheit der Kontakte ist unten mehr berichtet.

Die Tabelle 6 gibt über die Einwirkung des Stickstoffs als Zusatzgas Aufschluß. Die Ausbeute an Butadien ist während drei Wochen etwa genau so hoch wie ohne Zusatzgas. Anfänglich liegt die Ausbeute um 2,7 % unter dem Normalwert. Dafür werden 1,5 % mehr Allylcarbinol gebildet. Hier fällt vor allem die höhere Bildung an hochsiedendem Öl gegenüber dem Normalversuch und erst recht gegenüber dem Wasserstoffversuch auf. Wenn die doppelte Menge Stickstoff (20 Liter N₂/Stunde/Liter Kontakt) über den Kontakt geleitet wird, erhält man eine wesentlich schlechtere Ausbeute an Butadien, wie dies bei Versuch 6 und 7 der Tabelle 2 der Fall war. Die Anwendung von Stickstoff bietet für die Butadienherstellung keinerlei Vorteile.

Aus dem Versuch der Tabelle 8 geht hervor, daß bei Anwendung von Wasserstoff die Butadienausbeute höher liegt als im Normalfalle. Gleichzeitig liegt mit diesem Versuch eine Bestätigung vor, daß zusätzlicher Wasserdampf die Ausbeute mindert. Propylen- und Heizölbildung liegen deutlich unter den Vergleichswerten.

Die Ergebnisse der mit dem Betriebsmuster H 416 ausgeführten Untersuchung stimmen mit denen des Vergleichskontaktes praktisch überein.

b.w!

c. 20 Liter H₂/Liter Kontakt/24 g Butol/Stunde.

Versuchs- dauer	Buta- dien	Propy- len	Allyl- carb.	Butyr- aldehyd	Heiz- öl	Lauge- öl	Org.Subst. i.Abwasser	Kohlenst. bilanz
1. Woche:	89,0%	3,4%	2,0%	2,8%	0,6%	3,5%	0,0%	101,3%
2. " :	88,0%	4,0%	1,6%	2,6%	0,7%	3,5%	0,0%	100,4%
3. " :	86,0%	4,5%	2,6%	3,5%	0,9%	3,2%	0,0%	100,5%
4. " :	84,1%	5,8%	3,5%	3,0%	1,5%	2,9%	0,0%	100,8%
1.-4. " :	86,8%	4,4%	2,4%	3,0%	0,9%	3,3%	0,0%	100,7%

d. 40 liter H₂/Liter Kontakt/24 g Butol/Stunde.

Versuchs- dauer	Buta- dien	Propy- len	Allyl- carb.	Butyr- aldehyd	Heiz- öl	Lauge- öl	Org.Subst. i.Abwasser	Kohlenst. bilanz
1. Woche	84,0%	4,7%	1,6%	2,2%	0,3%	4,1%	2,0%	98,9%

6. Butadienausbeute und Nebenprodukte bei Zusatz von
10 Liter Stickstoff (Vgl.-Kont.)

Versuchs- dauer	Buta- dien	Propy- len	Allyl- carb.	Butyr- aldehyd	Heiz- öl	Lauge- öl	Org.Subst. i.Abwasser	Kohlenst. bilanz
1. Woche:	80,1%	4,1%	5,5%	3,5%	1,2%	2,3%	0,0%	97,2%
2. " :	81,4%	5,3%	4,4%	3,4%	2,1%	2,7%	0,1%	99,4%
3. " :	81,4%	4,5%	4,7%	3,0%	2,9%	2,7%	0,1%	99,3%
4. " :	-	-	-	-	-	-	-	-

7. Butadienausbeute und Nebenprodukte ohne Zusatzgas
(Betriebskontakt H 416)

Versuchs- dauer	Buta- dien	Propy- len	Allyl- carb.	Butyr- aldehyd	Heiz- öl	Lauge- öl	Org.Subst. i.Abwasser	Kohlenst. bilanz
1. Woche:	83,8%	4,7%	1,9%	2,5%	1,4%	1,4%	0,0%	95,7%
2. " :	82,7%	5,0%	2,6%	3,7%	1,8%	1,6%	0,0%	97,4%
3. " :	79,0%	5,7%	4,7%	4,7%	3,0%	1,6%	0,1%	98,8%
4. " :	76,4%	5,5%	6,4%	5,0%	3,8%	1,3%	0,1%	98,5%
1.-4. " :	80,5%	5,2%	3,9%	4,0%	2,5%	1,5%	0,1%	97,6%

8. Butadienausbeute unter Zusatz von Wasserstoff (10 l)
und Wasserdampf (44 cc H₂O = 110 l Dampf bei 270°)

Versuchs- dauer	Buta- dien	Propy- len	Allyl- carb.	Butyr- aldehyd	Heiz- öl	Lauge- öl	Org.Subst. i.Abwasser	Kohlenst. bilanz
1. Woche:	87,1%	3,9%	1,5%	1,6%	0,7%	2,4%	0,0%	98,0%
2. " :	87,1%	3,6%	3,2%	2,7%	0,7%	2,4%	0,0%	99,3%
3. " :	85,1%	4,2%	4,2%	3,0%	0,7%	2,5%	0,1%	98,5%
4. " :	80,4%	4,0%	7,4%	3,6%	1,0%	3,0%	0,1%	99,5%
1.-4. " :	84,5%	3,9%	4,1%	2,7%	0,8%	2,6%	0,1%	99,0%

Die Tabelle 5. a, b, c u. d lassen klar erkennen, daß bei ein- und denselben Kontakt (Vergleichskontakt) die Ausbeuten an Butadien um so höher liegen, je größer der Wasserstoffstrom ist. Mit 20 Liter Wasserstoff/24 g Butylenglykol/Liter Kontakt/Stunde werden 6,2% höhere Butadienausbeuten erreicht. Während 2,4 Liter H₂/Stunde am Anfang der Belastung einen sehr deutlichen Effekt zeigen, ist die Ausbeute über vier Wochen

nur 1,3 % höher als im Normalfalle. 10 Liter Wasserstoff/Stunde/Liter Kontakt bringen einen Gewinn von 5,3 %. Wenn man die Strömungsgeschwindigkeit durch Zusatz von 40 Liter Wasserstoff/Stunde erhöht, ist die Verweilzeit am Kontakt derart kurz, daß das Butylenglykol zum Teil unverändert im Abwasser wieder erscheint. Auch läßt sich in diesem Falle das durch den Gasstrom mitgeführte Butadien bei der beschriebenen Versuchstechnik nicht mehr quantitativ an Aktivkohle absorbieren. Aus diesem Grunde fällt die Kohlenstoffbilanz, ganz im Gegensatz zu den übrigen Versuchen mit Wasserstoff, zu niedrig aus.

Die Propylenbildung ist bei Anwendung von Wasserstoff zu Beginn der Belastung meist etwas niedriger als ohne Wasserstoff, jedoch über die ganze Bilanzzeit betrachtet, meist gleich.

Die Allylcarbinolbildung geht bei Zusatz von Wasserstoff etwas zurück; sie ist bei 6,2 % höherer Butadienausbeute 1,1 % geringer.

Die Bildung des Butyraldehyds ist nicht verringert, jedoch wird ein großer Teil des Aldehyds infolge seines hohen Partialdruckes durch die Gasströmung in die Lauge übergeführt.

Das Heizöl nimmt mit der Menge des Wasserstoffs wesentlich ab. Dies wird am deutlichsten, wenn man die Wasserstoffversuche untereinander vergleicht. Auch liegen die Heizölwerte des normalen Versuches am Anfang wesentlich höher als im Falle der Anwendung von Wasserstoff. In der ersten Woche der Belastung beträgt die Heizölbildung bei Anwendung von 20 Liter Wasserstoff etwa die Hälfte, bei 40 Liter sogar ein Viertel gegenüber dem Vergleichsversuch. Bei Zusatz von 20 Liter Gas liegt die Bildung des hochsiedenden Öles während der gesamten Versuchszeit fast um die Hälfte unter den Vergleichswerten. Der um 6,2 % höheren Butadienausbeute steht weiterhin die um 0,7 % geringere Heizölbildung gegenüber.

Durch die Abnahme des Allylcarbinols sowie des hochsiedenden Öles und des Propylens ist jedoch keineswegs die höhere Butadienbildung ausgeglichen. Es ist daher anzunehmen, daß weitere nicht erfaßte Produkte abnehmen. Aus der geringeren Verharzung des Kontaktes ergibt sich ein weiterer Anhaltspunkt zur Erklärung der größeren Butadienausbeute. Über die Beschaffenheit der Kontakte ist unten mehr berichtet.

Die Tabelle 6 gibt über die Einwirkung des Stickstoffs als Zusatzgas Aufschluß. Die Ausbeute an Butadien ist während drei Wochen etwa genau so hoch wie ohne Zusatzgas. Anfänglich liegt die Ausbeute um 2,7 % unter dem Normalwert. Dafür werden 1,5 % mehr Allylcarbinol gebildet. Hier fällt vor allem die höhere Bildung an hochsiedendem Öl gegenüber dem Normalversuch und erst recht gegenüber dem Wasserstoffversuch auf. Wenn die doppelte Menge Stickstoff (20 Liter N₂/Stunde/Liter Kontakt) über den Kontakt geleitet wird, erhält man eine wesentlich schlechtere Ausbeute an Butadien, wie dies bei Versuch 6 und 7 der Tabelle 2 der Fall war. Die Anwendung von Stickstoff bietet für die Butadienherstellung keinerlei Vorteile.

Aus dem Versuch der Tabelle 8 geht hervor, daß bei Anwendung von Wasserstoff die Butadienausbeute höher liegt als im Normalfalle. Gleichzeitig liegt mit diesem Versuch eine Bestätigung vor, daß zusätzlicher Wasserdampf die Ausbeute mindert. Propylen- und Heizölbildung liegen deutlich unter den Vergleichswerten.

Die Ergebnisse der mit dem Betriebsmuster H 416 ausgeführten Untersuchung stimmen mit denen des Vergleichskontaktes praktisch überein.

Als abschließendes Ergebnis der Untersuchungen über die Wasserabspaltung aus 1,3-Butylenglykol am Graphit-Phosphat-Kontakt in Gegenwart von Wasserstoff kann gesagt werden, daß in der Versuchstasche eine um 6,2 % höhere Ausbeute an Butadien erreicht wird. Es steht mit Sicherheit fest, daß etwa 1 % weniger Allylcarbinol entsteht und die Bildung der hochsiedenden Nebenprodukte auf etwa die Hälfte zurückgeht. Die gleichzeitige Abnahme der Propylenbildung geht aus den Butylenglykolversuchen nicht genügend klar hervor. Die Entscheidung bringen die Versuche mit Allylcarbinol.

IV. Versuche mit Allylcarbinol.

a) Verwendung von gereinigtem Allylcarbinol.

Nachdem feststand, daß bei 1,3-Butylenglykol in Gegenwart von Wasserstoff eine höhere Ausbeute an Butadien erzielt wird, war es naheliegend, die gleichen Untersuchungen mit Allylcarbinol durchzuführen, um damit vielleicht einen Hinweis auf die Art und Weise der Wasserstoffeinwirkung zu bekommen. Hier war es zwecks Erfassung der Nebenprodukte notwendig, ein sehr reines Allylcarbinol zu verwenden. Das technische Allylcarbinol enthält neben 9 - 12 % Butyraldehyd weitere Substanzen, deren Natur bis jetzt nicht geklärt ist. Aus diesen Gründen wurde ein durch azeotrope Destillation gereinigtes Allylcarbinol verwendet, welches maximal 0,2 - 0,5 % Aldehyd, berechnet als Butyraldehyd, enthielt. Der Gehalt an Allylcarbinol wurde durch Ermittlung der Doppelbindung (Bromzahl) sowie der Hydroxylgruppen (OH-Zahl) bestimmt und betrug 94 - 96 %.

Bei den folgenden Versuchen verwendete Kontakt war der-selbe Vergleichskontakt, wie er zu den Untersuchungen mit 1,3-Butylenglykol eingesetzt war. Die Belastung war 1 Liter Allylcarbinol/Liter Kontakt/Stunde. Die durchgeleitete Wassermenge betrug 10 Liter H₂/Liter Kontakt/Stunde. Bei der Bilanz war von vornherein vorhandene Butyraldehyd abgesetzt.

1. Allylcarbinol ohne Wasserstoff (Vergleichskontakt).

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylcarb.	Butyraldehyd	Heizöl	Laugeöl	Allylc. + Butad.	Kohlenst. bilanz
1. Woche	65,1 %	10,4 %	9,3 %	2,1 %	0,7 %	0,6 %	74,4 %	88,2 %
2. Woche	68,9 %	10,4 %	5,3 %	3,5 %	0,9 %	0,6 %	74,3 %	89,8 %
3. Woche	70,9 %	10,4 %	9,3 %	3,8 %	1,1 %	0,6 %	80,1 %	96,1 %
4. Woche	72,2 %	10,2 %	12,2 %	4,2 %	1,3 %	0,7 %	84,4 %	101,1 %
1.-4. W.	69,3 %	10,3 %	9,0 %	3,4 %	1,0 %		78,3 %	93,7 %

2. Allylcarbinol mit Wasserstoff (10 Liter H₂/Liter Kontakt/Stunde; Vergleichskontakt).

Vers. dauer	Butadien	Propylen	Allylcarb.	Butyraldehyd	Heizöl	Laugeöl	Allylc. + Butad.	Kohlenst. bilanz
1. Woche	74,6 %	7,8 %	10,0 %	1,7 %	0,3 %	0,9 %	84,6 %	95,3 %
2. Woche	78,5 %	7,8 %	10,4 %	2,6 %	0,4 %	0,9 %	88,9 %	100,6 %
3. Woche	75,0 %	7,7 %	14,4 %	2,1 %	0,5 %	0,9 %	89,4 %	100,6 %
4. Woche	64,9 %	7,1 %	26,7 %	1,7 %	0,5 %	0,9 %	91,6 %	101,8 %
1.-4. W.	73,3 %	7,6 %	15,4 %	2,0 %	0,4 %	0,9 %	88,6 %	99,6 %

Das vorstehende Versuchspaar ist mit seinen Nebenprodukten für die Wirkung des Wasserstoffs wesentlich aufschlußreicher als die Untersuchungen des Butylenglykolumsatzes. Ohne Berücksichtigung des wiedergewonnenen Allylcarbinols liegt die Butadienbildung (Umsatz) bei Anwendung von Wasserstoff in den beiden ersten Wochen der Belastung um rund 10 %, in vier Wochen um 4 % höher. Zu größeren Unterschieden gelangt man jedoch, so bald das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial mitgerechnet wird. Dadurch ergibt sich die tatsächliche Ausbeute. In der ersten Woche liegt die Ausbeute um 10 %, in der zweiten um etwa 15 % und in der dritten Woche um 9 % höher, wenn Wasserstoff als Zusatzgas gefahren wird. Über vier Wochen ist die Ausbeutedifferenz 10,3 %. Die höhere Butadienbildung geht auf Kosten einer geringeren Propylenbildung (2,7 %) sowie eines verringerten Butyraldehyd- (1,1 %) und Heizöl-anfalls (0,6 %). Diese Ergebnisse stehen im Einklang zu den Beobachtungen mit 1,3-Butylenglykol. Mit der Verminderung der Nebenprodukte ist jedoch die höhere Butadienbildung keineswegs ausgeglichen. Die kann nur durch nichterfaßte Nebenprodukte ganz ausgeglichen werden. Dafür spricht, analog zu den Ergebnissen mit 1,3-Butylenglykol, die höhere Kohlenstoffbilanz in all den Fällen, wo Wasserstoff zugesetzt wurde. Aus dem Betrieb ist bekannt, daß Kontaktöfen, die mit Allylcarbinol belastet werden, besonders verharzt sind und daher schwer aus dem Ofen auszubauen sind. Die gleiche Erscheinung tritt auch im Taschenversuch auf. Jedoch lassen sich die mit Wasserstoff behandelten Kontakte der Taschenversuche sehr gut ausbauen. Die Harzbildung muß auch hier analog zur Butolbelastung vermindert sein, wodurch die höhere Butadienbildung weiter ausgeglichen wird.

b) Versuche mit technischem Allylcarbinol

Um festzustellen, ob der Wasserstoff den gleichen Effekt bei dem im Betrieb anfallenden Allylcarbinol bringt, wurde ein Versuch mit technischem Allylcarbinol angestellt, das gemäß Ketogruppentitration 9 - 12 % Aldehyd enthielt, der als Butyraldehyd in Rechnung gesetzt wurde. Aus der Tabelle geht hervor, welcher Umsatz und welche Ausbeuten unter den gleichen Versuchsbedingungen der erstgenannten Untersuchungen erreicht werden.

1. Technisches Allylcarbinol (9 - 12 % Butyraldehyd, 84 % Allylcarbinol ohne Wasserstoff).

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylcarb.	Butyrald. zurückgew.	Heizöl	Lauge	Butadien + Allylcarb.
1. Woche	50,7 %	8,2 %	16,4 %	58 %	sehr viel	1,3 %	67,1 %
2. Woche	50,0 %	7,4 %	21,0 %	76 %	viel	1,3 %	71,0 %
3. Woche	42,3 %	5,9 %	35,7 %	66 %		1,3 %	78,0 %

2. Technisches Allylcarbinol mit 10 Liter Wasserstoff/Liter Kontakt/St.

Versuchsdauer	Butadien	Propylen	Allylcarb.	Butyrald. zurückgew.	Heizöl	Lauge	Butadien + Allylcarb.
1. Woche	61,8 %	6,2 %	15,5 %	64 %	sehr viel	2,6 %	77,3 %
2. "	63,0 %	5,9 %	22,5 %	70 %	viel	2,6 %	85,7 %

Mit und ohne Einbeziehung des nicht umgesetzten Allylcarbinols ist die Ausbeute an Butadien beim technischen Produkt unter Zusatz von Wasserstoff wiederum erhöht und zwar rund 10 - 14 %. Das technische Produkt setzt sich jedoch schlechter um als das reine Produkt, vorausgesetzt,

b.w!

daß die durch Bromzahl ermittelte Substanz tatsächlich Allylcarbinol ist. Der Einfluß des Wasserstoffs ist demnach mit Sicherheit zu beobachten. Der Butadiengewinn ist mit 10 - 14 % genau so hoch wie bei dem gereinigten Allylcarbinol. Von dem von vornherein zugeführten Aldehyd werden nur 60 - 75 % wiedergefunden. Dafür entsteht außerordentlich viel hochsiedendes Öl. Eine exakte Bilanz der Produkte ist nicht mehr möglich. Der Versuch beweist, daß der Wasserstoff die Kondensation des Aldehyds zu Heizöl nicht verhindern kann.

c) Weitere Untersuchungen mit Allylcarbinol verschiedener Qualität.

Bei den zahlreichen Versuchen, die mit und ohne Anwendung von Wasserstoff, aber ohne Berücksichtigung der gebildeten Nebenprodukte mit verschiedenen Proben Allylcarbinol durchgeführt wurden, zeigt sich immer wieder die auf die Butadienbildung günstige Wirkung des zugesetzten Wasserstoffs. Diese Tatsache sei durch weitere Beispiele belegt.

Butadienausbeute

	<u>Versuch 1</u>		Diff.d. Ausbeute	<u>Versuch 2</u>		Diff.d. Ausbeute
	Ohne H ₂	mit H ₂		ohne H ₂	mit H ₂	
1. Woche	62,3 %	70,3 %	8,0 %	65,7 %	73,9 %	8,2 %
2. Woche	59,5 %	74,9 %	15,4 %	71,3 %	78,2 %	6,9 %
3. Woche	57,5 %	70,3 %	13,0 %	62,3 %	73,9 %	11,6 %
4. Woche	53,5 %	63,0 %	9,5 %	56,8 %	67,1 %	10,3 %
1.-4. Woche	58,2 %	69,6 %	<u>11,4 %</u>	64,0 %	73,3 %	<u>9,3 %</u>

Ergebnisse der Versuche

Auf Grund der zur Wasserabspaltung aus Allylcarbinol am Graphit-Phosphat-Kontakt in Gegenwart von strömendem Wasserstoff ist zu ersehen, daß diese Reaktion weit mehr dem Einfluß des Wasserstoffs unterliegt als die Dehydratation des 1.3-Butylenglykols. Die Differenz der Butadienausbeute ist beim Allylcarbinolumsatz etwa doppelt so groß wie beim Umsatz von 1.3-Butylenglykol.

V. Dehydratisierung von 1.3-Butylenglykol bzw. Allylcarbinol unter Verwendung kupferhaltiger Kontakte und Hülser Kokskontakt bei Anwesenheit von Wasserstoff.

Es war zu prüfen, ob die Wirkung des Wasserstoffs eine allgemeine oder nur eine spezielle bei dem als Vergleichskontakt benutzten Betriebsmaster war. Da aus früheren Arbeiten über metallhaltige Kontakte (Dr. O. Dorrer) hervorgeht, daß mit diesen erhöhte Ausbeuten an Butadien erreicht werden können, sollten vor allem diese Kontakte mit Wasserstoff auf ihre Wirksamkeit untersucht werden. Möglicherweise konnte damit ein weiterer Anhaltspunkt für die Wirkungsweise des Wasserstoffs erhalten werden.

Daß der Hülser Spritzkontakt auf Koksbasis mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen wurde, hatte seinen Grund vor allem darin, daß es sich hier um einen vom Schkopauer Phosphat-Kontakt wesentlich verschiedenen Katalysator handelt. Neben der Trägermasse ist die analytische Zusammensetzung eine andere.

Erstmalig interessiert in diesem Zusammenhang das analytische Aussehen des Kontaktes, so daß die Analysen voran zu stellen sind. Sie wurden von Herrn Dr. Haufe ausgeführt.

Bestandteile des Kontaktes	Vergleichskontakt	Hülserkontakt	Kupferkontakt			
			H 276	H 325	H 332	H 463
Salz	41 %	45 %	45 %	38 %	51 %	57 %
Graphit	59 %	55 % Koks	55 %	62 %	49 %	43 %
Bestandteile des Salzes:						
H ₃ PO ₄	10,3 %	10,2 %	6,0 %	12,1 %	8,1 %	7,3 %
Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	22,1 %	31,2 %	10,3 %	15,5 %	28,5 %	37,3 %
(Na PO ₃) ₃	12,0 %	43,6 %	10,8 %	9,5 %	8,7 %	1,9 %
wasserl. Salz	45,7 %	85,1 %	27,8 %	69,1 %	45,3 %	46,5 %
säurel. Salz	54,3 %	12,2 %	72,8 %	30,6 %	54,5 %	53,5 %
Kupfer	0,0 %	0,0 %	2,8 %	5,2 %	2,7 %	1,2 %

Da die Kontakte sowohl mit wie ohne Wasserstoffbehandlung eine verschiedene Wirksamkeit entfalten, sollen ihre Hauptmerkmale und Unterschiede zum Normalkontakt, dem Vergleichskontakt, kurz hervorgehoben werden.

Gemäß vorliegender Analysen besteht der Vergleichskontakt aus ungefähr gleichen Teilen wasser- u. säurelöslichem Salz. Der Hülser Kontakt fällt durch seinen hohen Gehalt an Trimetaphosphat auf. Er enthält sehr wenig säurelösliches Salz, sog. Madrell'sches Salz.

Die Kontakte H 276, H 325 und H 332 enthalten verschiedene Mengen Kupfer. Während der Gehalt an Trimetaphosphat etwa gleich ist, ist der Gehalt an freier Phosphorsäure sowie wasser- und säurelöslichem Salz verschieden. Und so verschieden wie das analytische Bild ist, so verschiedenartig erscheint unter ganz gleichen Bedingungen die Wirksamkeit dieser Kontaktproben. Erfreulicherweise unterliegt jedoch die Dehydratation bei Anwendung dieser Kontakte dem Einfluß des Wasserstoffs ebenso wie bei Verwendung normalen Vergleichskontaktes. Die Probe H 463 enthält das Kupfer nicht als Phosphat wie in den übrigen Fällen, sondern das Kupfer wurde als Azetat auf den Vergleichskontakt nach dem Hülser Verfahren aufgespritzt. Durch diese Nachbehandlung des Vergleichskontaktes wurde das Trimetaphosphat in Pyrophosphat umgewandelt. Dieser Kontakt zeigt in den beiden ersten Wochen der Belastung ohne Wasserstoff eine rund 2 % höhere Ausbeute an Butadien als der Vergleichskontakt. Dementsprechend liegt die Ausbeute mit Wasserstoff ebenfalls sehr gut.

a) Butadienausbeute bei
Umsetzung von 1.3-Butylenglykol

Versuchsdauer	Vergleichskontakt		Hülser Kontakt (Koks)	
	Ohne H ₂	Mit H ₂	Ohne H ₂	Mit H ₂
1. Woche	83,8 %	86,8 %	81,0 %	84,0 %
2. Woche	81,7 %	87,8 %	75,0 %	80,8 %
3. Woche	78,9 %	85,4 %	67,5 %	81,1 %
4. Woche	78,2 %	83,8 %		76,3 %

b. w!

Versuchsdauer	Kupferkontakte							
	H 276		H 325		H 332		H 463	
	Ohne H ₂	Mit H ₂	Ohne H ₂	Mit H ₂	Ohne H ₂	Mit H ₂	Ohne H ₂	Mit H ₂
1. Woche	84,9 %	86,4 %	70,0 %	77,0 %	84,5 %	89,3 %	86,1 %	90,7 %
2. Woche	82,1 %	86,5 %	-	-	81,4 %	86,1 %	83,3 %	87,2 %
3. Woche	75,9 %	86,0 %	-	-	-	-	-	-
4. Woche	72,4 %	84,0 %	-	-	-	-	-	-
5. Woche		82,8 %						
6. Woche		82,0 %						
7. Woche		81,0 %						
8. Woche		80,3 %						
9. Woche		79,8 %						
10. Woche		78,3 %						

b) Butadienausbeute bei Umsetzung von Allylcarbinol

Versuchsdauer	Vergleichskontakt	Kupferkontakte				
		H 325		H 332		
		Ohne H ₂	Mit H ₂	Ohne H ₂	Mit H ₂	
1. Woche	65,1 %	74,6 %	37 %	56,0 %	65,8 %	79,0 %
2. Woche	68,9 %	78,5 %	-	-	67,2 %	84,0 %
3. Woche	70,9 %	75,0 %	-	-	65,6 %	78,6 %
4. Woche	72,2 %	64,9 %	-	-	66,0 %	78,3 %
1.-4. Woche	69,2 %	73,2 %	-	-	66,1 %	80,0 %

Die untersuchten kupferhaltigen Kontakte sind mit Ausnahme H 325 für den Butolumsatz am Anfang der Belastung (2 Wochen) besser geeignet als der Vergleichskontakt. Sie zeigen ohne Anwendung von Wasserstoff in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen an metallhaltigen Kontakten (Dr. O. Dorrer) eine erhöhte Wirksamkeit, die mit der analytischen Zusammensetzung schwankt. Die schlechtere Ausbeute an Butadien mit Hülser Kokskontakt ist durch die Temperatur (270°) bedingt. Bei 250° und 260° haben sich wesentlich günstigere Ergebnisse erzielen lassen, jedoch ist die Wirksamkeit in Gegenwart von Wasserstoff in Analogie zu sämtlichen Versuchen bei 270° geprüft worden. Aus der Gegenüberstellung geht eindeutig hervor, daß die ausbeuteerhöhende Wirkung des Wasserstoffstromes bei jedem Kontakt, sowohl bei Dehydratisierung von 1.3-Butol als auch bei Allylcarbinol vorhanden ist. Für die Umsetzung von Butylenglykol hat sich der Kontakt H 276 als sehr günstig herausgestellt. In der 10. Woche werden noch 78,3 % Butadien erhalten. Zur Umsetzung von Allylcarbinol ergibt die Probe H 332 mit einer Butadienausbeute von 80,0 % während vier Wochen die bisher maximal erreichte Ausbeute.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die höhere Ausbeute an Butadien durch Zusatz von Wasserstoff nicht nur bei Verwendung von Schkopauer Graphit-Phosphat-Kontakt erzielt wird, sondern daß Phosphatkontakte auf Koks-basis und metallhaltige Kontakte dem gleichen Einfluß des Wasserstoffs unterliegen.

VI. Die Beschaffenheit der Kontakte am Versuchsende.

Über die Beschaffenheit der Kontakte am Versuchsende kann mit Sicherheit gesagt werden, daß die mit Wasserstoff behandelten Kontakte sich aus der Versuchstasche leichter ausbauen lassen als die normal belasteten Kontakte. Die Kontaktkörner zerfallen beim Ausstoßen teilweise in Salz und Graphit, während die ohne Wasserstoff belasteten Körner durch Harz deutlich verklebt sind. Beide Kontakte nehmen während der Belastung beträchtlich an Gewicht zu und zwar der mit Zusatzgas belastete meistens mehr als der normal belastete. Diese Erscheinung wurde wiederholt beobachtet und konnte durch Analyse des gebrauchten Kontaktes geklärt werden. Die Gewichts-differenz wird erstens durch Harzbildung und zweitens durch Wasseraufnahme hervorgerufen. Die folgenden Tabellen geben einen Einblick in den Grad der Hydratisierung, wenn die Kontakte einmal mit Wasserstoff und einmal ohne Wasserstoff mit 1,3-Butylenglykol belastet werden:

Vergl. Kontakt	Liter H ₂ / Liter Kōnt.	Zusammensetzung des Salzes				Wasserl. Salz	Zunahme	Wasserl. Teil	Abnahme
		H ₃ PO ₄	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ - Zunahme	(NaPO ₃) ₃				
Vor d. Belastg.	-	9,8 %	22,5 %	-	10,4 %	42,5 %	-	97,5 %	
Nach d. Belastg.	-	8,6	45,2	100 %	3,1	56,9	34 %	43,1 %	2
	10,0 L	9,6	73,1	230	0,0	82,7	95	17,3 %	7
	20,0 L	9,8	69,6	210	1,4	80,8	90	19,3 %	6

Bei Wasserstoffzusatz beobachtet man eine höhere Hydratisierung, die hauptsächlich in der Menge des Pyrophosphates, sowie in der Menge des wasserlöslichen Salzes zum Ausdruck kommt.

Ohne Zusatzgas ist die Bildung an Pyrophosphat während vierwöchiger Belastung etwa 100 % der ursprünglich vorhandenen Menge. Die Zunahme des gesamten wasserlöslichen Salzes ist dabei 34 %, wobei der säurelösliche Teil um 25 % seiner ursprünglich vorhandenen Menge abnimmt.

Mit Wasserstoff ist die Zunahme an Pyrophosphat etwa doppelt so groß wie im Normalfalle, die Zunahme an Gesamtmenge wasserlöslichen Salzes etwa das Dreifache der von Anfang an vorhandenen Menge. Das schwer lösliche Maddrellsalz nimmt hierbei dreimal so viel ab als im Normalfalle.

Aus diesen Beobachtungen geht eindeutig hervor, daß die höhere Wirksamkeit des Kontaktes mit der höheren Hydratisierung parallel läuft. Über den Gehalt an Kontaktharz kann damit nichts ausgesagt werden. Nur Ausbau und physikalische Eigenschaften geben Anhaltspunkte, daß die Harzbildung geringer ist. Dafür spricht ferner die höhere Kohlenstoffausbeute in den Fällen wo Wasserstoff zur Anwendung kommt. Vielleicht läßt sich die größere Wirksamkeit und längere Lebensdauer dadurch erklären, daß das Kontaktkorn außen weitgehend von Harz frei bleibt und somit die Reaktionszone nach Hydratation der äußeren Schicht weiter nach dem Inneren des Kontaktkornes wandert.

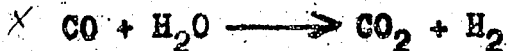
b.w!

Anteil. in %	Abnahme	Gew. Zunahme
97,5 %	-	-
43,1 %	25 %	288 g
17,3 %	70 %	393 g
19,3 %	67 %	-

* VII. Bemerkungen zur Wirkungsweise des Wasserstoffs.

Aus der Gegenüberstellung über den Einfluß der Gase auf die Dehydratation ergibt sich, daß Kohlenoxyd und Wasserstoff den katalytischen Vorgang gleichsinnig beeinflussen. Jedoch ist der Wasserstoff dem Kohlenoxyd überlegen. Da diese beiden Gase als gemeinsame chemische Eigenschaft die Reduktionsfähigkeit besitzen, kann man annehmen, daß die höhere Butadienbildung nicht durch die veränderte Strömung hervorgerufen wird, denn dieser mechanische Einfluß wird von den übrigen Gasen, wie Stickstoff oder Kohlensäure ebenso ausgeübt.

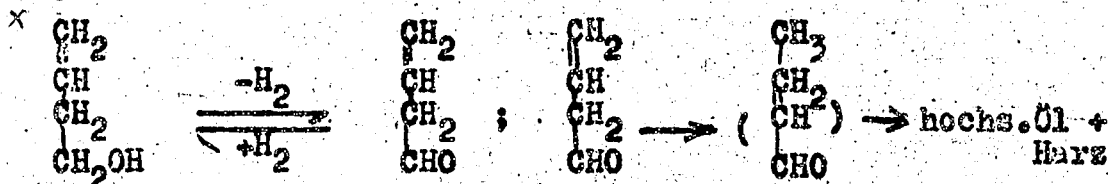
Kohlenoxyd kann nur dann die gleiche Wirkung wie Wasserstoff besitzen, wenn es sich im Kontaktofen mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlensäure umsetzt. Diese Reaktion konnte in der Tat dadurch nachgewiesen werden, daß das Restgas durch Barywasser geleitet und anschließend gasanalytisch geprüft wurde. In mehrfach wiederholten Versuchen ließ sich bestätigen, daß sich Kohlenoxyd zu einem geringen Teil nach der Gleichung



umsetzt. Damit dürfte geklärt sein, warum Kohlenoxyd die Ausbeute an Butadien merklich erhöht. Eine große Menge Kohlenoxyd wirkt wie eine geringe Menge Wasserstoff wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht.

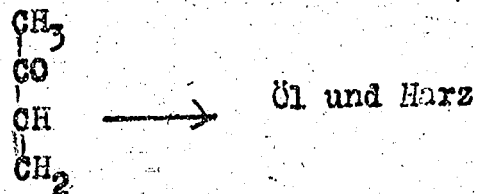
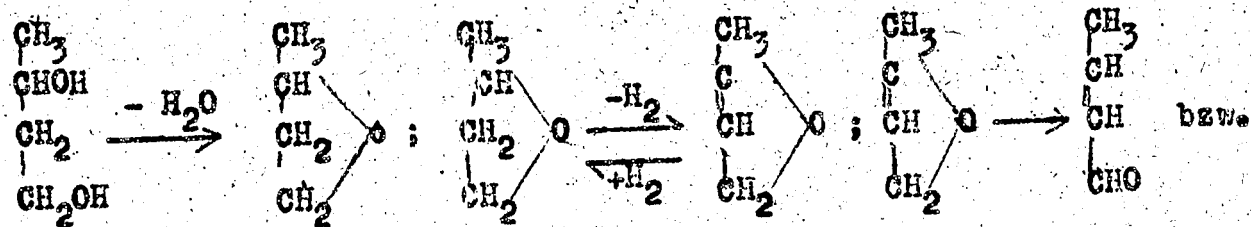
Mit diesem Befund ist die Wirkungsweise des Wasserstoffs noch ungeklärt. Da von den untersuchten Gasen Wasserstoff besondere physikalische Eigenschaften besitzt, kann neben einer chemischen Wirkung ebenso eine physikalische Wirkung vorliegen. So zeichnet sich Wasserstoff durch seine große Wärmeleitfähigkeit, freie Weglänge, Diffusionsgeschwindigkeit usw. aus. Da die vorliegende Katalyse eine temperaturspezifische Angelegenheit ist, könnte man annehmen, daß der Wasserstoff die Temperaturdifferenzen in den Hohlräumen des Kontaktkornes ausgleicht, wodurch die Butadienbildung begünstigt wird. Diese Art der Wirkungsweise wäre nur zu beweisen, wenn man ein Gas zur Verfügung hätte, das ähnliche physikalische Eigenschaften besitzt und vollkommen inert ist, wie z.B. die Edelgase.

Die einzige chemische Reaktion, die der Wasserstoff eingehen kann, ist die Hydrierung oder die Verhinderung einer Dehydrierung. Da der Wasserstoff seinen größten Einfluß bei der Dehydratisierung von Allylcarbinol entfaltet, wobei die hochsiedenden Öle und Harz teilweise verschwinden, liegt die Vermutung nahe, daß der Wasserstoff eine Dehydrierung des Allylcarbinols unterbindet. Daher dürfte folgende Reaktion durch die Anwendung von Wasserstoff beeinflusst werden:



Als primäres Dehydrierungsprodukt würde Vinylacetaldehyd entstehen. Dieser sehr reaktionsfähige Körper lagert sich, wie sich beim Versuch zur Herstellung aus Allylcarbinol und Chromsäure herausgestellt hat, in Crotonaldehyd um und wird ebenso leicht in hochsiedendes Öl und Harz übergehen.

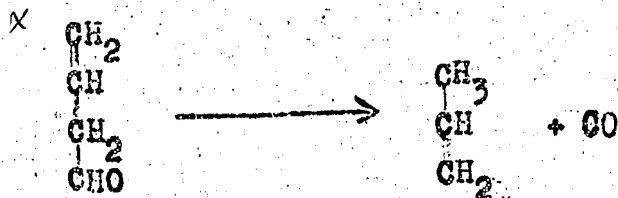
Selbstverständlich können auch andere Dehydratationsprodukte des 1,3-Butylenglykols wie z.B. α -Methyl-trimethylenoxyd, einer Dehydrierung und Hydrierung unterliegen, so daß als Nebenprodukte wiederum ungesättigter Aldehyd oder ungesättigtes Keton entsteht, die beide zu hochsiedendem Öl und Harz kondensieren.



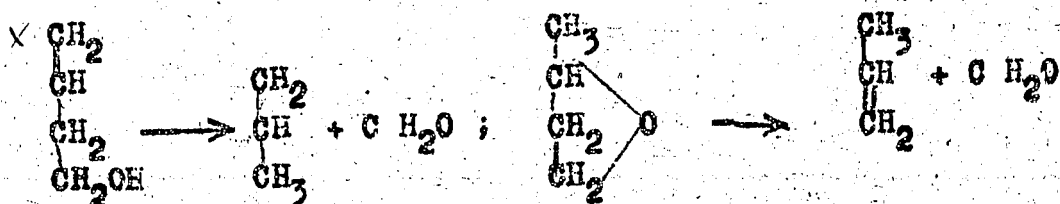
Hiernach würde die Bildung von Crotonaldehyd und Vinylmethylketon und weiter dessen Kondensationsprodukte durch Anwendung von Wasserstoff verhindert werden.

Die Entstehung des als Nebenprodukt auftretenden Butyraldehyds wird durch die Umlagerung des α -Methyl-trimethylenoxyds erklärt. Diese Reaktion kann durch Wasserstoff nicht beeinflusst werden. Übereinstimmend damit wird bei der Dehydratation von 1.3-Butylenglykol mit und ohne Anwendung von Wasserstoff die gleiche Menge Butyraldehyd gefunden, nur mit dem Unterschied, daß der Aldehyd infolge des Gasstromes sich als Laugeöl wiederfindet.

Unerklärt bleibt die Beobachtung, daß bei Dehydratisierung von Allylcarbinol unter Zusatz von Wasserstoff die Bildung des Propylens zurückgeht. Die Propylenbildung kann jedoch durch Wasserstoff nur dann verhindert werden, wenn ungesättigter Aldehyd z.B. Vinylacetaldehyd oder eines seiner Isomeren in Kohlenoxyd und Propylen thermisch zerfällt, nach der Gleichung:



Die Propylenbildung wird in früheren Arbeiten durch den Zerfall von Allylcarbinol oder α -Methyltrimethylenoxyd in Formaldehyd und Propylen erklärt:



b.w!

Für den Zerfall ungesättigter Aldehyde spricht vor allem die Tatsache, daß man unter den Nebenprodukten im Betrieb Kohlenoxyd und Wasserstoff findet, während Formaldehyd weder im Betrieb noch bei der Dehydratisierung von α -Methyl-trimethylenoxyd selbst gefunden wird. (s. Aktennotiz Dr. Eck vom 12.4.1940).

In welcher Phase der Wasserstoff auch eingreifen mag, und so unsicher der Reaktionsablauf noch erscheinen mag, so wahrscheinlich ist jedoch die Verhinderung einer Dehydrierung durch den zugesetzten Wasserstoff. Die Ergebnisse mit kupferhaltigen Kontakten mit schwach hydrierender Wirkung unterstützen jedenfalls diese Anschauung. Es gelingt hier bereits ohne Zusatz von Wasserstoff eine höhere Ausbeute an Butadien zu erzielen als mit dem normalen Betriebskontakt. Dies geht aus früheren Arbeiten über metallhaltige Graphit-Phosphat-Kontakte (Dr. O. Dorrer) hervor und wurde durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt.

X VIII. Zusammenfassung

1. Mit der vorliegenden Arbeit ist eine Versuchstechnik entwickelt, die es gestattet, die bei der Dehydratisierung von 1.3-Butylenglykol oder Allylcarbinol auftretenden Nebenprodukte einigermaßen genau zu bestimmen, so daß für die Laboratoriumsversuche eine Kohlenstoffbilanz möglich ist.
2. Es wurde geprüft wie sich eine zusätzliche Strömung von inerten und hydrierend wirkenden Gasen auf die Butadienausbeute bei der Dehydratisierung von 1.3-Butylenglykol oder Allylcarbinol auswirkt. Nur mit Wasserstoff konnte eine beachtliche Steigerung erzielt werden. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde eine Erhöhung der Butadienausbeute von 6,2 % erzielt. Belastung und Kontaktmenge entsprechen hierbei ungefähr den Bedingungen im Betrieb (Zwei-ofensystem).
3. Durch Untersuchung des Kontaktes am Versuchsende ergibt sich, daß die Verharzung geringer und der Ausbau weniger schwierig ist als im Normalfalle. Das Salz ist etwa doppelt so stark hydratisiert als ohne Anwendung von Wasserstoff. Infolge der verringerten Harzbildung läßt sich der Kontakt möglicherweise im Kontaktofen regenerieren.
4. Zum Reaktionsmechanismus ist zu sagen, daß Anhaltspunkte für die Verhinderung einer Dehydrierung des Allylcarbinols und dessen Isomeren durch die Wasserstoffanwesenheit vorliegen.
5. Die günstige Wirkung des Wasserstoffs in bezug auf die Butadienausbeute tritt nicht nur bei Verwendung des Schkopauer Graphit-Phosphat-Kontaktes ein, sondern auch bei Verwendung von Hülser Spritzkontakt auf Koksbasis.
6. Es kann angenommen werden, daß auch andere Alkohole und Glykole wie z.B. 1.4-Butandiol oder 2-Methyl-1.3-butylenglykol bzw. dessen primären Dehydratisierungsprodukte wie Tetrahydrofuran bei Umsetzung am Phosphatkontakt in Anwesenheit von Wasserstoff mit höherer Ausbeute in Olefin bzw. Dien übergehen als ohne Anwendung von Wasserstoff.

Prof. Dr. J. J. Pöhl

Stickstoffabteilung Oppau
Versuche Dr. Fr. Winkler
Kohlenwasserstoff-Vers. Op 108/339

Oppau, den 18. Juli 1944.

Herrn Dr. Dr. Hella Eumack

A k t e n n o t i z

(Nr. 143)

Versuche zur Gewinnung des Kohlenoxyds aus Carbidofengas mit
Aethanolamin-Cupronitratlauge als Waschflüssigkeit.

Auf Veranlassung der Carbidfabrik Lu, welche das im Carbidofengas enthaltene CO nach unserem Verfahren DRP. 732 693 mittels Aethanolamin-Cupronitratlauge abzutrennen beabsichtigt, führten wir kleintechnische Waschversuche mit einem Gasgemisch von der Zusammensetzung des Carbidofengases bei wechselnden Drucken von 5 bis 18 atü durch. Das Gas war frei von H_2S , CO_2 , AsH_3 , PH_3 und C_2H_2 , welche bei der Kupferlaugewäsche stören. Der Zweck unserer Versuche war, die mit diesem hochprozentigen Kohlenoxydgas erreichbare Wascherleistung festzustellen und die Haltbarkeit der Lauge bei Dauerbeanspruchung zu prüfen.

1. Versuchsapparatur und Arbeitsweise sind in Skizze I schematisch dargestellt. Im Gasometer G wurde ein Gasgemisch folgender Zusammensetzung hergestellt:

CO	ca.	65	Vol.-%
CO ₂	"	3	"
H ₂	"	27	"
N ₂	"	5	"

Das Gasgemisch wurde vom Kompressor K angesaugt und auf den jeweiligen Versuchsdruck verdichtet. Im Wascher W (Länge: 700 cm; Durchmesser: 10 cm), der mit Raschigringen gefüllt war, wurde das Gas im Gegenstrom mittels Aethanolamin-Cupronitratlauge gewaschen, welche im Liter 150 g Kupfer enthält, 130 g davon als Cu(I). Die Lauge wurde durch Pumpe F mit einer Geschwindigkeit von 150 ltr/Std. umgepumpt. Das oben am Wascher austretende „Restgas“ wurde gemessen und ging nach G zurück. Die mit CO gesättigte Lauge wurde unten abgezogen und in das in über 10 m Höhe angebrachte Entgasungsgefäß V gedrückt. Auf dem Wege dorthin wurde die Lauge indirekt mit Heißwasser angewärmt, so dass sie im Entgasungsgefäß mit einer Temperatur von 52-55 °C eintritt. Im Entgasungsgefäß wurde sie bei

einem Vakuum von 420-520 mm Quecksilber (240-340 Torr), das mittels der Elmo-Wasserring-Pumpe E erzeugt wurde, bis auf einen CO-Spiegel von ca. 1-2 R.-Teilen CO je R.-Teil Lauge und einen etwa ebenso großen CO₂-Spiegel entgast. Die entgaste Lauge floss durch den Wasserkühler WK in das Ansauggefäß A, das zugleich als Laugevorratsbehälter diente, wo Luft in solcher Menge eingeblasen wurde, dass der ursprüngliche Cu(II)-Gehalt von ca. 2 g/100 ccm, der durch das gelöste CO eine Reaktion erfährt, wiederhergestellt wurde. Ausserdem wurde laufend etwas Wasser zugesetzt, da bei der Entgasung Wasser mitverdampft. Das bei der Entgasung abgegebene Gasgemisch von CO und CO₂ wurde nach Messung in den CO₂-Wascher G geführt, wo es zur Wiederherstellung des ursprünglichen CO/CO₂-Verhältnisses mit Wasser gewaschen wurde, dem laufend gerade so viel KOH-Lösung zugesetzt wurde, dass die durch Oxydation von CO in der Kupferlauge neugebildete CO₂-Menge entfernt wurde. Von G aus ging das „ Vollgas “ nach F zurück. Der zu CO oxydierte Anteil des CO (1-2 %) wurde durch Zuleiten von Reim-CO in G ersetzt.

2.) Das Ergebnis der Waschversuche ist in den Skizzen 2a und 2b wiedergegeben.

2a zeigt die stündlich waschbaren N ccm (0°/760 Torr) Carbido-fengas in Abhängigkeit vom Wascherdruck bei gleichbleibendem Laugeumlauf (150 l/Std.). Die untere Kurve bezieht sich auf über 99,5 %ige Auswaschung des CO (CO-Gehalt im Restgas = ca. 1 %), die obere auf 90,0 %ige (CO-Gehalt im Restgas = ca. 18 %).

In 2b ist für die Drucke 5, 10 und 18 atü dargestellt, in welchem Maße der CO-Gehalt des Restgases ansteigt, wenn der Wascher bei gleichbleibendem Laugeumlauf mit zunehmenden Gasmengen belastet wird. Der CO-Gehalt im Restgas steigt danach bei Überschreitung einer gewissen Ccm-Zahl ziemlich steil an. Der plötzliche Durchbruch des CO rührt davon her, dass es - ähnlich wie bei der physikalischen Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit - auch bei der chemischen Bindung des CO in Kupferlauge für jeden Druck einen gewissen Sättigungswert gibt, der nicht überschritten werden kann ¹⁾. Mit steigenden Drucken nähert sich dieser Sättigungswert mehr und mehr dem absoluten Grenzwert der Löslichkeit, bei dem auf

1) Die vollständige Reihe der Absorptionsgleichgewichte bis zum theoretischen Grenzwert wurde von uns bereits früher für eine Lauge mit höherem Cu(I)-Gehalt (21,5 g/100 ccm) bestimmt; vergl. Aktennotiz (Nr. 65) vom 5.3.41 Dr. Häuber-Dr. Hagen: Verwendung von Aethanolamin-Cupronitratlauge für die Absorption von Kohlenoxyd.

1 Mol Cu(1) 1 Mol gelöstes CO entfallen.

3.) Die Zusammensetzung der Gaswurde laufend durch Betriebsanalysen überwacht. Der kleine CO-Gehalt im Restgas wurde durch Absorption mit einer Ni(1)-Lösung bestimmt. Über dieses neue Absorptionsmittel wird demnächst berichtet werden.

Zur Kontrolle wurden auch vom Analyt. Labor. Op einige Gasanalysen durchgeführt. Nachstehend ist die Restgasanalyse eines bei 10 atü mit 5 cbm Eingangsgas durchgeführten Waschversuches angegeben:

CO : 0,4 %
H₂ : 81,5 %
CH₄ : 0,3 %
N₂ : 17,8 %

Die Stockanalyse des zugehörigen, CO₂-frei gewaschenen Vollgases hatte folgendes Ergebnis:

CO : 99,40 %
H₂ : 0,15 %
CH₄ : 0,05 %
N₂ : 0,40 %

Die Reinheit des gewonnenen CO könnte durch eine Vorentspannung der gesättigten Kupferlauge auf 0 bis 1 atü vor der eigentlichen Entgasung im Vakuum und Rückführung des bei der Zwischenentspannung abgegebenen, stark H₂ und N₂-haltigen Kohlenoxyds vor den Wascher weiter erhöht werden.

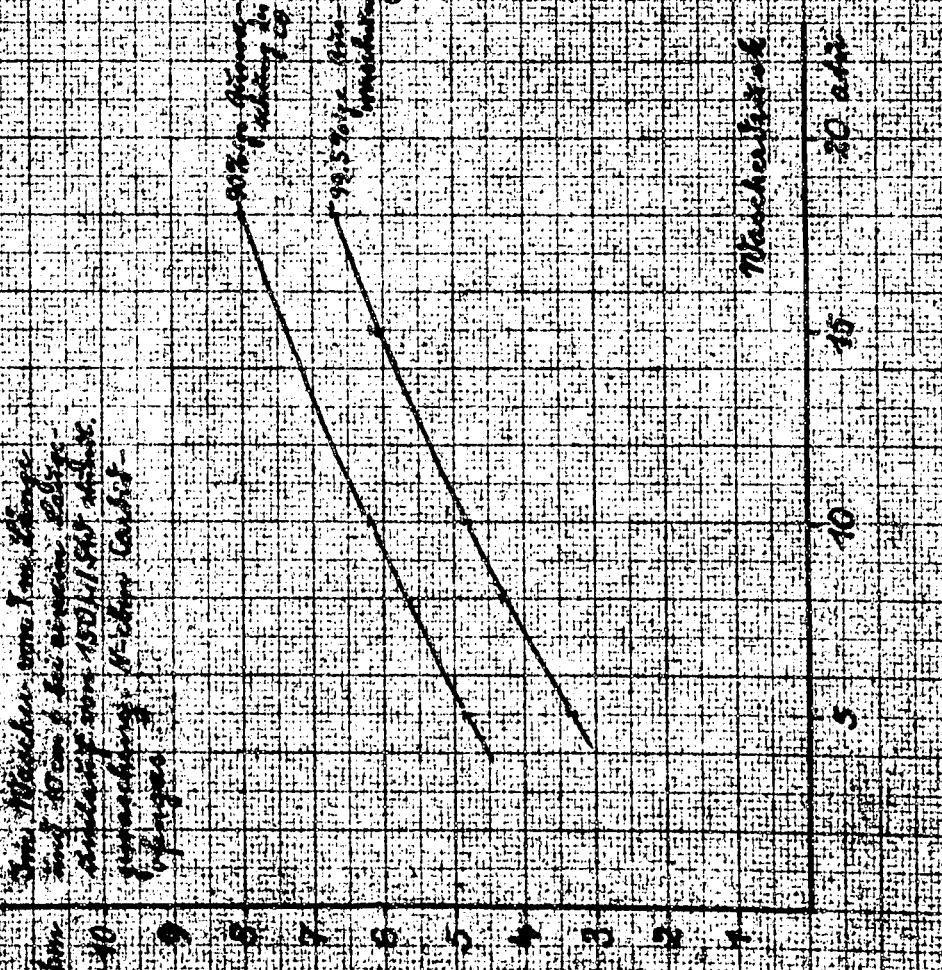
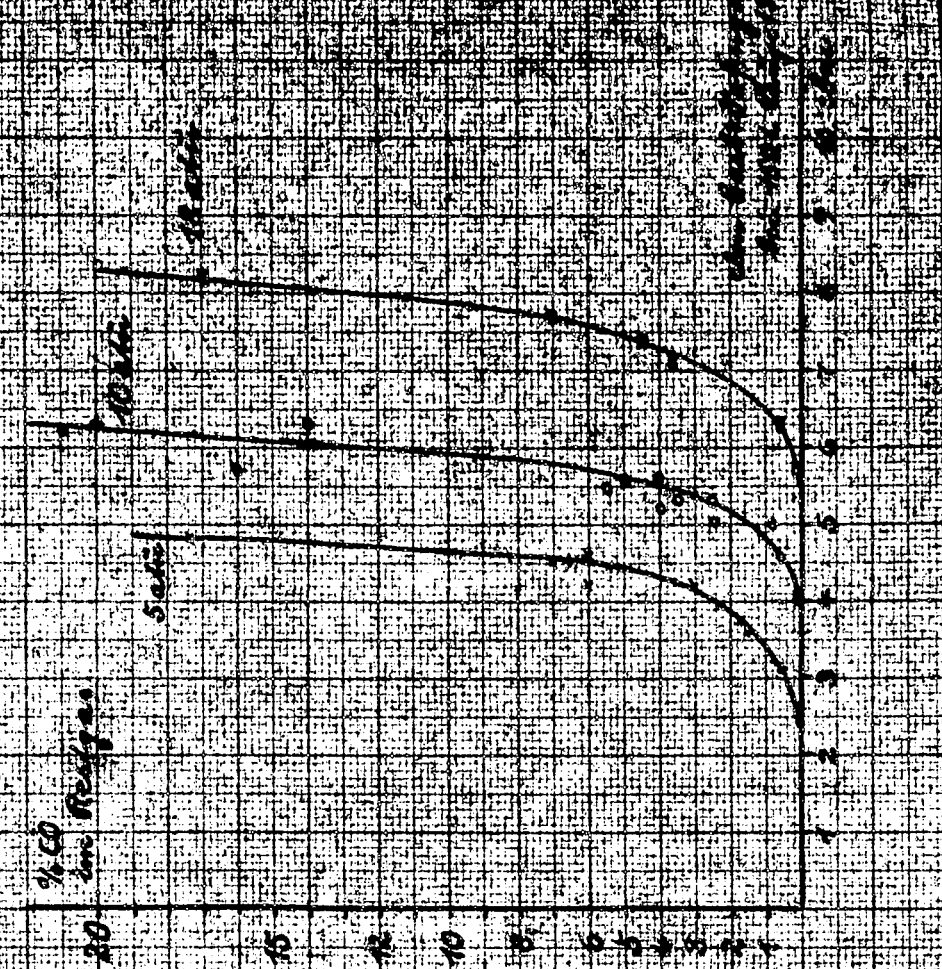
4.) Die gesamte Versuchsdauer betrug 84 Tage mit je 9 Std. Fahrzeit.

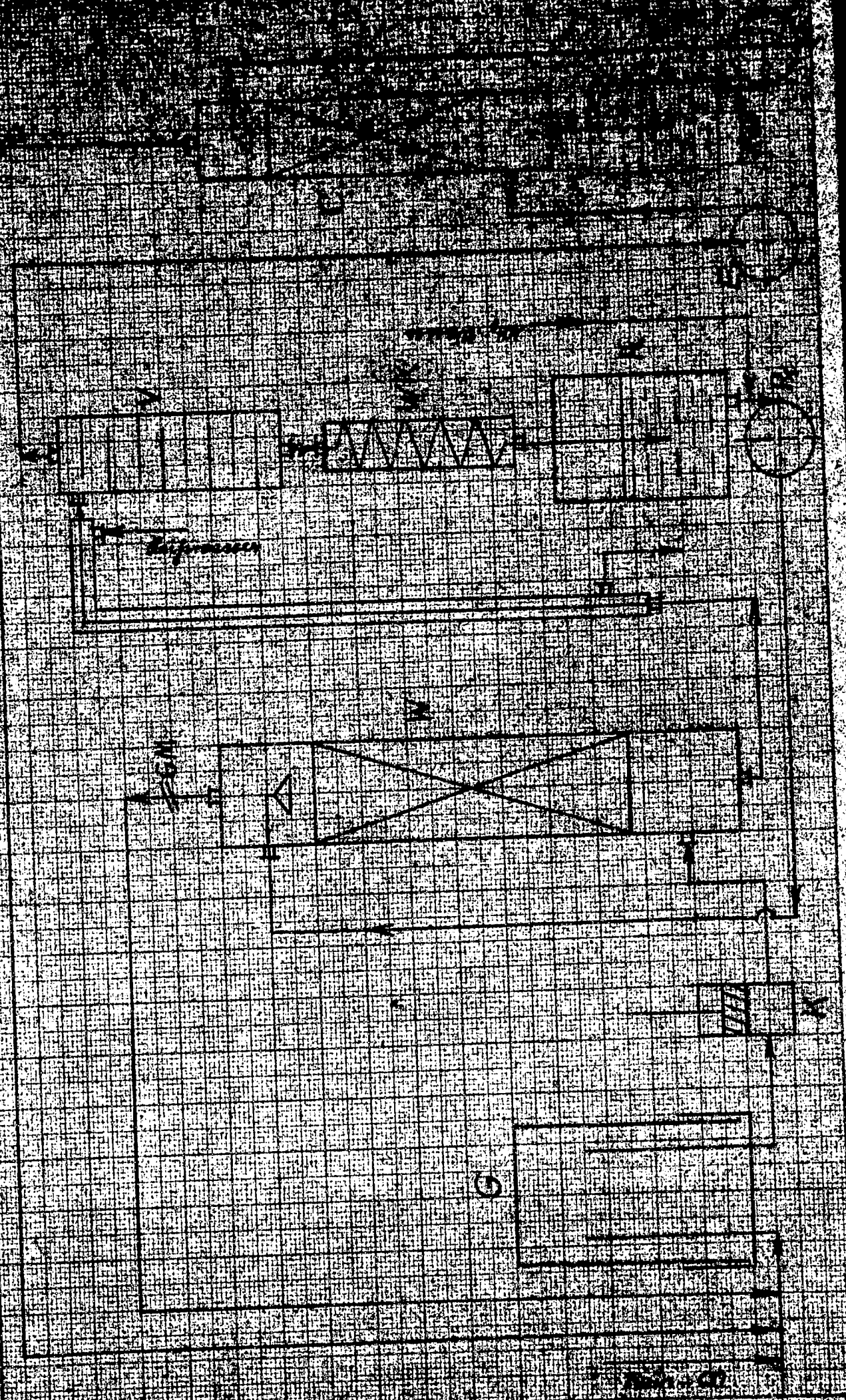
Die Lauge war also 756 Std. in Betrieb. Während dieser Zeit hatte sich der Kupfergehalt, der anfangs ca. 15 g/100 ccm betrug, um ca. 0,7 g/100 ccm verringert. Das Kupfer wurde in Form von gelbem Cupferoxydulhydrat ausgeschieden. Durch Zusatz von etwas NH₃-Wasser ist es wieder in Lösung zu bringen. Durch eine sorgfältigere Behandlung der Lauge, die bei dem hier notwendig gewesenem, häufigen Wechsel der Waschbedingungen nicht immer möglich war, wird aber die Kupferausscheidung ganz zu vermeiden sein.

Reyer

3.6) Bei CO Gehalt im Reaktor in 100%
 von der entsprechenden Gasmenge
 20% im Reaktor
 10% im Reaktor
 5% im Reaktor

Die stündl. nachher bei Carbonylherstellung
 in Reaktor k. l. im Reaktor
 20% im Reaktor
 10% im Reaktor
 5% im Reaktor





O. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 1

Druck-Nr. 147 (1901/27 Jm)

Ethyl Chloride

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis § 68 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbesorgung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

I.G. Farbenindustrie AG
Zwischenprodukten-Gruppe

L u d w i g s h a f e n / R h e i n

Dr.Hn/J/7 2.11.1944

Chloräthyl

Da bei der derzeitigen geringen Erzeugung an Chloräthyl die I.G. die Entscheidung über den Einsatz bei den verschiedenen Bedarfsträgern nicht vornehmen konnte, haben wir uns an das Rohstoffamt des Reichsministers für Rüstung und Kriegsproduktion gewandt. Über die Reichsstelle Chemie erhielten wir den in Lichtkopie beiliegenden Verteilungsplan, den wir Ihnen zu Ihrer Orientierung zusenden. Am 27.10.44 ging ein weiteres Schreiben der Reichsstelle ein, nach dem der Posten Äthyl-Cellulose von 10 auf 15 tons erhöht wurde.

Über diese von der Reichsstelle Chemie im Einvernehmen mit dem Planungsamt getroffene Verteilung haben wir das RLM, Herrn Dr. Bordo, mit gleicher Post in Kenntnis gesetzt.

Ø H. Dir. Dr. Müller-Gunrad, Op

Z-Abt. H. Dr. Dorrer, Sekr. VERMITTLUNGSSTELLE W

H. Dr. Chall, Frose

H. Dr. Krügeloh, Capel

gez. Hansen

70
6. Feb. 44 VIII A

H/He 573 1. 2. 1944 Cy

Aktennotiz.

Chlorleitung für die Chloräthylfabrik Heydebreck.

Gelegentlich meines Besuches in Oppau am 24.1.44 wurde mit Herrn Dr. Jacobi verabredet, daß wir das für die Chloräthylfabrik Heydebreck gebrauchte Chlor -monatlich bis zu 1000 t- lediglich gasförmig als Zwischendruck-Chlor mit 1,5 atü liefern. Dieses Chlor ist getrocknet, auf 15 - 20° heruntergekühlt, enthält jedoch noch 1,0 % Kohlensäure und bis zu 1,5 % Wasserstoff.

Obwohl das ~~Acetylen~~ genau wie das Propylen zur Chlorierung im Kreislauf geführt wird, werden keine Schwierigkeiten darin gesehen, in dem Kreislauf sich anhäufende Verunreinigungen regelmäßig in solcher Weise zu entspannen, daß der Inertgas-Spiegel ein zulässiges Maß nicht überschreitet.

gez. Hamprecht

D.: Herrn Dir. Dr. Müller-Conradt.
D.: Herrn Dr. Ebnksen,
D.: Herrn Dr. Wengler,
D.: Herrn Obering. Waellnitz.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Vermittlungsstelle W

Blatt

Berlin, den

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
a.H.v.Herrn Dr. C h a i l

Prese (Anhalt).

Dr.26/11/7

10.11.1944

Chloräthyl.

In Ergänzung unseres Schreibens vom 9.11.44 teilen wir Ihnen nach Rücksprache mit der Abteilung Verkehrswesen der Reichsstelle "Chemie" mit, dass es nach ihrer Ansicht, da die Situation auf diesem Gebiet ohnehin seit längerem äußerst angespannt ist, unmöglich ist, die für den Abtransport der 45%igen Schwefelsäure erforderlichen Steinzeugwagen ohne Beeinträchtigung anderer wichtiger Erzeugungen zur Verfügung zu stellen. Gummierte Kesselwagen sollen nach Ansicht der Reichsstelle für salzsäurehaltige Schwefelsäure nicht brauchbar sein, ebenso werden verbleite Kesselwagen aus denselben Gründe nicht verwendbar sein. Wie wir Ihnen in unserem vorgängigen Schreiben schon mitteilten, sind die Steinzeugwagen bei den dringenden Transporten von dünner Salpetersäure zum Zwecke der Nake-Erzeugung ein grosser Engpass. Die Bereitstellung einer ausreichenden Anzahl Steinzeugwagen durch Neubestellung dürfte nach Rücksprache mit dem Gebechen mit kaum tragbaren Lieferterminen verbunden sein.

Aus all diesen Gründen dürfte daher der von Ihnen unter 1) erwähnte Weg der Erzeugung von gasförmiger Salzsäure nicht gangbar sein und es bleibt wohl nichts anderes übrig als den zweiten von Ihnen beschriebenen Weg, bei dem 70%ige Schwefelsäure abtransportiert ist, einzuschlagen. Wie gestern allerdings bereits mitgeteilt, spielt in diesem Falle die Salzsäurefreiheit der Schwefelsäure eine grosse Rolle, da das Vorhandensein derselben in Packung-Anlagen Anlass zu grossen Korrosionsschwierigkeiten in Hinsicht auf die dort verwendeten Kleinteile geben kann. Zweckmässig sollten daher voraussichtlich 1 - 2 Kesselwagen entweder in unserer Packanlage Langelsheim oder in Döberitz aufkonzentriert werden.

VERMITTLUNGSSTELLE W

gez. Düll

✓
Herrn Dir. Dr. Müller-Geserdt, Gp
Herrn Dir. Dr. Goldberg, Gp
Herrn Dr. Zerkow I, Stuhl. Rat.
Herrn Oehring, Sachl. Rat., Techn. Abt. Ia

11.11

Einschreiben

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
S.H.v. Herrn Dr. G. H. a. L.

Frage (Anzahl)

Dr. D. H. / T

9.11.1944

Chloräthyl

Wir haben von Ihrer Aktennotiz über die Besprechung am 1.11.44 Kenntnis genommen und möchten hinsichtlich der unter den Punkten 1) und 2) erörterten Erzeugungsmöglichkeiten für gasförmige Salzsäure folgendes bemerken:

Nach Rücksprache mit der Reichsstelle "Chemie", Fachabteilung Schwefelsäure, Herrn Schuster, besteht für die Weiterverwertung von 45%iger Salzsäure keine Möglichkeit. Herr Schuster glaubt nicht, dass die hierfür erforderlichen gemauerten Kessel- bzw. Steinewagen bereitgestellt werden können, so dass wegen dieser Schwierigkeit der unter 1) geschilderte Weg nicht gangbar sein wird. Beim Transport von dünner Salpetersäure sind bei der Herstellung der erforderlichen Transportmittel ebenfalls bereits seit längerer Zeit größte Schwierigkeiten vorhanden. Leider ist Herr Erhardt, Reichsstelle "Chemie", Abteilung Verkehrswesen, erst in der nächsten Woche wieder in Berlin anwesend, so dass wir die Frage der Bereitstellung der erforderlichen Kesselwagen noch nicht endgültig erörtern konnten; wir werden jedoch auf alle Fälle mit seinem Vertreter in der Auswahlstelle in Delitzsch fernmündlich sprechen. Eine weitere Voraussetzung ist jedoch, dass eine Weiterverarbeitungsöglichkeit der dünnen Abfallsäure - wie von Ihnen vorgeschlagen - in Dyhernfurth auch tatsächlich besteht. Transportmäßig gesehen ist es selbstverständlich heutzutage außerordentlich bedenklich, die dünne Abfallsäure über so grosse Entfernungen zu verschicken.

Auf der Transportseite würde sich der unter Punkt 2) geschilderte Weg weit günstiger stellen. Die hierbei anfallenden 750 oder 760 kg Schwefelsäure wären in einer ungünstiger benachbart gelegenen Hako-Salpetersäure-Packtdingung in Ansehung bis auf weiteres mit Leichtigkeit zur Konzentrierung aufzubereiten. Da ferner für den Versand dieser Kesselwagen Vorkehrungen sind, sind in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten zu erwarten. Es erübrigt sich noch, dass z.B. auch Salzsäure sehr knapp ist, dass jedoch in Hinblick auf den wichtigen Zweck im vorliegenden Falle eine Freigabe der benötigten Menge wohl möglich erscheint. Wichtig wäre hierbei die Wahl eines transportmäßig günstig gelegenen Lieferanten. Die Bereitstellung der für die Zufuhr von 750 oder 760 kg Salzsäure erforderlichen Transportmittel erscheint uns möglich, da die Säure in transportmäßiger Hinsicht sehr wahrscheinlich nicht unmittelbar in Erscheinung tritt, sondern lediglich von anderen Verwendungszwecken abgeweiht werden muss.

2/1

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass im Transport-
mässiger Hinsicht der unter 2) beschriebene Weg sich
weit günstiger stellt als der unter 1) geschilderte,
bei dem sich beim Abtransport der sehr verdünnten
Schwefelsäure u.U. größte Schwierigkeiten ergeben.
Über das Ergebnis unserer Rückfrage bei der Abteilung
Verkehrswesen, Reichsstelle "Chemie", werden wir Sie
sich bald unterrichten.

VERMITTLUNGSSTELLE W

*) Fortsetzung hierfür wäre allerdings, dass die
Schwefelsäure frei von Salzsäure ist.

Herrn Dir. Dr. Müller-Cornali, 03

Herrn Dir. Dr. Salawa, 03

Herrn Dr. Kröcher I., 03/11

Herrn Obering. Vahlitzsch, Techn. Abt. 10

10.11.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werk Frose

An den
Beauftragten für den Vierjahresplan
der Generalbevollmächtigte für Sonder-
fragen der chemischen Erzeugung
s.Hd. v. Herrn Dr. Kranepuhl, Abt. MinBl

Berlin W 9
Saarlandstr. 128

Einschreiben

Geheim!

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

MinBl Dr. Kryp/vM

3.11.44

Dr. Oh/St

10. November 1944

Chloräthyl - Dr. Nr. 985 Ksh.

Wir bestätigen den Empfang Ihres obengenannten Schreibens und teilen Ihnen dazu mit, wie bereits am Fernsprecher erwähnt, daß die Umstellung unserer Chloräthylfabrik nicht ganz so einfach ist, wie in Ihrem Schreiben angenommen.

Bekanntlich treten zur Zeit die allergrößten Störungen in der Chloräthylherstellung von der Salzsäureseite her auf, da bei uns die Salzsäure, die zur Herstellung der Mischsäure (35% Schwefelsäure, 14% Chlorwasserstoffsäure, 17% Alkohol und 34% Wasser) erforderlich ist, aus Kochsals und Schwefelsäure in einem eisernen Muffelofen hergestellt wird. Auf dem Weg, den die Salzsäure von dem Muffelofen bis zur Mischsäure nimmt, wird sie gekühlt und komprimiert und verunreinigt an allen, mit der Säure in Berührung kommenden Teilen außerordentlich hohe Korrosionen. Die Kompressionspumpen bestehen aus Steinzeug und gehen außerordentlich leicht zu Bruch. Die Muffeln selber haben nur eine sehr begrenzte Lebensdauer. Außerdem fällt eine sehr große Menge von Natriumbisulfat in geschmolzener Form an, dessen Unterbringung außerordentlich schwierig ist.

Alle diese Schwierigkeiten lassen sich umgehend durch direktes Zusammenschmelzen der Mischsäure aus den Komponenten. Allerdings fallen hierbei bei einer Produktion von 120 t Chloräthyl im Monat 500 t oder einer 45%igen Schwefelsäure, die mit geringen Mengen HCl und Alkohol verunreinigt ist, an. Diese Säure muss von hier abtransportiert werden. Die Anergana G.m.b.H. Dyhernfurt hat sich bereit erklärt, diese Menge abzunehmen. Das schwierigste Problem bereitet der Abtransport der Abfallsäure nach Dyhernfurt, da hierzu gummierte oder verbleite Kesselwagen oder Topfwagen bereitgestellt werden müssen. Wir schätzen den Bedarf an derartigen Wagen auf 15 Stück mit je 15 t Inhalt. Dafür würde aber der Antransport von Kochsals und der Abtransport von etwa 450 t oder Natriumbisulfat (bei voller Produktion) anfallen. Wir glauben aber, daß wir nach dieser Methode, falls keine besonderen Ereignisse eintreten, 100 t oder Chloräthyl herstellen könnten.

Unsere Chloräthylfabrik braucht darüberhinaus aber einige Ergänzungen, die wir in der beiliegenden Anstellung zusammengestellt haben. Die unter Pos. 1 erhaltene 2 Stück Kesselwagen können durch einen großen Tank oder auch durch mehrere kleine ersetzt werden, sofern ihr Gesamtinhalt dem Raum von etwa 80-100 t aus-

L.W.

macht. Allerdings müssten diese Behälter gummiert oder säurefest ausgemauert sein. Je nach Zustand oder Konstruktion dieser Behälter würden die unter Pos. 20 genannten säurefesten Materialien erforderlich sein oder fortfallen können. Weitere säurefest ausgemauerte oder gummierte Behälter wären hier vorhanden. Zur größeren Sicherheit des Betriebes wäre die in Ihrem obengenannten Schreiben erwähnte Presspumpe und das FIV-Getriebe erwünscht.

Heil Hitler!

L. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Werk Pösch

Beilage.

Dr. Herrn Dir. Dr. Müller-Conradl, Op.
" " Obering. Vahlwitz, TA Yu.
" I.G. Berlin, Vermittlungsstelle W
" Herrn Dr. Kerkeler I.

1576

L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Fett-G-Anlage Werk Oppau
Ludwigshafen / Rhein

Geheim!

Herrn Dr. Pfandler
Vermittlungsstelle W

Berlin NW 7.

Unter den Linden 79.

Dr. Jac./Op.709

13. Juni 1944.

Chloräthyl Oppau.

Auf Ihr Fernschreiben vom 23.5. teilen wir Ihnen mit, daß die Anlage, für die die Apparate bereits angeliefert sind, bei einem Arbeitseinsatz von 20 Schloßern in etwa 7 Monat fertig montiert sein kann. Stehen mehr Schloßer zur Verfügung, so läßt sich der Termin verkürzen. Die Bereitstellung einer zusätzlichen Eisenmenge von 24 t, welche von uns unter dem 18.2.44 angefordert wurde, dürfte sich nunmehr erübrigen. Wir haben diesbezüglich in Leuna mit den dortigen Herren der Chloräthylfabrikation Rücksprache genommen. Nach den dort gemachten neuesten Befunden hängt die Reinheit des Chloräthyls wesentlich von der Reinheit des zur Verwendung kommenden Äthans ab. Zudem sind die dortigen Kolonnen infolge bis zu sechsfacher Mehrbelastung über die ursprünglich vorgesehene Kapazität hinaus überlastet, sodaß es in Leuna erforderlich wurde, das dort hergestellte Chloräthyl nochmals in einer gesonderten Kolonne zu reinigen. Nach Ansicht der Leunauer Herren dürfte sich jedoch diese letzte Destillation nach den nunmehr dort vorliegenden Erfahrungen bei genügend reinem Äthan und richtiger Belastung der bei uns vorgesehenen Kolonnen in Oppau erübrigen, sodaß wir glauben, auf die in Rede stehende Kolonne nunmehr verzichten zu können. Es wird also nur Fertigstellung der Oppauer Anlage kein zusätzliches Material mehr beansprucht. Der Anfahrtermin hängt nach Fertigstellung der Anlage u.E. dann nur noch von der zu diesem Zeitpunkt herrschenden Chlorlage ab.

gez. Jacobi

gez. Gögge!

© Herrn Dir. Dr. Müller-Conradi.

- * Dr. Krekler I
- * Dr. Simler
- * O.I. Gieske
- * Dr. Hohenschutz
- * Dr. Jacobi.

Herrn Dir. Dr. Baumann/Dr. Schulze

D/Herren Dir. Dr. Warster
Dir. Dr. Müller-Camron
Dr. Krekler I
Dr. Pfandler,
Fern. V. Berlin.

3213

TB/A-Wtz 15.5.44/Sch

Chloräthyl Ludwigshafen

Hinsichtlich Ihrer Anforderung auf Handwerker für die Erstellung des 4. Chloräthylsystems haben wir sowohl beim RLM, wie auch beim Gebietsamt vorgesprochen.

Dem RLM ist eine Beurlaubung der von Ihnen angegebenen 10. Gefolgschaftsangehörigen nicht möglich, weil diese Leute keine Luftwaffenangehörige sind. Herr Dipl. Ing. Obermaier vom RLM mußte ebenfalls die Möglichkeit einer Abstellung von Arbeitskräften hierfür verneinen. Er gibt aber an, daß, nachdem die Dringlichkeit des Bedarfs an diesem Produkt bekannt ist und eine Erstellung dieses Systems der Sicherstellung der Produktion der im Bau befindlichen Baunanlagen dienen soll, die in höchster Dringlichkeitsstufe stehen (die in Frage kommenden Bauvorhaben, insbesondere das Bauvorhaben Flors Heydebrock sind vor einigen Tagen unter der Kr. VIII b SO 1/a 101 in Jägerstab-Dringlichkeit eingereicht worden), es Sache der Werkleitung sei, die für die Erstellung des Systems erforderlichen Arbeitskräfte aus dem Bestand von Gefolgschaftsangehörigen zur Verfügung zu stellen.

gez. Naalinitz

Gen. Dr. Jacoby

Geheim!

RS-Nr. 0/0273/0001

I. G. Gapei Werk Nord

Einschreiben.

Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.

1. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
2. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

An **I.G. Vermittlungsstelle W**
s.Hd.d.Herrn Dr.Pfaundler o.V.
Berlin NW 7, Unter den Linden 78

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen Dr.Kr/S.	Teg 15. Mai 1944
--------------	--------------------	-----------------------------------	----------------------------

Betr.: **Chloräthyl-Lieferungen für Gapei Werk Nord**

Hierbei erhalten wir ein Fernschreiben vom Ammoniakwerk Merseburg über Chloräthyl-Lieferungen mit folgendem Wortlaut:

„Müssen Chloräthyl-Lieferungen bis auf weiteres einstellen.

Organische Abteilung Merseburg“.

Wir bitten Sie, alles in die Wege zu leiten, damit die Chloräthyl-Lieferungen auf irgendeine Art und Weise weiter an uns erfolgen.

Unser derzeitiger Vorrat an Chloräthyl reicht knapp für eine Monatsproduktion. Infolge erhöhter Produktion beträgt unser Monatsbedarf zur Zeit etwa 120 to Et 61 - 8 Kesselwagen.

Einen heute hier leer gewordenen Chloräthyl-Kesselwagen, Mainz 514 449, haben wir nach Ludwigshafen, Methylanilinfabrik Ia 184, abgefertigt.

Wir bitten, Ludwigshafen so schnell wie möglich von Ihnen aus zu verständigen.

D/Herrn Direktor Dr.Müller-Conradi

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Gapei Werk Nord

Müller-Conradi

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

Herrn Dr. Pfundler
Vermittlungsstelle W
Berlin NW 7.
Unter den Linden 78.

Geheim!

Dr. Jac./Op.709

15. Mai 1944.

Chloräthylanlage Oppau.

Im Hinblick auf die vordringliche Beschaffung von Chloräthyl möchten wir bitten zu prüfen, ob es zweckmässig wäre, die Oppauer Chloräthyl-Anlage nunmehr beschleunigt fertigzustellen, zumal ihr Bauzustand bereits recht weit vorgeschritten ist. Die Apparate sind zum grössten Teil seit langem geliefert, der Rest ist in Anrollen. Einer beschleunigten Montage steht demnach nichts im Wege.

Für die Oppauer Anlage sind zur Zeit etwa $60 + 70 \text{ m}^3/\text{h}$ Aethan aus Saargas zur Verfügung, woraus sich eine Produktion von etwa 100 m³ Chloräthyl ergibt. Weitere Mengen Aethan könnten gegebenenfalls aus den Abgasen der DHD-Anlage gewonnen werden, deren stündlicher Anfall z. Zt. $400 - 450 \text{ m}^3$ (ab August 44 projektiert $2000 \text{ m}^3/\text{h}$) mit einem Aethangehalt von 20 - 25 % beträgt, woraus sich rund 140 m³ Chloräthyl herstellen lassen. Die Aethanbasis für die mit 200 m³ Chloräthyl ausgelegte Anlage ist damit gesichert.

Wegen der für die Montage benötigten 20 Schlosser (Facharbeiter einschliesslich Elektriker und Fachkräfte für Meßinstrumente) möchten wir vorschlagen, den Jägerstab für die Oppauer Anlage zu interessieren damit im Rahmen des Vorhabens Flora Arbeitskräfte für die Fertigstellung der Oppauer Anlage abgestellt werden.

Jacobi

gez. Göggel

§ Herrn Dir. Dr. Müller-Gunradi.

- " Dr. Kerkeler I
- " Dr. Simler.
- " O.I. Giebne
- " Dr. Hohenschutz
- " Dr. Jacobi

Durchschlag

26. v.

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

I. G. Froese,
Herrn Dr. Chall.

Dr. Ch/St. 20.5.44

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStGB.
 2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
 3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimerem Verschluss.
- ZW-Abt. Dr. Schu/Kr. 25.5.44

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen vom 20.5. möchten wir bemerken, dass Capel seit Juni vorigen Jahres nicht mehr von Ludwigshafen, sondern ausschliesslich von Leuna mit Chloräthyl beliefert wird. Deshalb haben wir vorgeschlagen, dass Capel nunmehr Chloräthyl von Schkopau bezieht, da sonst die Tel-Produktion in Capel wegen Ausbleibens der Chloräthyllieferungen von Leuna völlig zum Erliegen gekommen wäre. Wir sind uns dabei völlig bewusst, dass eine Chloräthyllieferung von 180 meto von Ludwigshafen nach Froese fast durchaus unzureichend ist, können Ihnen aber bei der derzeitigen Verteilung des Chloräthyls grössere Lieferungen leider nicht zusagen und haben deshalb bereits in unserem Schreiben vom 18.5. darauf hingewiesen, dass nach Aufbrauchen des in Froese lagernden Chloräthylvorrats dort zwangsläufig auf etwa 50 % zurückgefahren werden muss, da die in Leuna ausfallenden Mengen nicht ohne weiteres zu ersetzen sind.

-/-

Durchschlag

26.V.

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

I. G. Froese,
Herrn Dr. Chall.

Dr. Ch/St. 20.5.44

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 ZStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimerem Verschluss.

ZW-Abt. Dr. Schu/Kr. 25.5.44

Chloraethyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen vom 20.5. möchten wir bemerken, dass Capel seit Juni vorigen Jahres nicht mehr von Ludwigshafen, sondern ausschliesslich von Leuna mit Chloraethyl beliefert wird. Deshalb haben wir vorgeschlagen, dass Capel nunmehr Chloraethyl von Schkopau bezieht, da sonst die Teil-Produktion in Capel wegen Ausbleibens der Chloraethyllieferungen von Leuna völlig zum Erliegen gekommen wäre. Wir sind uns dabei völlig bewusst, dass eine Chloraethyllieferung von 180 tote von Ludwigshafen nach Froese fast durchaus unzureichend ist, können Ihnen aber bei der derzeitigen Verteilung des Chloraethyls grössere Lieferungen leider nicht zusagen und haben deshalb bereits in unserem Schreiben vom 18.5. darauf hingewiesen, dass nach Aufbrauchen des in Froese lagernden Chloraethylvorrats dort zwangsläufig auf etwa 50 % zurückgefahren werden muss, da die in Leuna ausfallenden Mengen nicht ohne weiteres zu ersetzen sind.

-/-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Bezüglich des Einsatzes der 4 Gapelergehörenden Chloräthylkesselwagen bemerken wir, dass die Entfernung von Schkopau nach Prose nur 70 km beträgt, während im letzteren Fall doch wohl mit längeren Laufzeiten zu rechnen sein wird. Wir würden es aber selbstverständlich sehr begrüßen, wenn ein oder zwei der Gapeler Kesselwagen wenigstens vorübergehend für den Chloräthyltransport von Ludwigshafen nach Prose eingesetzt werden könnten, zumal Chloräthylkesselwagen wieder sehr knapp sind. Wir bitten deshalb Schkopau und Gapele um Prüfung und Mitteilung, ob ein oder mehrere der Gapeler Kesselwagen für unsere Transporte freigemacht werden können.

Von Ihren Ausführungen über die Inbetriebnahme der Chloräthylanlage haben wir mit Interesse Kenntnis genommen.

gez. Baumann

- Dr. Herrmann
- Dr. Müller-Cunradi
- Dr. Krägeloh, Gapele Werk Nord
- Dr. Dorrer, Schkopau
- Dr. Pfandler, Verm.St.W.

Dr. Baumann

1118-100-017
1950/7

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Bezüglich des Einsatzes der 4 Gapelgehörenden Chloräthylkesselwagen bemerken wir, dass die Entfernung von Schkopau nach Prose nur 70 Kilometer beträgt, sodass im letzteren Fall doch wohl mit längeren Laufzeiten zu rechnen sein wird. Wir würden es aber selbstverständlich sehr begrüßen, wenn ein oder zwei der Gapeler Kesselwagen wenigstens vorübergehend für den Chloräthyltransport von Ludwigshafen nach Prose eingesetzt werden könnten, zumal Chloräthylkesselwagen wieder sehr knapp sind. Wir bitten deshalb Schkopau und Gapei um Prüfung und Mitteilung, ob ein oder mehrere der Gapeler Kesselwagen für unsere Transporte freigemacht werden können.

Von Ihren Ausführungen über die Inbetriebnahme der Chloräthylanlage haben wir mit Interesse Kenntnis genommen.

gez. Baumann

- Herrn Dir. Dr. Müller-Conradi
- Dr. Krägeloh, Gapei Werk Nord
- Dr. Dorrer, Schkopau
- Dr. Pfandler, Verm. St. N.

Dr. Müller-Conradi

11.11.1934

BUNA-WERKE

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Schkopau über Merseburg

I.G. Ludwigshafen/Rh.
Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 89 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
Dr. Schu/Kr.

Z-Abt. 27. Mai 1944
Dr. Sa./Ko.

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leervagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägeloh, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
447
448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. Dr. Schu
Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG
gez. E. Dorn

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi, Lu-Op.
Dr. Krägeloh, Gabel Werk Nord
Dr. Pfandler, Vern. St. W., Berlin

BUNA-WERKE

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Schkopau über Mersburg

I. G. Ludwigshafen/Rh.
Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
Dr. Schu/Kr.

Z-Abt.
Dr. Sa./Ko.

27. Mai 1944

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leervagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägelich, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
447
448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. Schu/Kr.
Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG
gez. E. Dorn

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi, Lu-Op.
Dr. Krägelich, Gabel Werk Nord
Dr. Pfandler, Vern. St. W., Berlin

BUNA-WERKE
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Schkopau über Mersaburg

I. G. Ludwigshafen/Rh.
Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
Dr. Schu/Kr.

Z-Abt.
Dr. Sa./Ko.

27. Mai 1944

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leerwagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägeloh, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
447
448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. Schu
Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG

gez. E. Dorn

Herrn Dir. Dr. Müller-Conrad, Lu-Op.
Dr. Krägeloh, Gabel Werk Nord
Dr. Pfandler, Vern. St. W., Berlin

BUNA-WERKE

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Schkopau über Merseburg

I. G. Ludwigshafen/Rh.
Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
Dr. Schu/Kr.

Z-Abt.
Dr. Sa./Ko.

27. Mai 1944

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leerwagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägeloh, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
447
448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. Dr. Saubert
Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG
gez. E. Dorn

Herrn Dir. Dr. Müller-Conradi, Lu-Op.
Dr. Krägeloh, Gabel Werk Nord
Dr. Pfandler, Fern. St. W., Berlin

2/38, 122, 127

BUNA-WERKE
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Schkopau über Mersburg

I. G. Ludwigshafen/Rh.
Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 89 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Eichschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
Dr. Schu/Kr.

Z-Abt. 27. Mai 1944
Dr. Sa./Ko.

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leervagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägeloh, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
447
448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG
gez. E. Böhm

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi, Lu-Op.
Dr. Krägeloh, Gabel Werk Nord
Dr. Pfandler, Fern. St. W., Berlin

BUNA-WERKE
 Gesellschaft mit beschränkter Haftung
 Schkopau über Morsburg

I. G. Ludwigshafen/Rh.
 Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 89 StGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Außenabnahme unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
 Dr. Schu/Kr.

Z-Abt.
 Dr. Sa./Ko.

27. Mai 1944

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leerwagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
 Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägeloh, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
 447
 448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. Schu/Kr.
 Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG

gez. E. Dorn

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi, Lu-Op.
 Dr. Krägeloh, Gabel Werk Nord
 Dr. Pfandler, Ver. St. W., Berlin

BUNA-WERKE
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Schkopau über Merseburg

I.G. Ludwigshafen/Rh.
Zwischenprodukten-Gruppe

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 83 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

ZW-Abt. 25.5.44
Dr. Schu/Kr.

Z-Abt. 27. Mai 1944
Dr. Sa./Ko.

Chloräthyllieferungen

Zu Ihren Ausführungen möchten wir bemerken, daß sich nach unseren Feststellungen der Transport der Chloräthylwagen von Schkopau nach Gabel und der Rücktransport der Leerwagen mit den hauptsächlich für den Natronlaugeversand bestimmten Sonderzügen

Vollzug Dg 7897
Leerzug Dg 7890

bewerkstelligen läßt. Da diese eine sehr kurze Laufzeit besitzen, müßte die Belieferung von Gabel mit Schkopauer Chloräthyl theoretisch bereits mit 2 Wagen möglich sein. Dies setzt jedoch voraus, daß sich die Entleerung in Gabel reibungslos vollzieht und die Wagen mit demselben Zug wieder zurücklaufen, wie es Herr Dr. Krägeloh, Gabel, auf unsere Anfrage hin für möglich hielt. Infolge der derzeitigen Luftlage muß jedoch mit Transportstörungen gerechnet werden, welche unsere hiesige Produktion ernstlich gefährden können, da unser Lager nur ein kleines Fassungsvermögen aufweist und nach seiner Befüllung unsere Anlage abgestellt werden muß. Dieser Fall trat bereits einige Male in diesem Jahr ein.

Wir schlagen daher vor, 3 der 4 uns zugeordneten Gabeler Kesselwagen zwischen Gabel und Schkopau einzusetzen, zweckmäßig die bereits in unser Werk gelangten Wagen

Mainz 514 446
447
448

Der 4. Wagen, dessen Bezeichnung uns nicht bekannt wurde, könnte für Transporte ab Ludwigshafen Verwendung finden.

Die beiden ersten Lieferungen nach Gabel erfolgen mit dem Sonderzug am 29. ds. Mts.

Dr. Schu
Dr. W. Müller

Z - ABTEILUNG
Herr E. Dorn

Herrn Dir. Dr. Müller-Conradi, Lu-Op.
Dr. Krägeloh, Gabel Werk Nord
Dr. Pfandler, Fern. St. W., Berlin

Geheim!

Frose/Anhalt, den 12.10.1944

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 68 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einwurfbrief“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers.

**Über den Betrieb der Chloräthylfabrik Frose
nach dem Stand vom 30. September 1944**

Die Chloräthylfabrik Frose war vom Februar bis Juni 1941 mit großen Unterbrechungen probeweise in Betrieb gewesen und ist dann stillgelegt worden. Es konnten damals 22 t Chloräthyl hergestellt werden.

Nach 2 1/2 jährigen Stillstand wurde die Chloräthylfabrik Ende Dezember 1943 erneut zunächst wieder probeweise-geführt und mangels Arbeitskräften 1/4 Jahr nur in Tagschicht behelfsmäßig betrieben. Nachdem ausreichende Arbeitskräfte überwiesen waren, konnte der Betrieb ab 24.4.1944 regelmäßig in Wechselschicht geführt werden. Seitdem wurde die Produktion trotz vieler Schwierigkeiten, von kleinen Rückschlägen abgesehen, zughilfslos laufend gesteigert. Übersichtshalber seien die monatlichen Betriebsstunden- und Produktionszahlen vorausgeschickt.

Monat	Stunden	t Chloräthyl	Bemerkungen
Dezember 43	8	1.0	
Januar 44	20	2.5	
Februar 44	36	3.6	
März 44	15	1.5	
April 44	95	9.8	24.4. Beginn der Wechselschicht
Mai 44	150	19.0	
Juni 44	329	37.0	
Juli 44	195	29.0	8 Tage Betriebsstopp mangels Ersatzteile-Kesseln
August 44	255	37.0	
September 44	405	54.0	
Gesamt	1.524	194.8	

Geheim!

Frose/Anhalt, den 12.10.1944

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 RStGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Beförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verschluss des Empfängers.

**Über den Betrieb der Chloräthylfabrik Frose
nach dem Stand vom 30. September 1944**

Die Chloräthylfabrik Frose war von Februar bis Juni 1942 mit großen Unterbrechungen probeweise in Betrieb gewesen und ist dann stillgelegt worden. Es konnten damals 22 t Chloräthyl hergestellt werden.

Nach 2 1/2 jährigen Stillstand wurde die Chloräthylfabrik Ende Dezember 1943 erneut - zunächst wieder probeweise - geführt und mangels Arbeitskräften 1/4 Jahr nur in Tagelicht behelfsmäßig betrieben. Nachdem ausreichende Arbeitskräfte überwiesen waren, konnte der Betrieb ab 24.4.1944 regelmäßig in Wechselschicht geführt werden. Seitdem wurde die Produktion trotz vieler Schwierigkeiten, von kleinen Rückschlägen abgesehen, kontinuierlich laufend gesteigert. Übersichtshalber seien die monatlichen Betriebsstunden- und Produktionszahlen vorausgeschickt.

Monat	Stunden	t Chloräthyl	Bemerkungen
Dezember 43	8	1,0	
Januar 44	20	2,5	
Februar 44	36	3,6	
März 44	15	1,5	
April 44	95	9,8	24.4. Beginn der Wechselschicht
Mai 44	150	19,0	
Juni 44	329	37,0	
Juli 44	195	29,0	8 Tage Betriebspause mangels Kesselwagen
August 44	255	37,0	
September 44	425	54,0	
Gesamt	1.524	194,8	

Geheim!

Fross/Anhalt, den 12.10.1944

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 NSG.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Beförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantw. des Empfängers.

**Über den Betrieb der Chloräthylfabrik Fross
nach dem Stand vom 30. September 1944**

Die Chloräthylfabrik Fross war vom Februar bis Juni 1941 mit großen Unterbrechungen probeweise in Betrieb gewesen und ist dann stillgelegt worden. Es konnten damals 22 t Chloräthyl hergestellt werden.

Nach 2 1/2 jährigen Stillstand wurde die Chloräthylfabrik Ende Dezember 1943 erneut - zunächst wieder probeweise - angefahren und mangels Arbeitskräften 1/4 Jahr nur in Tagschicht behelfsmäßig betrieben. Nachdem ausreichende Arbeitskräfte überwiesen waren, konnte der Betrieb ab 24.4.1944 regelmäßig in Wechselschicht gefahren werden. Seitdem wurde die Produktion trotz vieler Schwierigkeiten, von kleinen Rückschlägen abgesehen, kontinuierlich laufend gesteigert. Übersichtshalber seien die monatlichen Betriebsstunden- und Produktionszahlen vorausgeschickt.

Monat	Stunden	t Chloräthyl	Bemerkungen
Dezember 43	6	1,0	
Januar 44	20	2,5	
Februar 44	36	3,6	
März 44	15	1,5	
April 44	93	9,8	24.4. Beginn der Wechselschicht
Mai 44	150	19,0	
Juni 44	329	37,0	
Juli 44	195	29,0	4 Tage Betriebsstopp mangels Kesselwärme-Kesselwagen
August 44	255	37,0	
September 44	475	54,0	
Gesamt	1.524	194,8	

Geheim!

Fross/Anhalt, den 12.10.1944

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

Über den Betrieb der Chloräthylfabrik Fross nach dem Stand vom 30. September 1944

Die Chloräthylfabrik Fross war von Februar bis Juni 1941 mit großen Unterbrechungen probeweise in Betrieb gewesen und ist dann stillgelegt worden. Es konnten damals 22 t Chloräthyl hergestellt werden.

Nach 2 1/2 jährigen Stillstand wurde die Chloräthylfabrik Ende Dezember 1943 erneut zunächst wieder probeweise angefahren und mangels Arbeitskräften 1/4 Jahr nur in Tagschicht behelfsmäßig betrieben. Nachdem ausreichende Arbeitskräfte überwiesen waren, konnte der Betrieb ab 24.4.1944 regelmäßig in Wechselschicht gefahren werden. Seitdem wurde die Produktion trotz vieler Schwierigkeiten, von kleinen Rückschlägen abgesehen, langsam laufend gesteigert. Übersichtshalber seien die monatlichen Betriebsstunden- und Produktionszahlen vorangeschickt.

Monat	Stunden	t Chloräthyl	Bemerkungen
Dezember 43	8	1,0	
Januar 44	20	2,5	
Februar 44	36	3,6	
März 44	15	1,5	
April 44	93	9,8	24.4. Beginn der Wechselschicht
Mai 44	150	19,0	
Juni 44	329	37,0	
Juli 44	195	29,0	8 Tage Betriebspause mangels Reservature-Kesselwagen
August 44	253	37,0	
September 44	425	54,0	
Gesamt	1.524	194,2	

Geheim!

Frose/Anhalt, den 12.10.1944

16.10

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 StGB.
2. Weitergabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantw. des Empfängers.

Über den Betrieb der Chloräthylfabrik Frose nach dem Stand vom 30. September 1944

Die Chloräthylfabrik Frose war von Februar bis Juni 1941 mit großen Unterbrechungen probeweise in Betrieb gewesen und ist dann stillgelegt worden. Es konnten damals 22 t Chloräthyl hergestellt werden.

Nach 2 1/2 jährigen Stillstand wurde die Chloräthylfabrik Ende Dezember 1943 erneut zunächst wieder probeweise angefahren und mangels Arbeitskräften 1/4 Jahr nur in Tagelicht behelfsmäßig betrieben. Nachdem ausreichende Arbeitskräfte überwiesen waren, konnte der Betrieb ab 24.4.1944 regelmäßig in Wechselschicht gefahren werden. Seitdem wurde die Produktion trotz vieler Schwierigkeiten, von kleinen Rückschlägen abgesehen, langsam laufend gesteigert. Übersichtshalber seien die monatlichen Betriebsstunden- und Produktionszahlen vorangeschickt.

Monat	Stunden	t Chloräthyl	Bemerkungen
Dezember 43	8	1,0	
Januar 44	20	2,5	
Februar 44	36	3,6	
März 44	13	1,5	
April 44	93	9,8	24.4. Beginn der Wechselschicht
Mai 44	150	19,0	
Juni 44	329	37,0	
Juli 44	195	29,0	8 Tage Betriebspause mangels Ersatzwagen-Kesselwagen
August 44	255	37,0	
September 44	405	54,0	
Gesamt	1.924	194,2	

Die volle Kapazität von 120 tona wurde also bisher nur zu 45%, der Produktionsauftrag (lt. Herstellungsanweisung Nr. 375 des Produktionsausschusses der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie) von 75 tona nur zu 72% erreicht. Der Produktionsausfall geht auf Kosten zahlreicher Störungen, zu deren Behebung laufend Reparaturen nötig waren. Ein ungefähres Bild über die Störungsw Ursachen und die nötigen Reparaturzeiten mag folgende Zusammenstellung für die letzten 5 Monate geben, in der kürzlicher auch die stundenweise Ausfälle zu Tagen zusammengefasst sind.

Mai:	Quarzleitungsschäden	4 Ausfalltage
	Fehlende Porzellan-Leitung	3 "
	Tantalrohr gerissen	4 "
	Salzsäure-Gaspumpen defekt	3 "
	Treibriemen gerissen	1 "
	Korrosionsschäden	1 "
	Verschiedene Schäden an Dampf- kessel, Salzfördermaschine, Ventilen und Pumpen	2 "
		<u>18 Ausfalltage</u>
Juni:	Salzsäuregaspumpen defekt	3 Ausfalltage
	Treibriemen gerissen	1 "
	Presspumpe defekt	3 "
	Quarzleitungsschäden	1 "
	Korrosionsschäden	1 "
	Verschiedene Schäden an Dampf- kessel, Kompressor, Salzwagen Vornischer etc.	1 "
		<u>10 Ausfalltage</u>
Juli:	Salzsäuregaspumpen defekt	1 Ausfalltag
	Treibriemen gerissen	2 Ausfalltage
	Korrosionsschäden	2 "
	Presspumpe defekt	1 "
	Verschiedene Schäden an Salz- fördermaschine, Antokling, Quarz- leitungen, Pumpen, Dampfessel etc.	2 Ausfalltage
	Fehlender verbleibter Kesselwagen	1 "
		<u>16 Ausfalltage</u>

August: Salzsäuregasanlagen defekt	5 Ausfalltage
Keilriemenantrieb umgebaut	5 "
Gasleitungschäden	5 "
Korrosionsschäden	2 "
Verschiedene Schäden an Autoklav, Dampfkessel, Abwasserpumpe, Tantalstrecke etc.	1 "
	<hr/>
	14 Ausfalltage
	<hr/>

September: Dampfkesselsiederrohre defekt	4 Ausfalltage
Korrosionsschäden	1 "
Glasrohrkühler verschlamm	1 "
Spritmangel durch Transportstörung	2 "
Verschiedene Schäden an Gaschiebern, Salzförderung, Tantalstrecke, Autoklav etc.	2 "
	<hr/>
	10 Ausfalltage
	<hr/>

Der größte Teil der angeführten Störungen betrifft nicht den eigentlichen Chloräthylbetrieb an sich, wie er auch in den großen Werken Ludwigshafen und Schkopau sieht, sondern die in dem kleinen Werk Prose notwendigen zusätzlichen Anlagen, neben dem gasbeheizten Hochdruckdampfkessel vor allem den Salzsäurebetrieb. Während die anderen Chloräthylbetriebe das Salzsäuregas von einer selbstständigen Fabrik geliefert bekommen; in der es durch Chlorverbrennung mit Wasserstoff hergestellt wird, muss der Proseer Betrieb das Salzsäuregas nach primitivem Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure selbst herstellen. Dieser Salzsäurebetrieb ist dem Charakter des Gesamtbetriebes als Anweichanlage entsprechend gemäß der Auffassung der Ludwigshafener Herren als "Provisorium" errichtet worden. Deswegen sind schon vor Jahren auch von dieser Seite Besenken betrefende störungsfreies Funktionieren gewünscht worden. Alle Reparaturen in den zusätzlichen Anlagen wirken sich natürlich produktionshemmend auf den eigentlichen Chloräthylbetrieb aus, ohne dass die Ausfallzeiten irgendwie aufgehoben werden könnten. Somit ist es nicht verwunderlich, dass die Proseer Chloräthylfabrik mitunter ihren Besenkenanlagen in den ersten Anlaufphasen, in denen sich noch

August: Salzsäuregaspumpen defekt	5 Ausfalltage
Keilriemenantrieb umgebaut	5 "
Quarzleitungsschäden	5 "
Korrosionsschäden	2 "
Verschiedene Schäden an Autoklav, Dampfkessel, Abwasserpumpe, Tantalelektrode etc.	1 "
	<hr/>
	14 Ausfalltage
	<hr/>

September: Dampfkesselsiederrohre defekt	4 Ausfalltage
Korrosionsschäden	1 "
Glasrohrkühler verschlamm	1 "
Spritzwangel durch Transportstörung	2 "
Verschiedene Schäden an Umschiebern, Salzförderung, Tantalelektrode, Autoklav etc.	2 "
	<hr/>
	10 Ausfalltage
	<hr/>

Der größte Teil der angeführten Störungen betrifft nicht den eigentlichen Chloräthylbetrieb an sich, wie er auch in den großen Werken Ludwigshafen und Gehepau steht, sondern die in dem kleinen Werk Froese notwendigen wesentlichen Anlagen, neben dem gasbeheizten Hochdruckdampfkessel vor allem dem Salzsäurebetrieb. Während die anderen Chloräthylbetriebe das Salzsäuregas von einer selbstständigen Fabrik geliefert bekommen; in der es durch Chlorverbrennung mit Wasserstoff hergestellt wird, muss der Froese Betrieb das Salzsäuregas nach primitivem Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure selbst herstellen. Dieser Salzsäurebetrieb ist dem Charakter des Gesamtbetriebes als Ausweichanlage entsprechend gemäß der Auffassung der Ludwigshafener Herren als "Provisorium" errichtet worden. Deswegen sind schon vor Jahren auch von dieser Seite Bedenken betreffs störungsfreier Funktionierung geäußert worden. Alle Reparaturen in den wesentlichen Anlagen wirken sich natürlich produktionshemmend auf den eigentlichen Chloräthylbetrieb aus, ohne dass die Ausfallzeiten irgendwie aufgehoben werden könnten. Somit ist es nicht verwunderlich, daß die Froese Chloräthylfabrik mitunter ihren Gesamtanlagen in den ersten Anlaufjahren, in denen sich nach

August: Salzsäuregaspumpen defekt	5 Ausfalltage
Keilriemenantrieb ungebaut	5 "
Gasleitungschäden	5 "
Korrosionsschäden	2 "
Verschiedene Schäden an Autoklav, Dampfkessel, Abwasserpumpe, Tantalstrecke etc.	1 "
	<hr/>
	14 Ausfalltage
	<hr/>

September: Dampfkesselblinderohre defekt	4 Ausfalltage
Korrosionsschäden	1 "
Glasrohrkühler verschlamm	1 "
Spritzwangel durch Transportstörung	2 "
Verschiedene Schäden an Gaschießern, Salzförderung, Tantalstrecke, Autoklav etc.	2 "
	<hr/>
	10 Ausfalltage
	<hr/>

Der größte Teil der angeführten Störungen betrifft nicht den eigentlichen Chloräthylbetrieb an sich, wie er auch in den großen Werken Ludwigshafen und Schkopau steht, sondern die in dem kleinen Werk Frose notwendigen zusätzlichen Anlagen, neben dem gasbeheizten Hochdruckdampfkessel vor allem den Salzsäurebetrieb. Während die anderen Chloräthylbetriebe das Salzsäuregas von einer selbstständigen Fabrik geliefert bekommen; in der es durch Chlorverbrennung mit Wasserstoff hergestellt wird, muss der Froser Betrieb das Salzsäuregas nach primitivem Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure selbst herstellen. Dieser Salzsäurebetrieb ist dem Charakter des Gesamtbetriebes als Ausweichanlage entsprechend gemäß der Auffassung der Ludwigshafener Herren als "Provisorium" errichtet worden. Derwegen sind schon vor Jahren auch von dieser Seite Bedenken betreffs störungsfreier Funktionierung geäußert worden. Alle Reparaturen in den zusätzlichen Anlagen wirken sich natürlich produktionshemmend auf den eigentlichen Chloräthylbetrieb aus, ohne dass die Ausfallzeiten irgendwie aufgehoben werden könnten. Somit ist es nicht verwunderlich, das die Froser Chloräthylfabrik mitunter ihren Gesamtanlagen in den ersten Anlaufjahren, in denen sich noch

langen (die Korrosion begünstigenden) Stillstand befindet, ähnliche Anfälle in Kauf nehmen muss, wie z.B. diezeitlich Schkopener Chloräthylfabrik ohne Zusatzanlage während ihrer Anlaufperiode.

Zur Ausführung der zahlreichen Reparaturen selbst ist folgendes zu bemerken: Zwei Reparaturschlosser sind laufend voll beschäftigt, reichen aber bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Störungen nicht aus. Mehr Schlosser sind aber aus anderen Betrieben nicht immer frei zu machen.

Haupthindernis zur schnellen Behebung der Schäden ist der Mangel an Ersatzteilen. Diese sind als Reparaturbedarf seit vielen Monaten bestellt, können aber frühestens erst nach Ablauf weiterer Monate geliefert werden. Eine hohe Dringlichkeitsstufe steht uns nicht zur Verfügung. Wir müssen uns also oft mit zeitraubender Extrafertigung von Ersatzteilen in unserer Reparaturwerkstätte behelfen. So wurden z.B. für fehlende Stanzgehölzen der Saisenduregaspumpe solche aus Vinidur angefertigt. In einem anderen Fall, dem Defektwerden von Rotmessern, ist eine Reparatur bei uns nicht möglich und wir mussten uns mangels Ersatzteilen infolge der Defekte mit schlechten Ausbeuten begnügen, die gleichzeitig eine Vergendung von Rohmaterialien u.a. auch Alkohol bedeuten.

Das Abstellen der Anlage mangels Unterbringungs- und Abtransportmöglichkeit der Rotessigsäure (45-50% H_2SO_4), das einmal für 6 Tage nötig wurde, haben wir später dadurch umgangen, daß wir zunächst einen zweiten, nicht ganz dazu geeigneten Tank zu Hilfe nahmen und nach dessen Überfüllung schließlich 95 t durch Versickernlassen in eine Abraumhalde vernichteten. Unterdessen ist ein verbleibter Kesselwagen von Ludwigshafen eingetroffen und gefüllt worden, kann aber wegen Transportsperrung nicht dorthin zurückgehen. Wir haben nach anderen Abnehmern gesucht, mit denen z.T. noch Verhandlungen laufen und haben den Kesselwagen zur Probe an die Anorgana G.m.b.H. in Dyhernfurth gesandt, sowie einen kleineren Teil an die hiesige Nickelabrik abgeben können.

Wir bleiben weiterhin bemüht, alle Störungen so schnell wie möglich und mangels Ersatzteilen so gut es geht durch Improvisieren zu beheben und die Produktion zu steigern.

H.I.G. La Horra Dir. Dr. Langmann
* Horra Dir. Dr. Müller-Garadi
* Vermittlungsstelle B

Halle

g

I. G. Ludwigshafen

An

Rechtsabteilung
S.H.v.Herrn Dr. Diltz

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

20.9.44

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

TD/B-Wts/

Ludwigshafen a. Rh.

22. Sept. 1944/
Sch

Betreff

Liefervertrag über Methyläthyl

Zu dem Passus betreffend die Auftragsdauer haben wir grundsätzlich nur das eine zu bemerken, daß einmal die Termine weitestgehend von den nicht zu überschätzenden Schwierigkeiten der nächsten Monate abhängen und daß weiterhin sehr fraglich ist, ob die Stufe 2 überhaupt ausgebaut werden wird. Es schweben zur Zeit Erwägungen, die Ausbaustufe 2 an anderem Ort zu erstellen; darüber hinaus hörten wir allerdings nur mündlich von Keyserbreck, daß die dortigen Arbeiten an dieser Stufe eingestellt wurden.

D/Hn. Dir. Dr. Müller-Gunrad

Dep. Bruchter 20

g. Kallwitz

I. G. Ludwigshafen

An

**Rechtsabteilung
s.H.v.Herrn Dr. Diltzay**

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

20.9.44

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

TS/B-Wts/

Ludwigshafen a. Rh.

22. Sept. 1944/
Sch

Betreff

Liefervertrag über Bleitetraäthyl

Zu dem Passus betreffend die Auftragsdauer haben wir grundsätzlich nur das eine zu bemerken, daß einmal die Termine weitestgehend von den nicht zu überschenden Schwierigkeiten der nächsten Monate abhängen und daß weiterhin sehr fraglich ist, ob die Stufe 2 überhaupt ausgebaut werden wird. Es schweben zur Zeit Erwägungen, die Ausbaustufe 2 an anderem Ort zu erstellen; darüber hinaus hörten wir allerdings nur mündlich von Heydebreck, daß die dortigen Arbeiten an dieser Stufe eingestellt wurden.

D/Hn. Dir. Dr. Miller-Curadi

gez. Kaellnitz

I.G. Farben AG
 Vermittlungsstelle W
 a.Hd. von Herrn Dr. Hansen

Abt. 2 FI/III. 28.11.44 -1-

Chloroethyl

Wir beziehen uns auf das Schreiben des Werkes Fross vom 25.11., sowie auf unser Schreiben vom 20.11.1944. Zu der in Letzterem erwähnten November-Menge von 137,5 t treten also noch mindestens 38,9 t von Fross, so dass wir voraussichtlich von mindestens ca. 180 t im November ausgehen können. Damit ist etwa die Basis für die ursprünglich von der Reichsstelle "Chemie" vorgesehene Verteilung von 190 t geschaffen, so dass wir unserer Kundschaft gegenüber es bei den Zuteilungen gemäß Ihrem Schreiben vom 18.11.1944 (Dr.In/3/3) für November beibehalten wollen.

Zu den 9.250 kg für Anästhetika treten somit 1.700 kg für Pharmazeutika, und zwar

für Schering, Berlin	600 kg
Hera & Co., Reinheim	500 kg
E. Merck, Darmstadt	300 kg
J. P. Nidel-S. de Haen	300 kg

so dass der Verkauf im November insgesamt 10.950 kg in Anspruch nimmt.

Wir betrachten damit auch das Schreiben des Herrn Dr. Schnell vom 20.11. an uns als erledigt.

ABTEILUNG *FI*
 gez. Flotho

↳ Aufzeichnungen, III-Abteilung
 a.Hd. von Herrn Dr. Schnell
 Kehlhopfen, 2-Abteilung
 a.Hd. von Herrn Dr. Borner
 Herrn Dr. Müller-Garadi, Oppau
 Herrn Dr. Hall, I.G. Fross

I. G. Höchst
ZW-FABRIK

Gefahrenlos

Ludwigshafen
Postfach 1

Herrn Dr. K r e i s e r

Ihre Nachricht vom
Dr. Kreis, 51/H.

16.10.1944

ZFN-Dr. Hls/GU

den 26.10.1944

Objekt Chloräthyl

Auf Ihr Schreiben vom 16.10.44 teilen wir Ihnen mit, dass unsere
Laborversuche es als möglich erscheinen lassen, Chloräthyl analog
Chlormethyl durch Veresterung am Chlorzinklösung-Kontakt herzustellen.
Wir haben deshalb schon Herrn Dr. Baumann, Ludwigshafen mit
Schreiben vom 19.10.44 gebeten, uns für einen Grossversuch 2 Kwg.
Sprit, wenn möglich schon mit Chloräthyl vergällt, zuzusenden und
uns gegebenenfalls Druckgas-Kwg. zum Abtransport des Chloräthyls
zur Verfügung zu stellen.

Ihre Auffassung, dass unsere neue Chlormethylanlage lediglich mon-
tagereif in Höchst läge, müssen wir dringehend richtig stellen,
dass die Anlage bereits zu etwa 80% fertig montiert ist, d.h. dass
alle Bühnen und Apparate aufgestellt sind und nur die verbindenden
Rohrleitungen noch gelegt werden müssen, um die Anlage fertig zu stel-
len. Dies muss in allernächster Zeit erfolgen, weil ein Teil unse-
rer alten Anlage stark verbraucht und nicht mehr betriebsicher ist,
der noch brauchbare Teil der Alt-Anlage ist für eine Ausweichfabri-
kation von Chlormethyl - Methylenchlorid - Feuerlöschmittel OB in
Gersthofen bestimmt, die auf Verlangen des O.K.W. dort errichtet wer-
den muss, in erster Linie für Bordlöschanlagen, die mit OB betrieben
und im Rahmen des Jägerprogramms gefordert werden. Mit diesem Bau-
vorhaben wurde in Gersthofen in den letzten Tagen im Rahmen des von
der OT genehmigten Zusatzbauprogrammes bereits begonnen, sodass es
uns nicht mehr möglich ist, die Altanlage längere Zeit für andere
Zwecke zu benutzen.

Die Neu-Anlage soll in erster Linie den steigenden Chlormethyl-Be-
darf für die kriegswichtige Tylose-Fabrikation von Kalle-Biedrich
sicher stellen. Die grundlegende Voraussetzung für den Betrieb die-
ser Anlage ist das Vorhandensein genügender Mengen von reinem Chlor-
wasserstoff, den wir als Nebenprodukt in einem Nachbarbetrieb gewin-
nen. Der Betrieb der Neu-Anlage kann also nur im Rahmen der hierigen
Fabrikation erfolgen. Für eine Verwendung an anderer Stelle müsste
sie ausserdem noch durch weitere wesentliche Apparate wie Gasometer,
Lagergefässe, Pumpen u.a. vervollständigt werden.

Aus den angeführten Gründen halten wir es für völlig abwegig, unsere
Anlage für eine dauernde Chloräthyl-Fabrikation mit Beschlag zu be-
legen, abgesehen davon, dass sich unser Verfahren wegen der kompli-
zierten Apparatur zur Herstellung von Chloräthyl weniger eignet,
als das Feupel-Verfahren.

D. Baumann
D. Baumann
D. Waack

I. G. Höchst
KW-FABRIK

Chemie

Ludwigschafen
Postfach 1

Herrn Dr. K r e k e l e r

Dr. Kroll, 51/B.

Ihre Nachricht vom
16.10.1944

ZFN-Dr. 115/GH.

den 24.10.1944

Objekt Chloräthyl

Auf Ihr Schreiben vom 16.10.44 teilen wir Ihnen mit, dass unsere Laborversuche es als möglich erscheinen lassen, Chloräthyl analog Chlormethyl durch Veresterung am Chlorzinklösung-Kontakt herzustellen. Wir haben deshalb schon Herrn Dr. Baumann, Ludwigschafen mit Schreiben vom 19.10.44 gebeten, uns für einen Grossversuch 2 Kwg. Sprit, wenn möglich schon mit Chloräthyl vergällt, zuzusenden und uns gegebenenfalls Druckgas-Kwg. zum Abtransport des Chloräthyls zur Verfügung zu stellen.

Ihre Auffassung, dass unsere neue Chlormethylanlage lediglich montagereif in Höchst läge, müssen wir dringehend richtig stellen, dass die Anlage bereits zu etwa 80% fertig montiert ist, d.h. dass alle Bühnen und Apparate aufgestellt sind und nur die verbindenden Rohrleitungen noch gelegt werden müssen, um die Anlage fertig zu stellen. Dies muss in allernächster Zeit erfolgen, weil ein Teil unserer alten Anlage stark verbraucht und nicht mehr betriebsicher ist. Der noch brauchbare Teil der Alt-Anlage ist für eine Ausweichfabrikation von Chlormethyl - Methylenchlorid - Feuerlöschmittel OB in Gersthofen bestimmt, die auf Verlangen des O.K.W. dort errichtet werden muss, in erster Linie für Bordlöschanlagen, die mit OB betrieben und im Rahmen des Jägerprogramms gefordert werden. Mit diesem Bauvorhaben wurde in Gersthofen in den letzten Tagen im Rahmen des von der OT genehmigten Zusatzbauprogrammes bereits begonnen, sodass es uns nicht mehr möglich ist, die Altanlage längere Zeit für andere Zwecke zu benutzen.

Die Neu-Anlage soll in erster Linie den steigenden Chlormethyl-Bedarf für die kriegswichtige Tylose-Fabrikation von Kalle-Betrieb sicher stellen. Die grundlegende Voraussetzung für den Betrieb dieser Anlage ist das Vorhandensein genügender Mengen von reinem Chlorwasserstoff, den wir als Nebenprodukt in einem Nachbarbetrieb gewinnen. Der Betrieb der Neu-Anlage kann also nur im Rahmen der hierigen Fabrikation erfolgen. Für eine Verwendung an anderer Stelle müsste sie ausserdem noch durch weitere wesentliche Apparate wie Gasometer, Lagergefässe, Pumpen u.a. vervollständigt werden.

Aus den angeführten Gründen halten wir es für völlig abwegig, unsere Anlage für eine dauernde Chloräthyl-Fabrikation mit Beschlag zu legen, abgesehen davon, dass sich unser Verfahren wegen der komplizierten Apparatur zur Herstellung von Chloräthyl weniger eignet als das Taupel-Verfahren.

D. Baumann
O. Baumann
O. Waackling

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

Herrn
Direktor Dr. B a u m a n n

Lu

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 88 Z. 1 S. 1 des Reichsgesetzes vom 24. April 1934 (RGBl. I S. 231 f.).
2. Weitergabe nur vert. liegen, bei Weitergabe als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

5179 Dr. Krei/Op. 51/R 31.10.44

Chloräthyl.

In der Anlage übersenden wir Ihnen mit der Bitte um Kenntnisnahme ein an uns gerichtetes Schreiben des Herrn Dr. Kranepuhl vom 13.10.1944 sowie unsere Antwort darauf vom 31.10.44 ferner ein Schreiben von uns an Herrn Direktor Dr. Winnacker, Hoechst, vom 16.10.44 und dessen Antwort vom 20.10.44.

Wie Sie aus dem Schreiben an Herrn Dr. Kranepuhl entnehmen werden, stehen wir auf dem Standpunkt, dass für eine Höhlenanlage nur eine Chloräthylanlage auf Spritbasis in Frage kommt. Was das Verfahren betrifft, nach dem diese Anlage arbeiten soll, so haben wir deshalb zunächst an das Chlorzinkverfahren gedacht, weil wir der Auffassung waren, dass in Hoechst eine komplette Reserveanlage, die aus Mangel an Facharbeitern nicht montiert werden konnte, zur Verfügung stände. Wie aus dem Schreiben des Herrn Dr. Winnacker zu ersehen ist, beruhte diese Auffassung auf einem Missverständnis. Wir möchten in diesem Zusammenhang auch nicht verfehlen, zu bemerken, dass -wie Herr Dr. Winnacker unserem Herrn Dr. Krekeler gegenüber wiederholt zum Ausdruck gebracht hat- Hoechst bittet, auf keinen Fall von hier aus etwa in Berlin die Möglichkeit zu erörtern, die Hoechster Anlage an einem anderen Standort aufzubauen. Wir werden diesen Wunsch selbstverständlich respektieren, zumal der Vorschlag, die Chloräthylanlage zur Chloräthylherstellung heranzuziehen, von Hoechst ausging. Dagegen haben wir bei Herrn Dr. Winnacker telefonisch zurückgefragt, ob eine Hilfe zur Fertigstellung der Montage im Rahmen des Gailenberg-Programmes erwünscht wäre und welche monatlichen Chloräthyl-Lieferungen man nach Fertigstellung der Anlage auf Grund dieser Hilfe für den Bleitetraäthyl-Sektor in Aussicht stellen könnte.

Nach dem oben geschilderten Stand der Dinge verbleibt als Möglichkeit für die Errichtung einer Chloräthyl-Anlage in einer Höhle nur die, eine Anlage nach dem Ludwigshafener Verfahren zu wählen. Herr Oberingenieur Waollnitz, dem die technischen Daten aus seiner Arbeit bei der Errichtung der Anlage Prose bekannt sind, hat seine Angaben in dem Brief an Herrn Dr. Kranepuhl deshalb auch auf diesen Fall abgestellt. In diesem Schreiben ist noch nicht zum Ausdruck gebracht, woher die Apparate kommen sollen. Obwohl Herr Dr. Kranepuhl keine Angaben hierüber verlangt, ist aber nach anderen Vorgängen als sicher anzunehmen, dass Herr Gailenberg fordern wird, die Apparate möglichst vorhandenen Beständen zu entnehmen, damit die Frist bis zur Fertigstellung der Anlage sich in dem bei seinem Programm üblichen Rahmen hält.

Wir möchten hierauf hinweisen mit der Bitte, die damit zusammenhängenden Fragen von Ihren Herren bearbeiten zu lassen. Ohne uns näher mit den Einzelheiten dieser Ihrem Arbeitsgebiet zugehörigen Projektierung zu befassen, möchten wir noch sagen, dass es unserer Auffassung nach richtig wäre, diese neue Anlage zu erstellen, ohne einen

f wird nachgereicht!

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT
LUDWIGSHAFEN A. RH.
077

30M-424
267

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

der bisherigen Standorte der Chloräthylherstellung, eingeschlossen den jetzt in Angriff genommenen Standort Gendorf, preiszugeben. Der Bau der Höhlenanlage wird sich im günstigsten Falle weit über ein halbes Jahr erstrecken. Dem gegenüber ist aber zu hoffen, dass durch die Umstellung der Anlage Frose in der Chlorwasserstoffgewinnung, ferner durch die von Ihnen in Angriff genommene Verlagerung nach Gendorf, sowie gegebenenfalls auch durch die Bemühungen von Hoechst, in sehr viel kürzerer Zeit schon eine Erhöhung der Chloräthylproduktion erwartet werden kann, so dass es sicher nicht richtig wäre, diese Bemühungen zu Gunsten der Höhlenanlage zu vernachlässigen.

gez. Krekeler

4 Anlagen

Herrn Direktor Dr. Baumann 2 x
" Hr. Dir. Dr. Müller-Cunradi, Op.
" Obering. Waellnitz, Lu
" Dr. Krekeler I., Op.

I.G. Zentralfinanzverwaltung.

Berlin NW 7

Echo/KI 12.9.44

Ga/Ka

18. Sept. 1944

Kredite der Bank der Deutschen Luftfahrt AG.

1) Geprol-Anlage

Sofern als "kontoführende Buchhaltungsstelle" unsere Abteilung anstatt der Fabrikbuchhaltung Ludwigshafen gesetzt wird und dementsprechend der Schriftwechsel und die Verbuchung über Rückzahlungen und Zinsenabrechnungen durch uns erfolgen soll, stimmen wir der von Ihnen vorgeschlagenen Regelung zu. Es wäre dann nur noch das Einverständnis der Fabrikbuchhaltung zu erforderlich, insoweit, als bei dieser Regelung im Gegensatz zu den seinerzeit für Fross/Wachterstedt getroffenen Vereinbarungen die Verbuchung der abgeforderten Kreditbeträge und die Abrechnung der Zinsen einschließlich ihrer Verbuchung direkt bei uns erfolgte. Wir bitten die Fabrikbuchhaltung Ludwigshafen um ihre Stellungnahme.

2) Anlage Erika

+rechtlich

In Ihrem Schreiben bringen Sie zum Ausdruck, daß es sich hier um eine reine Zentral-Finanz-Angelegenheit der I.G. Berlin NW 7 handelt. Dies kommt aus den uns vorliegenden Unt-erlagen, so insbesondere aus dem Kredit-Bestätigungsschreiben der Bank der Deutschen Luftfahrt AG. vom 7.5.1944, das bekanntlich an die Ethyl GmbH. gerichtet ist, nicht entnommen werden, und war auch deshalb nicht anzunehmen, weil es sich bei der Ethyl GmbH. um eine selbständige Gesellschaft handelt; andererseits scheint es uns aber, nachdem das Kredit-Bestätigungsschreiben, wie Sie uns telefonisch durchsagten, nicht von der Ethyl GmbH., sondern von der I.G. unterschrieben ist und außerdem die Wechsel mit dem Giro der I.G. versehen sein müssen, aber auch nicht als reine Angelegenheit der Ethyl GmbH. anzusehen zu sein. Wir stimmen deshalb Ihrem Vorschlag, die Beträge durch Sie bei der Deutschen Luftfahrtbank abrufen zu lassen zu und werden Ihnen zu gegebener Zeit durch die Ethyl GmbH. mit der Unterschrift des Herrn Direktor Dr. Müller-Gunradt versehenen Abforderungsschreiben zugehen lassen. Die Abforderung bei der Bank sollte u. E. aber dann, entsprechend unserem Vorschlag, durch Sie gleich für die Ethyl GmbH. vorgenommen werden, und zwar zur Gutschrift auf deren Konto bei der Deutschen Länderbank AG., Berlin NW 7, damit der Buchungsweg verkürzt wird und steuerliche Fragen, wie sie durch das Konstruieren eines Kredites I.G./Ethyl etwa entstehen könnten, vermieden werden. Die Zinsenabrechnung und die Rückzahlung der Beträge würde dann ebenfalls durch uns als Abrechnungsstelle der Ethyl GmbH. veranlaßt werden.

Was die Ausstellung und Behandlung der Wechsel betrifft, so stimmen wir Ihrem Vorschlag zu. Wir bitten Sie, sich von Herrn Dr. Müller-Gunradt Blanko-Akzepten geben zu lassen, und uns in der üblichen Weise von der Hingabe und der Fälligkeit der Wechsel zu unterrichten, damit wir bei der Ethyl GmbH. die notwendigen Buchungen durchführen können.

Die Vorlagen für die Anlage haben sich bisher nicht erhöht. Da sie somit erst eine Summe von etwa RM 150.000,- erreicht haben, wollen wir zunächst noch mit dem Abruf warten.

- .W. -

Die hiesige, der Bank der Deutschen Luftfahrt AG. zu meldende Adresse für die Ethyl GmbH. lautet wie folgt:

Ethyl GmbH.
Abrechnungsstelle
(S) Zillerthal - Krümmendorf/Bohg.

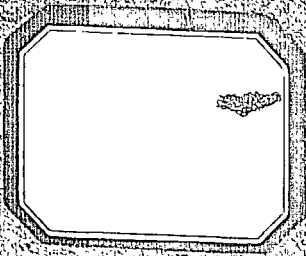
Sobald geklärt ist, in welcher Weise die Kredite für die Geppol- und Erika-Anlage abzuwickeln sind, werden wir Ihnen die Unterschriftenblätter mit unseren Unterschriften hingeben.

ABRECHNUNGSSTELLE SPARTE I

gez. Gatzka

D/Herrn Dir. Dr. Müller-Gunzrad,
Herrn Dr. Krokeler I,
I. G. Kefi, V. G.,
I. G. Fabu,

Lu
Lu
Dln. NW 7
Lu



Lu. III - 27



Soennecken



Soennecken-Ordner 114 DIN A4


Friedrich Schiller
1759-1806

Soennecken-Ordner 114
DIN A4

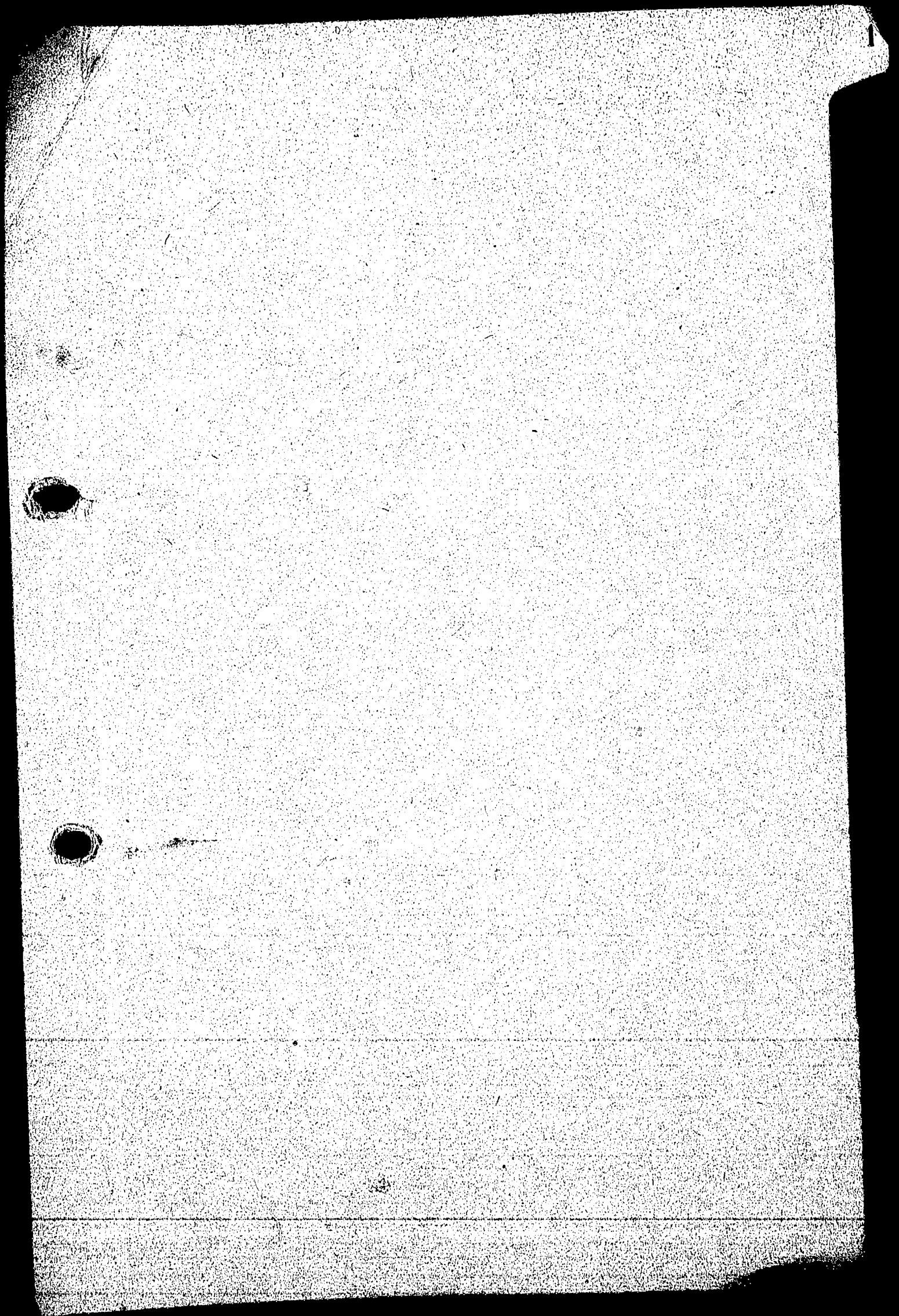
III 27 19

19

D·R·P. D·R·Wz



- 1) Betriebsbeschreibungen, Herstellungsvorschriften
- 2) Besprechungs- und Aktennotizen
- 3) Schriftstücke allgemein



Herstellungsvorschrift für Collacral N.

(vgl. Vorschrift vom 3.11.40).

Die Herstellung von Collacral N zerfällt in zwei Stufen:

- 1.) Herstellung der Emulsion.
- 2.) Verseifung der Emulsion.

Herstellung der Collacral N - Emulsion.

Apparatur (Roland):

Geschlossener 1,5 t Emaille-Kessel ohne Rückflusskühler mit Heiz- bzw. Kühlmantel, Anker-Rührer und Untenauslauf.
Rührgeschwindigkeit: 31 Umdrehungen pro Minute.

Ansatz:

120 kg Acrylnitril,
40 kg Acrylsäuremethylester,
820 kg Wasser,
30 kg Amphoseife 18, 14%ig = 0,5 % bezogen auf Wasser
0,4 kg Natriumpersulfat = 0,05 %

1010,4 kg .

Fahrweise:

Die Komponenten werden auf einmal eingesetzt und der Kessel bis zum Anspringen der Reaktion bei ca. 70° aufgeheizt. Nach dem Anspringen wird sofort gekühlt, um den Temperaturanstieg möglichst abzufangen.

Höchsttemperatur 103 - 110°. Höchstdruck ca. 2,0 atü.

Nach dem Abklingen der Reaktion (Rückgang der Innentemperatur) wird das Kühlwasser abgestellt und zum Auspolymerisieren die Innentemperatur noch eine halbe Stunde bei etwa 100° gehalten und dann gekühlt.

-/-

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. No/b

10.7.41 II

Prüfung:

Ausbeute: ca. 1000 kg Emulsion.
 Dichte: 1,025.
 Trockengehalt: ca. 15 %.

Bemerkungen:

Die Menge des entstehenden Koagulats beträgt ca. 200 g.
 Es fällt in Form von lockeren Flocken an.

Gesteigert wird die Koagulatbildung durch:

- 1.) ungenügendes Rühren (Emulgieren der Monomeren),
- 2.) zu hohe Polymerisationstemperatur,
- 3.) ungenügende Reinheit der Monomeren.

Bei Ersatz der Amphoseife durch die gleiche Menge Mesapon II beträgt die Koagulatmenge ca. 1 kg.

Durchschlag

Verseifung der Collacral N - Emulsion.

Apparatur:

Dr. 254⁺
3 obm Autoklav (V₂A plattiert) mit Anker-Rührer und Untenauslauf.
Heizung durch Dampfschlange. Betriebsdruck 6 atü.

Ansatz:

1700 kg Collacral N - Emulsion,
408 kg Wasser,
136 kg Ammoniak (20%ig, Kontrolle!)

2244 kg Mischung.

Fahrweise:

Die Emulsion wird zur Abtrennung von evtl. vorhandenen Koagulat-
teilchen durch ein Sieb in den Verseifungskessel eingefüllt, (Koa-
gulatteilchen führen zu Glaskörpern).

Der Kessel wird mit gespanntem Dampf von 6 atü auf 145° Innen-
temperatur geheizt (ca. 1½ Stunden), dann wird die Heizung abge-
stellt. Durch die bei der Reaktion freiwerdende Wärme steigt die
Innentemperatur von selbst weiter auf 155°. Druck 5 - 6 atü.

Am Stromverbrauch des Rührers lässt sich der Gang der Verseifung
verfolgen. Er steigt mit fortschreitender Verseifung innerhalb
von ca. 3 Stunden bis zu einem Höchstwert an (gallertige Zwischen-
~~stufe~~) und fällt dann wieder ab.

Der Endpunkt der Verseifung wird durch Probeentnahme und Be-
stimmung der Konsistenz durch Zerreiben der Probe zwischen den
Fingern im Vergleich zur Typware erkannt.

Dauer der Verseifung (einschliesslich Anheizen): ca. 6 Stunden.
Nach beendeter Verseifung wird sofort in Holstrommeln abgefüllt.
Der dabei auftretende ammoniakalische Wasserdampf muss zur Ver-
meidung von Belästigungen abgeführt werden.

+) unser Schreiben an L.K.Abtg.vom 28.2.41

-/-

Durchschlag

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. He/b

10.7.41. IV

Prüfung:

Ausbeute: ca. 1900 kg Collaoral N.
Trockengehalt: 16 %
k-Wert: ca. 150.
Ammoniakgehalt: 0,6 %

10-20 g Collaoral N werden in einen 500 ccm Rundkolben eingewogen und mit 200 ccm Wasser und 1 g Oktadecylalkohol versetzt. Das Ammoniak wird durch ca. 1-stündiges Abdestillieren übergetrieben und in 20 ccm n-H₂SO₄ aufgefangen. Zurücktitrieren mit n-NaOH.

Viskosität: 10-40sec

Collaoral N wird in eine 500 ccm Pulverflasche mit Schraubdeckel gefüllt und die Fallzeit einer Stahlkugel (9,5 mm Durchmesser) auf einer Strecke von 10 cm beobachtet. Die gefundene Zeit wird auf eine Fallhöhe von 1 cm umgerechnet und mit Hilfe einer Viskosität-Temperatur-Kurvenschar (siehe Anlage) auf 20° extrapoliert.

Bemerkungen:

Ein Emaille-Kessel ist für die Verseifung ungeeignet, da die Emaille-Schicht stark angegriffen wird.

Die Verseifungszeit ist sehr stark von der Temperatur und dem Prozentgehalt der angewendeten Ammoniaklösung abhängig. Der Endpunkt der Verseifung ist deshalb nur durch die oben beschriebene Konsistenz-Prüfung zu erkennen.

gez: Herrle

": F(ikentscher)

Anlage:

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. He/b

10.7.41. IV

Prüfung:

Ausbeute: ca. 1900 kg Collacral N.
Trockengehalt: 16 %.
k-Wert: ca. 150.
Ammoniakgehalt: 0,6 %.

10-20 g Collacral N werden in einen 500 ccm Rundkolben eingewogen und mit 200 ccm Wasser und 1 g Oktodecylalkohol versetzt. Das Ammoniak wird durch ca. 1-stündiges Abdestillieren übergetrieben und in 20 ccm $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ aufgefangen. Zurücktitrieren mit $n\text{-NaOH}$.

Viskosität: 10-40sec ~~.....~~

Collacral N wird in eine 500 ccm Pulverflasche mit Schraubdeckel gefüllt und die Fallzeit einer Stahlkugel (9,5 mm Durchmesser) auf einer Strecke von 10 cm beobachtet. Die gefundene Zeit wird auf eine Fallhöhe von 1 cm umgerechnet und mit Hilfe einer Viskosität-Temperatur-Kurvenschar (siehe Anlage) auf 20° extrapoliert.

Bemerkungen:

Ein Emaille-Kessel ist für die Verseifung ungeeignet, da die Emaille-Schicht stark angegriffen wird.

Die Verseifungszeit ist sehr stark von der Temperatur und dem Prozentgehalt der angewendeten Ammoniaklösung abhängig. Der Endpunkt der Verseifung ist deshalb nur durch die oben beschriebene Konsistenz-Prüfung zu erkennen.

gez: Herrle

" : F(ikentscher)

Anlage:

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hauptlaboratorium

Dr. He/b

10.7.41. IV

Prüfung:

Ausbeute: ca. 1900 kg Collacral N.
Trockengehalt: 16 %
k-Wert: ca. 150.
Ammoniakgehalt: 0,6 %.

10-20 g Collacral N werden in einen 500 ccm Rundkolben eingewogen und mit 200 ccm Wasser und 1 g Oktodecylalkohol versetzt. Das Ammoniak wird durch ca. 1-stündiges Abdestillieren übergetrieben und in 20 ccm n-H₂SO₄ aufgefangen. Zurücktitrieren mit n-NaOH.

Viskosität: 10-40sec

Collacral N wird in eine 500 ccm Pulverflasche mit Schraubdeckel gefüllt und die Fallseite einer Stahlkugel (9,5 mm Durchmesser) auf einer Strecke von 10 cm beobachtet. Die gefundene Zeit wird auf eine Fallhöhe von 1 cm umgerechnet und mit Hilfe einer Viskosität-Temperatur-Kurvenschar (siehe Anlage) auf 20° extrapoliert.

Bemerkungen:

Ein Emaille-Kessel ist für die Verseifung ungeeignet, da die Emaille-Schicht stark angegriffen wird.

Die Verseifungszeit ist sehr stark von der Temperatur und dem Prozentgehalt der angewendeten Ammoniaklösung abhängig. Der Endpunkt der Verseifung ist deshalb nur durch die oben beschriebene Konsistenz-Prüfung zu erkennen.

gez: Herrle

": F(ikentscher)

Anlage:

Durchschlag

Herstellungsvorschrift für Toralit SM 18 (Acronal 10 PD):

Ansatz:

375 kg	Styrol
125 kg	Acrylsäuremethylester und
10 kg	Acrylsäure 100%ig werden in
500 kg	Wasser, enthaltend
17,5 kg	Mesapon N (80%) <u>sulfitfrei</u> , emulgiert.
<u>1000 kg</u>	

Getrennt werden 2,5 kg Natriumpersulfat in wässriger Lösung zugegeben.

Fahrweise:

Vorlage: 200 kg Emulsion werden auf 50-60° aufgeheizt und 0,5 kg Persulfat in Lösung zugegeben. Die Temperatur wird auf 80-85° gesteigert und 1/2 Std. gehalten, bis eine Dichte von 1,03 - 1,05 erreicht ist.

Zulauf: Dann wird bei 80-85° in etwa 4 - 5 Std. die restliche Emulsion nachgegeben. Nach Beendigung des Zulaufs wird die Temperatur auf 95° gesteigert und etwa 10 Minuten gedämpft. Die Emulsion enthält 0,1 - 0,2 % feinkörniges Koagulat, das vor dem Verdünnen durch Filtration entfernt werden muss.

Trocknung: im Krause- oder Nubiosa- oder Escher Wynn-Trockner.
Einluft: 100 - 105°
Innenluft: 50 - 60°.

Anmerkung: Wichtig ist, dass zur Herstellung der Emulsion ein Mesapon verwendet wird, das keine reduzierenden Bestandteile enthält (Sulfit, Hyposulfit), da diese Substanzen Vorpolymerisation der Acrylsäure verursachen. Ein für die Herstellung der Toralit-Emulsion geeignetes Mesapon kann aus Mesapon N (80%) durch 4 - 5 stündiges Kochen der wässrigen Lösung mit kleinen Mengen Wasserstoff-superoxyd erhalten werden.

gez. Be(ppel)
" F(ikenther)

E F A S K A D O K

Dr. K. Kappeler 3. 11. 40

I. G. Ludwigshafen
Hauptlaboratorium
Dr. Fri/b

Herrn Dr. Niemann

15.11.40 Blatt I.

Die partielle Hydrierung von Butindiol
zu Butendiol.

Butendiol wurde bisher entsprechend der Anmeldung O.Z. 10912 durch Hydrierung von Butindiol von einem mit Kohlenoxyd vergifteten Adkinskontakt diskontinuierlich hergestellt. Im Verlaufe der Arbeiten zur Herstellung von n-Butanol aus Butindiol ergab sich nun, dass man von Eisenkontakten zu Butendiol in guten Ausbeuten gelangen kann.

Ausführung des Verfahrens:

A.) Kontakt: Bei 450° im Wasserstoffstrom gesinterte Formlinge aus Carbonyleisenpulver, die in der Apparatur bei 400° und 200 atü H₂ nachbehandelt werden.

Preis des Kontakts:

B.) Fahrweise der Apparatur:

Bei 40 - 45 atü H₂ und 30 - 40° kann man von 1 Liter Eisenkontakt pro Tag 0,7 kg Butindiol in Form von 30%iger Lösung umsetzen. Wichtig ist dabei die absolute Konstanthaltung von Druck, Temperatur und Durchsatz. Die Temperatur muss im gesamten Kontaktraum einheitlich sein. Druck und Temperatur bei gegebenem Durchsatz werden beim Anfahren genau eingestellt und dann konstant gehalten. Erhöhung der bisherigen Ausbeute ist bei besserer Temperaturkonstanz zu erzielen. Der Kontakt zeigte bisher (nach 5 1/2 Wochen) keine Erschöpfung.

Aus einer Butindiolrohlösung folgenden Gehalts:

Butindiol	Rückstand	Propargylalkohol	Formaldehyd
31,25%	0,9%	0,8%	0,6%

wurde eine Butendiolrohlösung etwa folgenden Gehalts erhalten:

Butendiol	Butandiol	Butindiol	Ges.u. unges. C ₃ u. C ₄ Alkohole	Rückstand	Formaldehyd
27,5 %	3 %	< 0,3%	3 %	1 %	0,6 %

-/-

I. G. Ludwigshafen

Hauptlaboratorium

Dr. Fri/b

15.11.40. Blatt II.

Das Rohbutendiol hat eine Bromzahl von 160 - 170, entspricht also einem durchschnittlichen Reinheitsgrad von 91 %. Durch Fraktionierung lässt es sich weiter ^{reichtgen} verringern.

Zur Zeit sind zwei 1 Liter-Versuchs-Apparaturen mit Abgas im Bau 6 in Betrieb. Eine 8 Liter-Apparatur ist im Bau 115 im Aufbau. Um die notwendigen Mengen Butendiol herstellen zu können, ist der Bau einer weiteren 8 Liter-Apparatur (- eine zur Produktion und eine für Versuche -) und einer 30 Liter-Apparatur, die etwa 1 moto liefern soll, notwendig.

immer
Ausser mehreren Bestellungen von auswärts, die bisher nicht befriedigt werden konnten (Hydrarwerke (1000 kg), Höchst, Mainkur, Hüls u.s.w.), besteht auch innerhalb des Werkes ^{dringender} Bedarf an Butendiol zur Verwendung

für Dihydrofuran (→ Maleinsäure)	(Dr. Keller, Dr. Eilbracht)
für Diensynthesen, Butadien-mono und -diacetat,	(Dr. Krzikalla)
für Farbstoffsynthesen	(Dr. Schlichting, Dr. Hrubesch)
für Butadiendioxyd	(Dr. Jakob, Dr. Pistor).

Friedrich

Friedrich

Ludwigshafen, den 24.10.40.

Betr.: Entwicklung der Butadien-Destillation.

(Vergl. Skizze L 2473-16 v. 18.2.40,

" L 9089-8 v. 21.5.40,

" L 10486-4 v. 23.10.40.

- - - - -

In der Butadien-Ofenanlage fällt ein Dampfgemisch an, das aus etwa

11,5 % Butadien,

60 % Furan,

24,5 % Wasser und je nach Fahrweise

2-4 % Butyraldehyd

besteht. Aus diesem Gemisch muß das Butadien in vollkommen reiner Form abgetrennt werden, während das Furan, das wieder in den Ofenkreislauf gegeben wird, sowohl Wasser wie Butyr- *würde* aldehyd enthalten darf. Die in dem Gemisch enthaltenen Schwere-siedenden müssen abgeführt werden, der entstehende Butyraldehyd ist zu gewinnen, wobei der Butyraldehyd-Spiegel im Kreislauf unter 6%, bezogen auf Furan, gehalten werden soll.

Spürwürfel

Luft 2-3%

Um die günstigste Lösung zu finden, wurde eine Anzahl Schaltungsmöglichkeiten geprüft und verglichen.

Aus dem Laboratorium heraus hat sich die in Lu 392 betriebene Destilliereinrichtung entwickelt, wie sie auf beiliegender Skizze L 10486-4, Abb. 1, und auf Skizze L 2473-16, Abb. 1, gezeigt wird. In einer ersten Kolonne wird dabei Butadien und Furan vom Wasser und von den Schwere-siedenden abgetrennt. In einer zweiten Kolonne wird Butadien vom Furan abdestilliert, wobei diese Kolonne der Vereisung im Dephlegmator wegen unter einem Druck von 0,5 atü betrieben wird.

Die Kolonne II und der Kompressor können verkleinert werden, wenn in die Kolonne II nicht das gesamte Tetrahydrofuran geschickt wird, sondern nur eine Menge, die der Sättigung des Furans bei der jeweiligen Kühlwassertemperatur entspricht. In diesem Fall kommt eine Schaltung in Frage gemäß Abb. 2 der Skizze L 2473-16 oder L 10486-4. Eine weitere Verkleinerung der Kolonne II und der ~~...~~ bei einem Betriebsdruck der Kolonne von 0,5 atl notwendige Ziltsanlage ~~...~~, ist durch Einschalten eines wassergekühlten Kondensators hinter dem Kompressor und vor der Druckkolonne möglich, wie in Abb. 3 der beiden genannten Skizzen gezeigt. Eine solche Anordnung ist jedoch dann unannehmlich, wenn die Kolonne unter einem Druck betrieben wird, der eine Dephlegmierung mit Kühlwasser statt mit Sole möglich macht. In diesem Fall würde die Einschaltung des Kühlers lediglich eine höhere Belastung des Kompressors durch unlaufendes Butadien mit sich bringen. Die Destillation des Butadien unter Druck bringt die Möglichkeit einer Polymerisation des Butadien in der Kolonne, jedoch entspricht es der derzeitigen allgemeinen Auffassung, daß ein Überkopf-Destillieren von Butadien bei 3 atl unbedenklich ist.

In Abb. 4 der Skizze L 10486-4 ist eine Schaltung gezeigt, bei der das Butadien in der Kolonne I in reiner Form über Kopf destilliert werden soll. Es sollte dabei die Anlage apparativ vereinfacht werden. Jedoch zeigten Versuche, daß das Wasser in den Kopf der Kolonne gelangte und dort Schwierigkeiten macht.

Bei der in im 392 verwendeten Anordnung ist die Verschiedenheit der Betriebsbedingungen im Kolonnenober- bzw. Unterteil nicht berücksichtigt. In Abb. 5 von Skizze L 10486-4 ist diese Kolonne in 2 Kolonnen zerlegt, von denen die eine als Verdrühtungsstiele einen großen Querschnitt hat, während die Abtriebsstiele eine relativ enge Kolonne anreicht.

Abb. 6 zeigt die gleiche Schaltung, jedoch mit tief gesetztem Dephlegmator, wie sie der praktischen Ausführung entsprechen wird. Die in Abb. 1 - 6 gezeigten Vorkühler bringen eine Unterkühlung

des flüssig ablaufenden Kondensats. Die Unterkühlungswärme muß dabei in der Wasserkoch-Kolonne wieder aufgebracht werden. Schaltet man den Kühler gemäß Abb. 7, so wird das Kondensat heißer ablaufen und in der Wasserkoch-Kolonne läßt sich Dampf einsparen. Das Kondensat aus der eigentlichen Trennkolonne fließt bei der Anordnung gemäß Abb. 7 direkt in die Wasserkoch-Kolonne. Eine weitere Dampfersparnis ist möglich, wenn dieser Ablauf mit dem aus der Ofenanlage eintretenden, überhitzten Dampf seine Wärme austauscht. Das läßt sich durch eine Raschig-Ringpackung erreichen. Diese Schüttung bringt einen Wärmeaustausch zwischen Gas- und Flüssigkeit und erspart gegenüber einer Anordnung mit einem Gaskühler, der nur mit geringen Wärmeübergangszahlen arbeitet, an Kühlfläche für die Abführung der Überhitzungswärme des Ofengases.

Durch Versuche von Herrn Dr. von Kuttepoff, deren Ergebnis in Schema L 2577-16 niedergelegt ist, wurden die Mengenvhältnisse bei der Kondensation des aus dem Ofen kommenden Gases festgelegt. Die Mischungslücke macht dabei eine Trennung des Gemisches unter Einsparung einer Kolonne möglich. Die entsprechende Schaltung zeigt Abb. 9. Da das Kondensat jeweils wieder auf den Siedepunkt aufzuheizen werden muß, entsteht ein Dampfbedarf, der wesentlich höher ist als der der bisher gezeigten Schaltung, so daß eine Anordnung nach Abb. 9 wegen ihrer Unwirtschaftlichkeit nicht in Frage kommt.

Die konsequenteste Lösung wäre eine Anordnung nach Abb. 10, die eine praktisch und konstruktiv kaum durchführbare fraktionierte Kondensation zeigt. Der Kühlwasserbedarf und auch die Kühlflächen und Kolonnenquerschnitte ließen sich dabei auf ein Minimum herabdrücken. Abb. 11 zeigt eine eine besser zu verwirklichende Anordnung, jedoch ist die Schaltung gemäß Abb. 8 für den vorliegenden Zweck zweifellos ausreichend und die von den bisher vorliegenden Lösungsmöglichkeiten die geeignetste. Sie wird deshalb der weiteren Überlegung zu Grunde gelegt.

Das aus der Trennkolonne gemäß Abb. 8 austretende Gas enthält je nach Kühlwassertemperatur etwa 20% Furan. Dieses Gemisch wird, wie besprochen, komprimiert und nun entgegen der

in Lu 392 betriebenen Anlage zweckmäßigerweise kondensiert und gespeichert. Bei der Kondensation wird ^{das} Inertgas, ^{abgeführt} da es in jedem Fall im Kondensator angereichert wird und eine Beseitigung hinter der Butadien-Reinholonne, wie sie wiederholt diskutiert wurde, keinen Vorteil bringt.

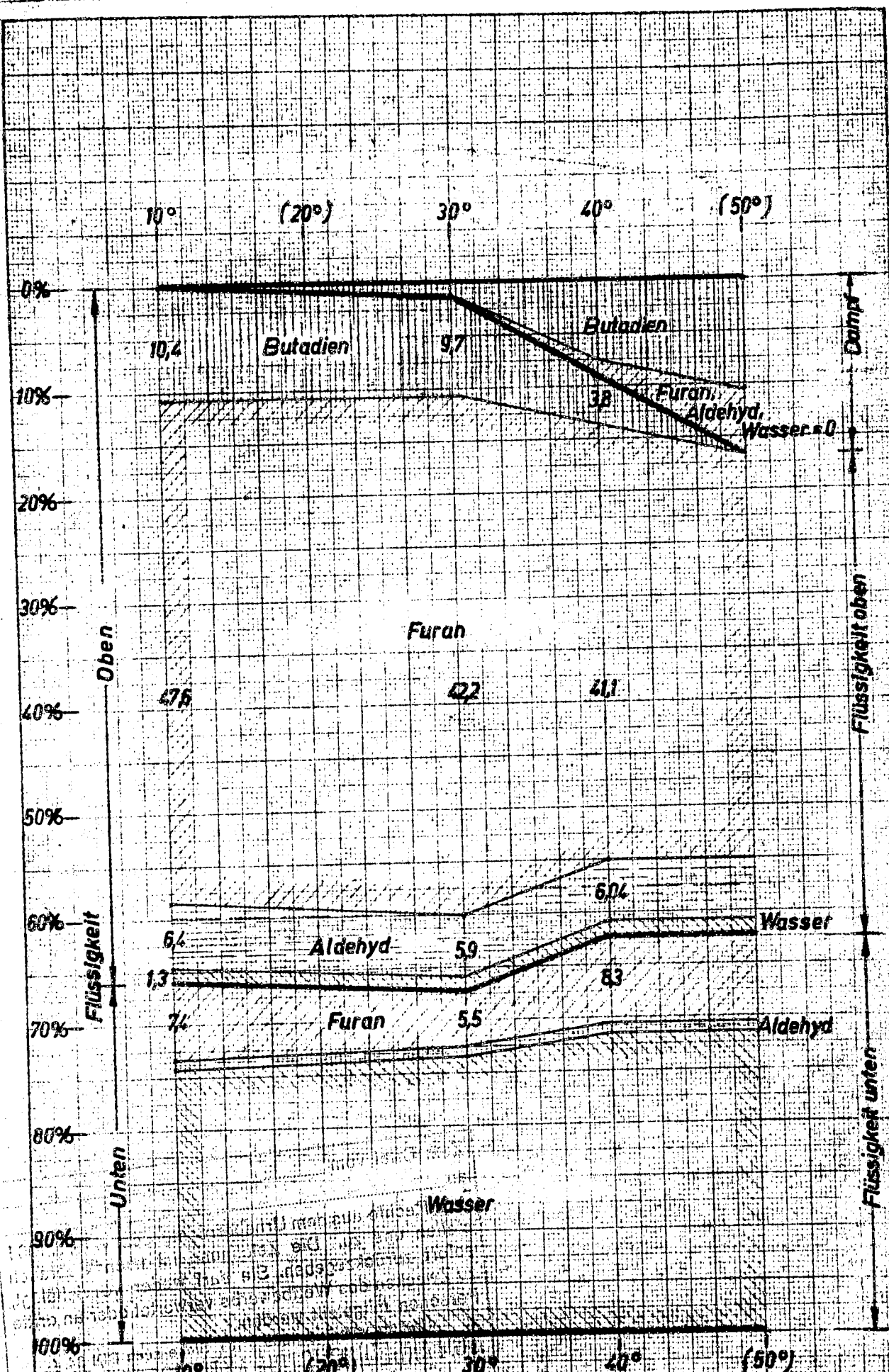
Zwischen dem Speichertank für das flüssige Butadien-Furngemisch und der eigentlichen Butadien-Kolonne wird eine KalIWäsche eingeschaltet, die den Aldehyd beseitigt. Soweit zurzeit laufende Versuche ein entsprechendes Ergebnis haben werden, kann diese Wäsche wegfallen und der Aldehyd wird durch die Destillation in der Butadien-Reinholonne gewonnen. Diese letztere Kolonne wird, wie bereits erwähnt, unter einem Druck von 3 atü betrieben, so daß eine Kälteanlage für Butadien-Aufarbeitung nicht in Frage kommt. Lediglich die Inertgasaufarbeitung wird bei starkem Anfall von Inertgas zweckmäßig mit einer kleinen Kälteanlage ausgestattet. Der Butyraldehyd wird durch Abzweigen eines Anteiles des in der Kolonne I, Abb. 8, anfallenden Fuzurs (das vorher vom Butadien durch Entgasung befreit wird) und durch Destillation dieses Furan-Anteils gewonnen.

Damit liegt die Anordnung einer Butadien-Aufarbeitung für das Roppeverfahren grundsätzlich fest.

Überlegungen sind noch notwendig, insbesondere in der Frage der Butylaldehyd-Gewinnung. Durch eine Schaltung gemäß Abb. 13 läßt sich die Menge des in der Alkaliwäsche vernichteten Aldehyds verkleinern. Möglicherweise gelingt die Reindestillation des Butadien ohne Alkaliwäsche. Versuche im Hauptlabor, um einwandfreie Unterlagen zu bekommen, laufen seit einiger Zeit.

Es muß erwähnt werden, daß die Planung der gesamten Anlage wesentlich von dem Ergebnis des Betriebsversuches in Lu 392 abhing, der seit 2 Wochen mit reinem 1-4 Glykol läuft, und der den Beweis erbrachte, daß bei dem Roppe-Verfahren eine Propylendestillation nicht notwendig ist.

Lamy
Heinrich



Messversuche des Hauptlabor Lu. Dr. v. Hülsehoff vom 30.3.44. Werte für 50° korrigiert, für 20° interpoliert

DIN - Form A 47 (210x297 mm)

La. 16. 8. 40.

Herstellung von α -Oxyketonen aus Alkinolen.

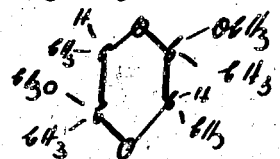
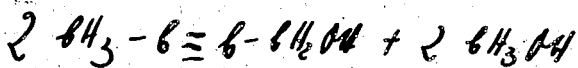
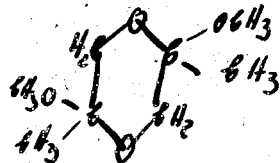
I. Sauer Versäufung des Alkoholanlagerungsprodukts.

Mit dem in O. 2. 11606 beschriebenen

Katalysator (rotter Quecksilbersatz und Borfluoridverbindungen) erhält man aus den Acetylenalkoholen $H-C \equiv C-C-OH$

durch Anlagerung von gesättigten Alkoholen Glycerin
des 2.5-Diaz - 2.5-Di-alkyl-1.4-dioxan.

z. B.



Die Umsetzung wird so angeführt, dass man unter Rühren zu dem in Alkohol suspendierten Katalysator Acetylenalkohol hineintröpfeln lässt. Die Reaktion ist stark exotherm und verläuft quantitativ. Die Umsetzung ist in sehr kurzer Zeit beendet.

Durch Versäufen mit wässrigen Säuren erhält man aus den Dioxanderivaten die α -Ketonalkohole.

Ja auch die Versäufung quantitativ verläuft, erhält man die Ketonalkohole in guter Ausbeute.

Die Reinherstellung der Ketonalkohole gelingt besonders gut durch Destillation mit Methylenglycol.

Besonders die Herstellung des Propylacetons gelingt auf diese Weise recht gut. Nach den bisher bekannten Literaturangaben war die Herstellung des Propylacetons deshalb besonders schwierig, weil es sich aus wässriger Lösung nicht durch Ausschleuen oder durch Destillation abtrennen lässt.

Beim Destillieren mit Methylchlorid destilliert ein Gemisch von Methylchlorid und wenig Wasser ab. Beim Abkühlen dieses Gemisches scheidet sich das Wasser größtenteils ab und das Methylchlorid kann wieder in die wässrige Propylacetonslösung zurückgeführt werden.

Es gelingt so das Propylacetone in Ausbeuten von 70-80% aus dem Propylalkohol zu gewinnen.

Ähnliche Ausbeuten wurden auch bei der Herstellung des Acetons aus Butan (3) u (2) und bei der Herstellung des Propylisopropylmethylketons aus Methylbutanol erhalten.

Die Herstellung der cyclischen Acetale sowie deren Verseifung zu den α -Ketonalkoholen erfolgt in einem Arbeitsgang.

Auch aus dem Butindiol sowie aus dem Hexindiol erhält man durch Methylenanlagerung in guter Ausbeute die schon kristallisierten Methylcycloacetale.

Die Verseifung der Butindiolanlagerungsprodukte führt auch hier zu einem Ketonalkohol.

Es ist wahrscheinlich das Ketoanhydrid entstanden
Sdp. 94-96° bei 10 mm Hg. Ausbeute ca 60-70%.

II Anlagerung von Wasser an Acetylalkohole.

Es wurde gefunden, dass auch die Herstellung des
 α -Ketoalkohole durch direkte Wasseranlagerung
an Acetylalkohole gelingt.

Die Reaktion kann sowohl mit Quecksilber-Propylsulfid,
Verbindungen wie mit Quecksilbersulfid als Katalysator
durchgeführt werden.

Die Anlagerungsreaktion verläuft auch exotherm,
jedoch ist die spezifische Reaktionswärme geringer wie bei
der Anlagerung von Alkoholen.

Oxyaceton aus Propargylalkohol,

Acetoin aus Butinol und

Oxyisopropylmethylketon aus Methylbutinol konnten bisher
in Ausbeuten von 60-70% erhalten werden. (Oxyaceton in Ausbeuten bis
ca. 80%)

Auch bei Butinol findet bei der Anlagerung
von Wasser in Gegenwart von Quecksilberkatalysatoren
Reaktion statt. Die Reaktionsprodukte konnten bisher
jedoch noch nicht identifiziert werden.

Pascher.

Darstellungsvorschrift für Kontakt 40/46.

1480 g Kobaltnitrat 6 H₂O,
520 g Mangannitrat 6 H₂O,
80 g Silbernitrat

werden in

3 Ltr. Wasser gelöst, filtriert und auf
1000 g italien. Bimsstein (2 - 4 mm) besprüht.
Die Temperatur ist so hoch zu halten, dass
sich die Nitrate zum Teil zersetzen (schwarz werden),
4 Stunden bei 400° muffeln.

Die Regeneration des Kontaktes wurde erst einmal
erfolgreich versucht und erscheint möglich. Sie
erfolgte in der Weise, dass der Kontakt zuerst
mit Methanol gewaschen, hierauf im Luftstrom auf
der Reduktionstemperatur (300 - 320°) erhitzt und
anschliessend mit Wasserstoff kurz reduziert wurde.
Die direkte Reduktion (ohne vorgeschaltete Oxydation)
lieferte keine brauchbaren Ergebnisse.

D.

Hauptlaboratorium Ia.

Dr. Niemann

Ia., den 15. Dezember 1939.
Dr. Ju/fr.

Hydrierung von 1.4-Butindiol in Ia 529.
vom 18.9. - 22.11.1939.

Es wurden

23 760 kg 31,3%ige,
11 800 kg 33,1%ige und
30 900 kg 33,0%ige

Butindiolrohlösung hydriert, deren Zusammensetzung aus folgender Tabelle ersichtlich ist. Die Butindiolrohlösung enthielt geringe Mengen Eisen gelöst, das durch Behandeln mit NaOH gefällt und entfernt wurde:

% Butindiol	% Rückstand/ 100 g Lösung	% Formaldehyd	% Propargyl- alkohol	pH
31,3	1,3	0,85	1,5	6,7
33,1	0,85	0,6	1,0	6,9
33,0	1,15	0,5	1,0	6,8

Als Katalysator wurde zu 2/3 ein Ni-Cu-Cr-Kontakt mit 16% Nickel auf Kieselsträngen und zu 1/3 ein Kontakt mit 9% Nickel verwendet, wobei der niedrigprozentige Kontakt in oberen Teil des Ofens angeordnet wurde, um eine bessere Verteilung der Reaktionswärme zu erzielen. Der Kontakt wurde entgegen früheren Versuchen länger reduziert, was sich als günstig erwiesen hat.

In den ersten 8 Tagen verlief die Hydrierung ziemlich einheitlich, wurde dann aber plötzlich durch Anwesenheit von größeren Mengen Kohlenoxyd im Nullgas gestört. Der CO-Gehalt im Nullgas beträgt nach Angabe der Wasserstoffreinigung Oppau durchschnittlich 0,00%. Im Verlauf der Hydrierung trat nun eine dreimalige Störung durch CO ein, was jedesmal ein Absinken der Temperatur im oberen Teil des Ofens und gleichzeitig höhere Jod- und Carbonylzahlen zur Folge hatte, welche durch Erhöhen der Temperatur im mittleren/unteren Teil des Ofens wieder besser wurden. Die Störung dauerte zwar nur einige Minuten, jedoch genügte es, um die Aktivität des Kontaktes wesentlich herabzusetzen. Es waren vorübergehend am 27.9. = 3% CO, am 9.11. = 0,1% CO und am 18.11. = 8% CO im Nullgas. Die Carbonylzahlen stiegen dadurch auf 22 bzw. 15 und 95 an an, was 3,5%, 2,38% und 15% Oxybutyr-aldehyd entspricht.

-/-

Am 2.8. wurde der Versuch unterbrochen und der Kontakt nochmals reduziert, jedoch wurde die ursprüngliche Aktivität nicht wieder erhalten, welche dann durch die späteren CO-Störungen noch weiter nachliess. Am 14.10. - 6.11. wurde der Versuch nochmals unterbrochen wegen Mangel an Ausgangsmaterial.

Die durch die CO-Störungen anfallende schlechte Lösung wurde nochmals hydriert, wobei die Carbenylzahl auf 1,5 zurückging. Die teilweise Verwendung des niedrig prozentigen Kontaktes hat sich hier nicht bewährt, da er durch CO rascher vergiftet wurde.

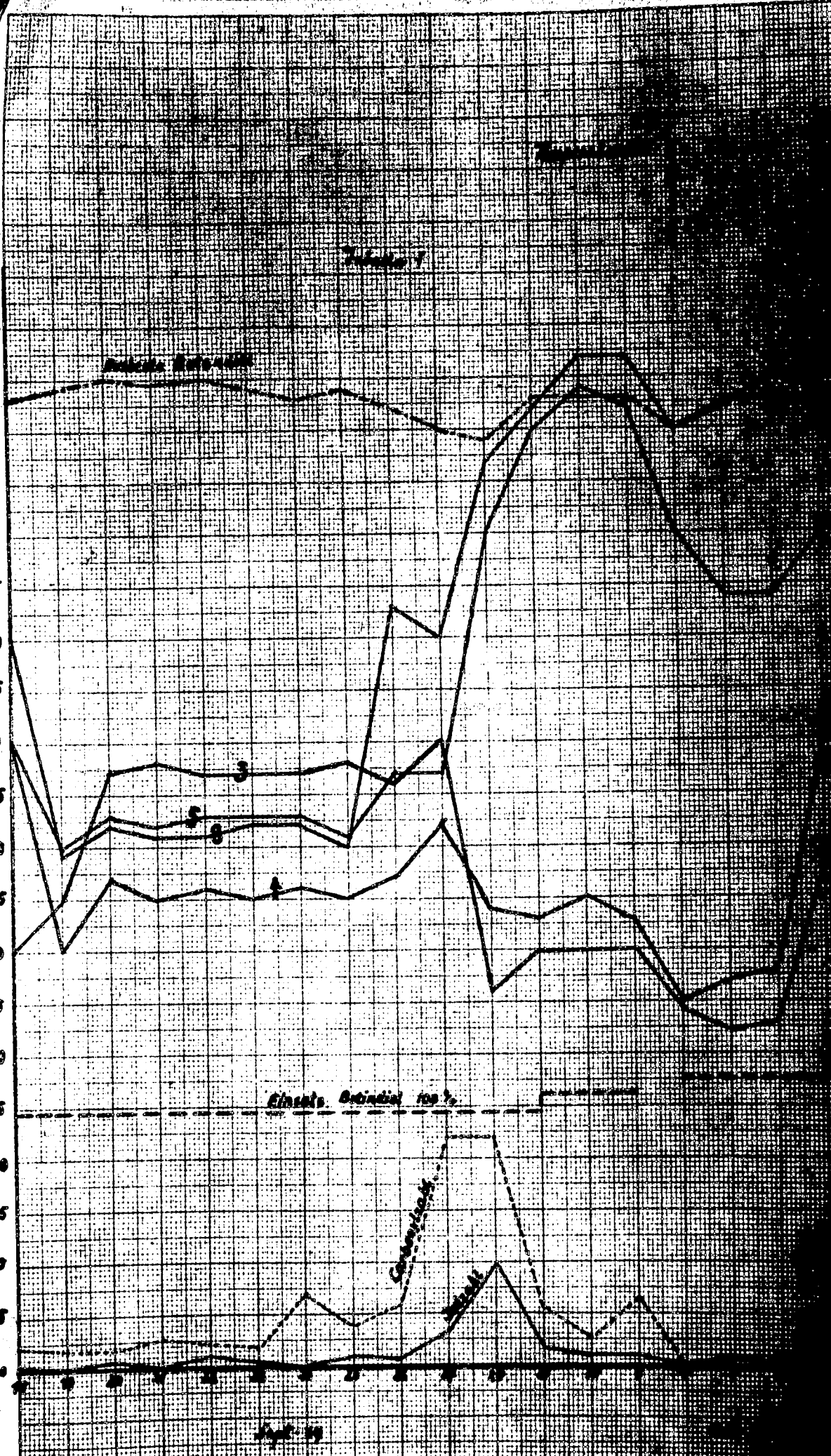
/ Der Verlauf der Reaktion ist aus den beigelegten Kurven ersichtlich.

*J. J. F. M.
Keppe*

Anlage: 2 Kurven.

β an: Herrn Dir. Dr. Keppe
" Dr. Niemann *M*
" Dr. Steinhofer
" Dr. Seydel

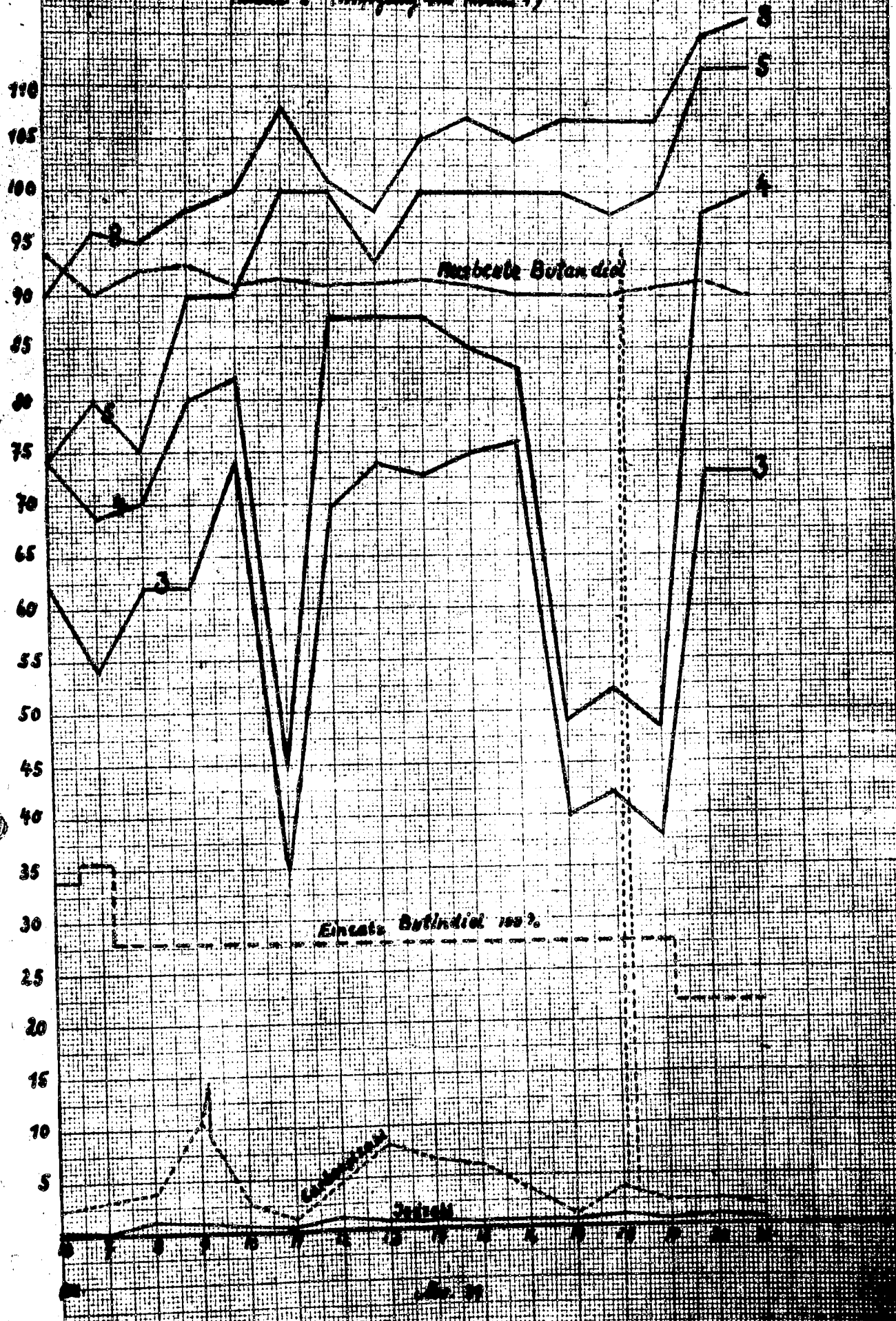
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 2 (210 x 297 mm)

Tabelle 2 (Fortsetzung von Tabelle 1)



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Hydrierung von 1.4-Butindiol in Lu 529

vom 18.9. - 13.10.1939

Ofen I (350 Ltr. Kontaktraum).

Es wurden 23760 kg 31,3%ige und 11800 kg 33,1%ige Butindiol-
rohlösung hydriert.

% Gehalt	% Rückstand	% Formaldehyd	% Propargylalkohol	P H
31,3	1,3	0,85	1,5	6,7
33,1	0,85	0,6	1,0	6,9

Als Katalysator wurde zu $\frac{2}{3}$ ein Ni-Cu-Cr-Kontakt mit 16% Nickel auf Kieselsträngen und zu $\frac{1}{3}$ ein Kontakt mit 9% Nickel verwandt, wobei der niedrig %ige Kontakt im oberen Teil des Ofens angeordnet wurde, um eine bessere Verteilung der Reaktionswärme zu erzielen. Der Kontakt wurde entgegen früheren Versuchen länger reduziert, was sich als günstig erwiesen hat (gute Jod- und Carbonylzahlen).

a) Hydrierung der 31,3%igen Lösung.

Der tägliche Durchsatz betrug am Anfang 588 kg Butindiol (Belastung 1 : 1,68) und gegen Ende 633 kg Butindiol (Belastung 1 : 1,8). Am 28.9.39 trat infolge grösserer Mengen CO im Nullgas eine teilweise Vergiftung des niedrig %igen Kontaktes ein, was ein Absinken der Ausbeute und ein plötzliches Ansteigen der Jod- und Carbonylzahlen zur Folge hatte. Durch Erhöhen der Temperatur im mittleren und unteren Teil des Ofens wurden jedoch wieder bessere Resultate erzielt. Im oberen Teil des Ofens stieg die Tem-

peratur trotz starker Verminderung des Kreisgases nicht mehr an.

b) Hydrierung der 33,1%igen Lösung.

Der Kontakt wurde vorher nochmals 10 Stunden bei 300 - 330° reduziert und die Hydrierversuche nach 6-tägiger Unterbrechung fortgesetzt.

Der tägliche Durchsatz betrug am Anfang 668 kg Butindiol (Belastung 1 : 1,9) und wurde auf 810 kg gesteigert (Belastung 1 : 2,31).

Die Temperaturen blieben zunächst wie gegen Ende der vorhergehenden Hydrierung, jedoch stieg nach 3 Tagen die Temperatur im oberen Teil des Ofens stark an, sodass wieder mehr Kreisgas nötig war.

Die Hydrierversuche mit diesem Kontakt werden fortgesetzt.

I. G. Ludwigshafen Hauptlaboratorium

Tag 27. 10. 39 Blatt 3
Dr. Ju/Ri.

Datum:	Temperaturen:			cbm Kaltgas	cbm Heizgas	kg Zugang / Std.	% Ausbeute	Jodzahl	Carbonylzahl
	3	5	8						
18. 9.	40	60	70	6	0	24,5	93	0,27	2,2
19. 9.	45	50	49	11,5	0	"	94	0	1,7
20. 9.	57	53	52	10,4	0	"	95	0,5	1,7
21. 9.	58	52	51	11,5	0	"	94,5	0	2,8
22. 9.	57	53	51	11,2	0	"	95	1	2,4
23. 9.	57	53	52	10,2	0	"	94	0,35	1,6
24. 9.	57	53	52	11,2	0	"	93	0	7
25. 9.	58	51	50	11,2	0	"	94	0,8	3,8
26. 9.	56	57	73	11,5	0,5	"	92	0,7	6
27. 9.	60	57	70	11,5	0,5	"	90	2,96	22
28. 9.	36	80	87	5	1	"	88	9,9	22
29. 9.	43	90	92	4	0,5	"	93	1,8	5,6
30. 9.	40	94	97	4	0,5	26,37	95	0,96	2,8
1. 10.	40	92	97	4	0,6	"	93	0,94	6,7
b									
8. 10.	34	80	90	4	1	27,75	90	0	0
9. 10.	32	74	92	4	1,5	"	92,5	0,95	0,56
10. 10.	33	74	95	4	2	"	93	0	1,35
11. 10.	48	80	94	5	2,8	"	93	0	0
12. 10.	65	74	92	10,2	1,7	33,75	95	0,55	1,65
13. 10.	62	74	90	10,0	1,6	33,75	94	0,24	2,46

Heinrich Jün

Herrn Direktor Dr. *R*

IV.-Abteilung.

Dr. Sch. / Wi.

Dr. Steinhofer

gez. Baumann
gez. Appenzeller

24. Mai 1939 *beluz*

Dr. Niekamp

Hydrierung von 1,4-Butindiol in La 529.

Die Versuche zur Hydrierung von 1,4-Butindiol in La 529 wurden im Februar 1939 fortgesetzt und zwar wurden 13 390 kg Butindiollösung (= ca. 5 690 kg 100 %ig) hydriert.

Die Apparatur enthielt noch den im Dezember 1938 verwendeten Nickel-Kupfer-Chrom-Katalysator Nr. 27538 auf Bimsstein, der auch für diesen Versuch benutzt wurde. Die zu hydrierende Butindiollösung wurde von der V-Harz-Fabrik (Dr. Kefzner) geliefert und enthielt 38 - 42,5 % Butindiol. Wegen der hohen Konzentration der Lösung gelang es nicht, die Temperaturen im ersten Drittel des Ofens genügend niedrig zu halten und somit die starke Butanolbildung zu verhindern. Der Verlauf der Reaktion ist aus den beigefügten Kurven ersichtlich.

Der Katalysator erwies seine Brauchbarkeit trotz seines längeren Stehens unter Nullgas und es war die Abspülung von Metallen bei diesem Versuch gering. Die Carbonylsahlbildung konnte, trotz höherer Temperaturen im unteren Teil des Ofens, nicht verhindert werden, sondern es wurde lediglich eine Erniedrigung der Carbonylsahlien erreicht.

Am 23. Februar wurde der Versuch unterbrochen, um einen

2. Juni 1939
Q 2225

Durchschlag

24. Mai 1939. - 2 -

neuen Katalysator einzufüllen. Im März 1939 (vgl. Tabelle 2) wurde die Apparatur nach einigen Abänderungen mit einem neuen Ni-Ku-CP-Katalysator auf ART 4-Kohle in Betrieb genommen. Es standen 11 606 kg Butindiollösung vom Februar und März und 5 955 kg Lösung (nach dem Rieselfverfahren) zur Verfügung. Diese Lösungen nacheinander verarbeitet, liessen sich nur schlecht hydrieren und ergaben 1.4-Butylenglykol mit hohen Jod- und Carbonylsahlen. Zum Vergleich wurde die Hydrierung der nach dem Rieselfverfahren hergestellten Lösung in einer 1-Ltr-Drehbombe mit Raney-Nickel ausgeführt und dieser Versuch ergab ebenfalls schlechte Werte (JZ 8-9, OZ :45). Die gelieferten Butindiol-Lösungen enthielten ferner grössere Mengen Eisen und Aluminium gelöst, die von der langen Lagerung herrührten und die sich auf dem Katalysator niederschlugen und seine Aktivität weiterhin schwächten.

Aus dem Gesagten geht eindeutig hervor, dass die schlechten Hydrierungsergebnisse in Lu 529 nicht auf den Katalysator, sondern auf die Butindiol-Lösungen zurückzuführen sind. Nach einmaliger Hydrierung der Lösung wurde diese bei 100 - 120° C nachhydriert und dadurch eine OZ von durchschnittlich 20 erhalten. Die Lösung aus dem Rieselfverfahren musste sogar dreimal hydriert werden, um ein brauchbares Produkt zu erhalten.

gez. Schulz
Seydel

Anlage.
Durchschlag an:
Hauptlabor.

Durchschlag

Handwritten title or label at the top center of the page.

Handwritten text, possibly a date or reference number, located below the title.

Vertical handwritten text along the left margin, possibly a list of values or a scale.

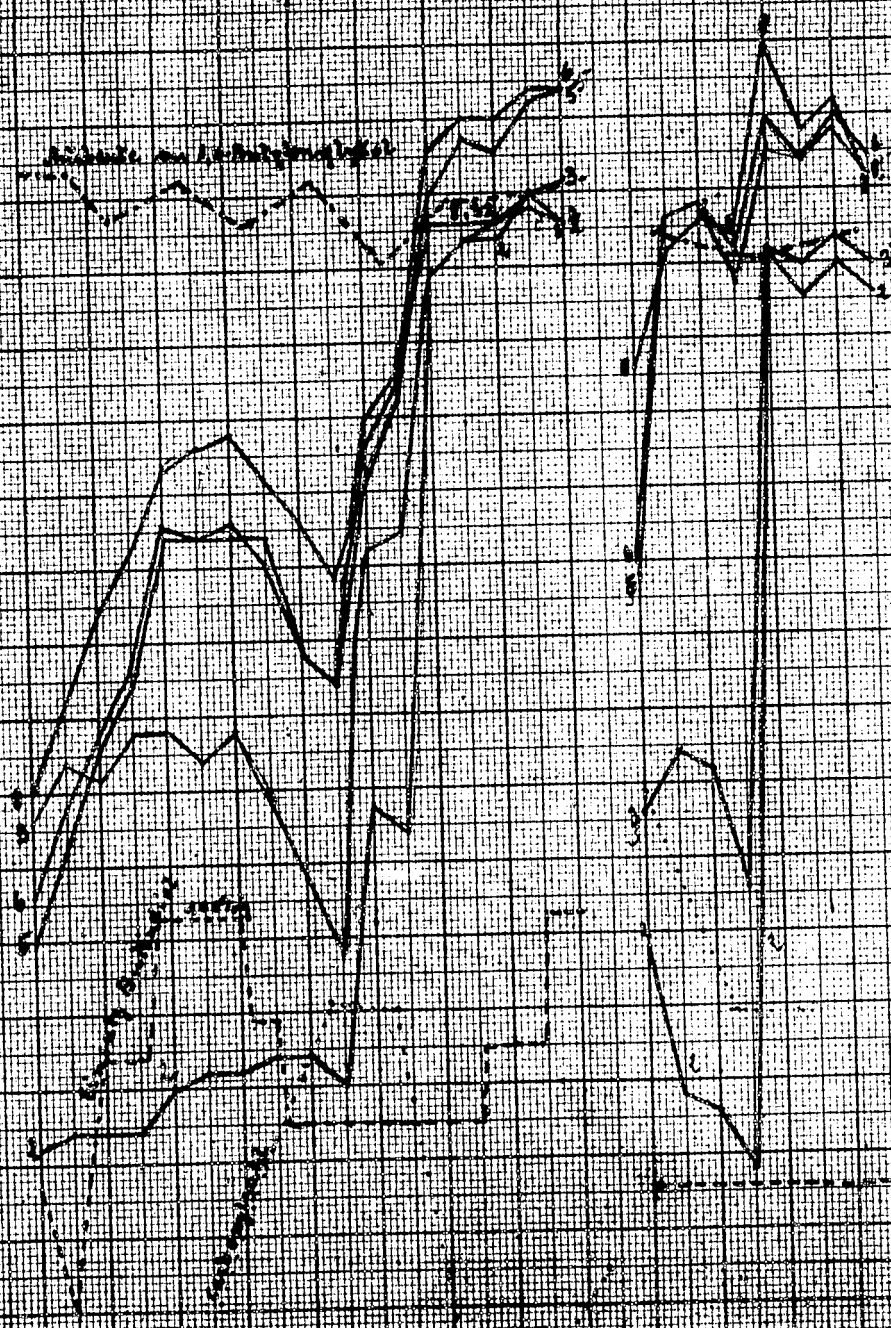
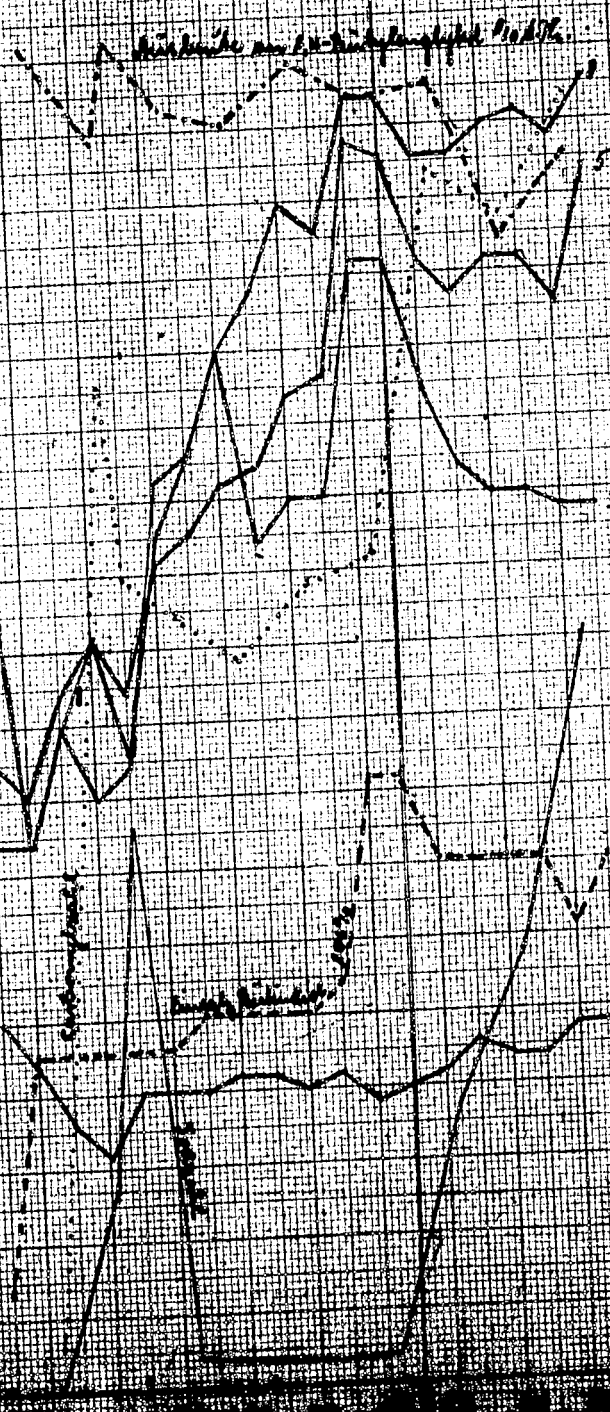


Table 2

Reinforcement of concrete - Reinforcement and concrete

Dr. G. Schmidt No. 22, 1935

9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0



Lage der Meßstellen im Hydrometer 1 Lit 529.

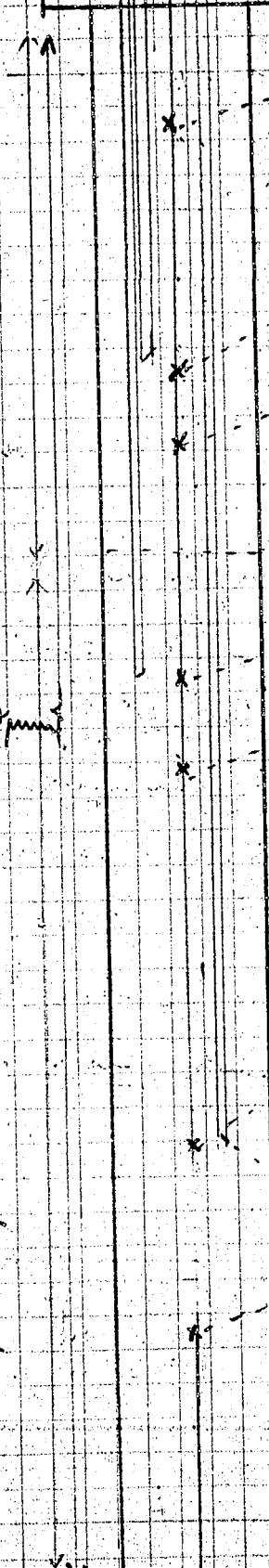
Halbgeschw. 2.

Halbgeschw. 3 im Kopf

ca. 10 cm langer Halbzylinder

1200 mm

ca. 3 cm langer Halbzylinder



Meßstelle 2 bei 785 mm : 25-35%

Meßstelle 3 bei 2625 mm : 45-70% (65%)

Meßstelle 4 bei 3155 mm : 45-55%

Meßstelle 5 bei 5000 mm : 50-68%

Meßstelle 6 bei 5500 mm : 33-50%

Meßstelle 7 bei 8370 mm : 50-70%

Heizmanschiff

Meßstelle 8 bei 9600 mm : 55-80%



Länge der Meßstellen zur Hydranten 1 bei 529.

Halbgeschw. 2.

Halbgeschw. 3 hyr. Meßposten



ca. 10 m lang

12000 mm

ca. 20 m lang

Meßstelle 2 bei 785 mm : 25-35%

Meßstelle 3 bei 2625 mm : 45-70% (65%)

Meßstelle 4 bei 3155 mm : 45-55%

Meßstelle 5 bei 5000 mm : 50-68%

Meßstelle 6 bei 5500 mm : 33-50%

Meßstelle 7 bei 8370 mm : 50-70%

Heijmannsbrunn

Meßstelle 8 bei 9600 mm : 55-80%



Lage der Meßstellen im Hydranten 1 Lu 529.

Kaltgaschw. 2.

Kaltgas 3 im Kaltgas

ca. 1000 mm Kaltgas

Meßstelle 2 bei 785 mm : 25-35%

Meßstelle 3 bei 2625 mm : 45-70% (65%)

Meßstelle 4 bei 3155 mm : 45-55%

12000 mm

Meßstelle 5 bei 5000 mm : 50-68%

Meßstelle 6 bei 5500 mm : 33-50%

ca. 2000 mm Kaltgas

Meßstelle 7 bei 8370 mm : 50-70%

Heizmanschaft

Meßstelle 8 bei 9600 mm : 55-80%

V

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Herrn Dir. Dr. ANDROS

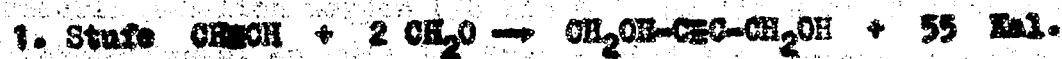
15.4.39

Anlage

Kredit für die Versuchsanlage zur Herstellung von Butadien
aus Acetylen und Formaldehyd.

ANMERKUNG I.

Kurze Beschreibung des Verfahrens.



Katalysator:

Der Katalysator besteht im wesentlichen aus Kupferacetylid, das auf Kieselsträngen aufgebracht ist. Die Entwicklung des Acetylids aus Kupferkarbonat oder -oxyd erfolgt in Turn.

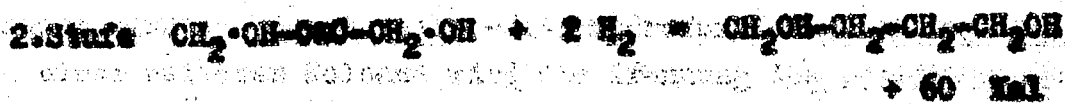
Acetylen und 30%iger Formaldehyd werden im Rieselverfahren über den fest angeordneten Kontakt gelistet. Das Acetylen wird im Kreislauf ungesaugt.

Druck: 4 - 5 atü

Temperatur: 90 - 120°.

Es entsteht 1.4-Butindiol, daneben geringe Mengen Propargylalkohol, der im Kreislauf in den Prozess zurückgeführt wird. Das aus dem Formaldehyd stammende Methanol wird durch Destillation vom Propargylalkohol abgetrennt. Die entsprechend obiger Gleichung entwickelte Wärme wird durch das Acetylenkreisgas abgeführt.

Die Ausbeute im Technikummaßstab beträgt 93 - 95%, bei Rückführung des Propargylalkohols 98%. Die Versuche in Ia 295, bisher ohne Zurückführung des Propargylalkohols verlaufen mit 90 - 93% Ausbeute.



Katalysator:

Nickel-Kupfer mit Chrom aktiviert auf Bismstein.

Herrn Hr. Dr. AMBROS

15.4.39

II der
Anlage

Die in der ersten Stufe anfallende wässrige 35%ige Butandiol-Lösung lässt man über den Kontakt rieseln. Wasserstoff wird bei 200 atü ungepumpt, um die Wärme abzuführen ^{hierzu} ist etwa die 80-fache Menge Wasserstoff (gegenüber der Theorie) in Kreisgas notwendig. Die Temperatur soll im oberen Teil des Turmes möglichst niedrig gehalten werden (20 bis 60°) um die Butanolbildung zurückzudrängen. Am Ende des Turmes wird die Temperatur auf etwa 90 bis 100° gesteigert, wodurch geringe Mengen des gebildeten Oxybutyraldehyd in 1.4-Butandiol übergeführt werden.

Die Destillation der wässrigen Lösung des 1.4-Butandiole erfolgt in der Weise, dass zunächst bei gewöhnlichem Druck Wasser, dann im Vakuum 1.4-Butandiol abgetrieben wird.

Es sind z.Z. Versuche im Gang, die zur Abführung der Wärme notwendige Wasserstoff-Kreisgas-Menge zu bestimmen, ausserdem Katalysatoren mit längerer Lebensdauer zu finden. Die Ausbeuten im Laboratorium ^{mit Verschiebung zu b} betragen bis zu 97%, in Lu 529 90 bis 93%. Daneben entstanden bis zu 4% Butanol. Der Rest war Rückstand bei der Destillation.



Kontakt: 40% Natriumphosphat,
5% Phosphorsäure und
54% Graphitkörner.

Eine 60% wässrige Lösung aus destilliertem Butandiol wird verdampft und über einen Überhitzer in den Kontaktraum geführt.
Temperatur: 270 - 300°.

Es entstehen 20% Butadien neben Tetrahydrofuran und Wasser, das Wasser wird von dem Butadien-Tetrahydrofuran-Gemisch abgetrennt. In einer weiteren Kolonne wird die Trennung des Butadiens von Tetrahydrofuran durchgeführt. Das Tetrahydrofuran geht in den Verdampfer und in Kreislauf in den Prozess zurück. Ein Teil wird durch Natronlauge-Wäsche von geringen Mengen Butyraldehyd befreit. Das Butadien wird mit Lauge gewaschen und mit Kalium

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Herrn Dir. Dr. AMBROS

13.4.39

W. 607
A. 122

getrocknet.

Ausbeute: In der Technikums-Kreislauf-Apparatur im Durchschnitt
94 - 95%, Lebensdauer des Kontaktes etwa 4 Wochen.

Bei der Herstellung wurde festgestellt, dass die...
gen...
...
...

...
...
...

...
...
...

efu
efu

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Hauptlaboratorium

Herrn Dr. Dr. ANDROS

13.4.59

26.04
Anlage

getrocknet.

Ausbeute: In der Technikum-Kreislauf-Apparatur im Durchschnitt
94 - 95%, Lebensdauer des Kontaktes etwa 4 Wochen.

1. Bei der Herstellung wurde festgestellt, dass die Kontaktfläche für
den Kontaktkontakt verkleinert sind. Die Kapazität der Kontakt-
Kontaktfläche wurde auf 1000 pF bestimmt. Die Lebensdauer
wurde auf 4 Wochen bestimmt.

2. In der Kontaktfläche wurde festgestellt, dass die Kontaktfläche
verkleinert sind, wurde die Kapazität der Kontaktfläche
auf 1000 pF bestimmt. Die Lebensdauer wurde auf 4 Wochen
bestimmt.

3. In der Kontaktfläche wurde festgestellt, dass die Kontaktfläche
verkleinert sind, wurde die Kapazität der Kontaktfläche
auf 1000 pF bestimmt. Die Lebensdauer wurde auf 4 Wochen
bestimmt.

26/4

Herrn Dir. Dr. AMBROS

13.4.59

20.207
Anlage

getrocknet.

Ausbeute: In der Technikums-Kreislauf-Apparatur im Durchschnitt 94 - 95%, Lebensdauer des Kontaktes etwa 4 Wochen.

1) Bei der Untersuchung wurde festgestellt, dass die...

2) In der...

3) Bei der...