

NPA 17

START

REL NO.

116

GENERAL SUBJECT PAGE

- I. ALKYLATION, SYNTHESIS AND MISCELLANEOUS FROM FILES OF DR. HENON.
- II. BIRCHER FUELS FROM MICHAEL PROCHON AND COAL HYDROGENATION.
- III. CORRESPONDENCE AND MEETINGS OF DRUGA PERSONNEL WITH APOLLO REFINERY AND SOME ROMANIAN FIRMS.
- IV. SPECIFICATIONS OF SOY OIL (YAFFER-ORL-BLAD).
- V. DRAWINGS FOR THE COPPER TEST APPARATUS FOR WEAR AND TEAR.
- VI. CRACKING CATALYST FOR THE MOONBERGHEIM PLANT.
- VII. MISCELLANEOUS REPORTS AND MEETINGS OF MEETINGS.
- VIII. REPORTS ON VARIOUS PROCESSES - DR. KRUMER.
- IX. SO-OIL FROM METHYLENE MADE BY THE HENON'S PROCESS.
- X. PAPERS AND REPORTS: CORROSION IN MOTORS; VARIOUS CHEMICAL EQUILIBRIA; RECOIL OF BROKEN PRESSURE TUBES; ALCOHOL POLYMERIZATION; METHYLENE OXIDE.
- XI. COAL PETROGRAPHY AND HYDROGENATION.
- XII. REPORTS AND PAPERS ON VARIOUS HYDROGENATION TOPICS FROM FILES OF DR. PUPPER (LOUWISGRAPPE).

REF. NO.

Source of Documents: Oriskany Central I.S. Library

Folder Nos.: (I) 81/1-22 (21) 81/1-29 (III) 89/X-217
(IV) 89/1-31 (V) 89/1-29 (VI) 89/X-26
(VII) 81/III-330 (VIII) 825/III-210
(IX) 825/III-28 (X) 821/X-40
(XI) 821/IX-45
(XII) Item 1-24, 81/III-01
25-27, 81/III-03
28-29, 81/III-06
30, 81/III-07
31-48, 81/III-011
49-50, 81/III-02

Filed by: JICA

Date:

INDEX

FRAGE NUM.

Abbildung, arbeitslos und miscellaneous from files of Dr. Kopp.	
1. Katalytische Verfahren. Katalytische Prozesse für aufbereitete shale oil gasoline. April 14, 1942.	1 - 2
2. Aufschlammfiltrationsversuche mit Essigsäure, Aceton und deren Furfural-Gemisch. Experiments on filtration of sludge with acyl acetate, Acetone and their furfural mixtures. March 28, 1942.	3 - 4
3. Gewinnung von ungesättigten Crackgasen aus Wasser- stoff-reichen Mitteln. Production of unsaturated crack gases from hydrogen rich middle oils. November 12, 1941.	5 - 14
4. Schätzung des Katalysatorbedarfs für die Dehydrierung. Estimate of aluminum oxide requirements for dehydration. October 2, 1941.	15 - 19
5. Schema Alkylnat-Anlage. Scheme of Alkylnat plant. May 12, 1941.	20 - 22
6. Material für die Synthesedüngung am 16.7.42. Kohlenwasserstoffsynthese. Stand der Schaufahrweise. Report for the "Sparte" meeting of July 16, 1942. Kohlenwasserstoffsynthese. Status of foam method of production.	23 - 26
7. Besprechung über Kohlenoxyd - Wasserstoff - Synthesen. Berlin, Ländertank. 1. Juli 1941. Conference on carbonoxide - hydrogen synthases - July 1, 1941.	27 - 39
8. Versuche mit H ₂ -CO ₂ -Gemischen unter DHD-Bedingungen. Experiments with hydrogen - carbon dioxide mixtures under DHD conditions. March 2, 1942.	40 - 48
9. Bericht: Kohlenwasserstoff-Synthese in Gegenwart von Eisenkatalysatoren. Schreiben der Zehrunion vom 12.4.41. Memorandum on hydrocarbon synthesis with iron catalysts. June 15, 1941.	49 - 50
10. Oxo-Reaktionen; kontinuierliche Versuche. Oxo reactions; continuous experiments. April 25, 1940.	51 - 52

INDEX

11. Zur Selektivität der Butandehydrirung. Concerning the selectivity of butane dehydrogenation. November 5, 1941.	53 - 54
12. Butandehydrirung mit Gasumwälzung. Butane dehydrogenation with gas recirculation. October 19, 1941.	55 - 61
13. Zur Selektivität der Butandehydrirung. Concerning the selectivity of butane dehydrogenation. October 31, 1941.	62 - 64
14. Selektivität der Butandehydrirung. Selectivity of the butane dehydrogenation. October 15, 1941.	65 - 70
15. Dehydrierung von n-Butan. Dehydrogenation of n-butane. October 3, 1941.	71 - 72
16. Drucklose n-Butandehydrirung mit Oppauer Kontakt. Dehydrogenation of n-butane with Oppauer catalysts at normal pressure. September 13, 1941.	73 - 77
17. Derzeitiger Stand der Dehydrierung von Propan, n-Butan und i-Butan. Present status of the dehydrogenation of propane n-butane and i-butane. July 26, 1939.	78 - 84
18. Versuche zur Butan-Isomerisierung. Experiments on butane isomerization. July 12, 1941.	85 - 87
19. Gesamtbutan- und Isobutan-Gehalt. Effect of different methods of operation on the total butane and iso-butane formation in the catalytic pressure hydrogenation. January 3, 1941.	88 - 94
20. Isomerisierende Spaltung. Isomerizing splitting. December 20, 1940.	95 - 107
21. Isomerisieren von n-Butan und n-Pentan. Isomerization of n-butane and n-pentane.	108 - 116
22. Versuche zur Herstellung von "Triptan" und einiger anderer Isoparaffine. Experiments on the preparation of Triptane and some other isoparaffins. Oct. 20, 1940.	117 - 125

<p>23. Aussprache über Isomerisierung, Ishydrierung von Butan und Propan, Alkylierung, Fraktionierung, Spaltung, Polymerbenzin. Conference on isomerization, ishydrogenation of butane and propane, alkylation, naphthene, cracking, polymer-gasoline. June 24-26, 1940.</p>	<p>128 - 147</p>
<p>24. Isomerisierung. Besprechung der K.V.-Kommission in Leuna am 14. und 15. Dezember 1939. Conference on isomerization, December 14-15, 1939.</p>	<p>148 - 149</p>
<p>25. Versuche zur Herstellung olefinischer Mittelöle. Experiments on the production of olefinic middle oils. August 3, 1941.</p>	<p>150 - 154</p>
<p>26. 5434 - Benziniertung und katalytisches Cracken. Gasoline production and catalytic cracking with 5434 catalyst. Januar, 13, 1941.</p>	<p>155 - 156</p>
<p>27. Katalytisches Cracken über SiO_2-freie Kataly- satoren. Catalytic cracking over SiO_2-free catalysts. April 10, 1941.</p>	<p>157</p>
<p>28. Beitr.: Bleichwaxen von Moosbierbaum und Frensburg. Bleaching waxes from Moosbierbaum and Frensburg. December 21, 1940.</p>	<p>158</p>
<p>29. Das Verhalten von Crackbenzinen bei der Hydrierung. The behavior of crack gasolines in the hydrogenation. October 21, 1940.</p>	<p>159 - 161</p>
<p>III. Diesel fuel from Michael process and from coal hydrogenation.</p>	
<p>1. Unterriedlung der Anlagekosten zur Erzeugung von 100.000 t/Jahr flüssigen Produkten unter Berücksich- tigung der Polymerisation (as Benzine zu Dieselöl nach dem Syntheseverfahren (Michael). (mit C_2H_4-Rückgewinnung). Rationalization of plant costs for producing 100,000 tons per year liquid fuels (gasoline being polymerized to diesel oil according to the synthesis process of Michael - including ethylene recovery). November 10, 1939.</p>	<p>162 - 164</p>

FRAME NOS.

<p>Vergleichende Darstellung der Produktionszusammensetzung beim Fischer- und beim I.G.-Verfahren (Kernölerzeugung).</p> <p>Comparison of composition of products in the Fischer process and in the I.G. process.</p> <p>November 17, 1937.</p>		167
<p>Dieselproduktion und Möglichkeiten.</p> <p>Diesel and possible production of Diesel oil.</p> <p>October 14, 1940.</p>		168 - 169
<p>Diesello-Produktion in Steinkohle-Hydrieranlagen.</p> <p>Diesel oil production in coal hydrogenation plants.</p> <p>June 8, 1941.</p>		170 - 178
<p>Diesello-Produktion in Steinkohle-Hydrieranlagen.</p> <p>Diesel oil production in coal hydrogenation plants.</p> <p>June 8, 1941.</p>		176 - 178
<p>Gasölherstellung eines Gasphasen für 200 000 tate Autobenzin aus Steinkohleerzeugnisse B1 plus Mittelöl und Ansolexin plus Dieselöl.</p> <p>Construction of a gas phase for 200,000 tons per year gasoline from liquid phase gasoline plus a kalle oil to gasoline plus Diesel oil.</p> <p>June 17, 1941.</p>		179 - 180
<p>Zur Frage der Herstellung von Spezial-Dieselloil mit hohem Schmelzpunkt und hoher Cetanzahl.</p> <p>Concerning the production of special diesel oils with low pour point and high cetane number.</p> <p>April 7, 1943.</p>		181 - 182
<p>Kristalle in Spezial-Dieselloil in E.</p> <p>Concerning crystals in special diesel oil</p> <p>In E. March 31, 1943.</p>		183
<p>Correspondence and meetings of Leuna personnel with Apollo-refinery and some Russian firms.</p>		
<p>1. Five conferences with Russian oil firms. Nov.-Dec. 1940.</p>		194 - 201
<p>2. Conference with Apollo refinery April 16, 1941 on current refining operations.</p>		202 - 202
<p>3. Addition of Oppanol to lubricating oil.</p>		204 - 211

FRAME NOS.

<p>Correspondence and conferences on a diluent (Mischbenzol) for airplane engine lubricating oil - diluent to be made from Zisterdorf petroleum by thermal extraction.</p>		212 - 243
<p>Production of cold-resistant steam-cylinder oil for the German railroad.</p>		244 - 249a
<p>Report on the Ferrus Bandfilter of the Kieleanu Comp. V. Kozits.</p>		250 - 253
<p>Patent application on a process of dewaxing in two stages.</p>		254 - 258
<p>Specifications of gun oil (Waffen-Öl-Spez.).</p>		
<p>1. Meeting on gun oil at Reichs Air Ministry July 9, 1941.</p>		259 - 260
<p>2. Preliminary specifications for Waffen-Öl-Spez. August 15, 1941.</p>		261 - 264
<p>V. Zeichnungen für die Oppanol Versuchs Prüf-apparat.</p> <p>Drawings for the Oppanol test apparatus for wear and tear.</p>		265 - 308
<p>Cracking catalyst for the Noossteroom plant.</p>		308 - 320
<p>Miscellaneous reports and minutes of meetings.</p>		
<p>1. Conference on oil processes February 26, 1943.</p>		321 - 324
<p>2. Separation of propylene and propane mixtures.</p>		325 - 338
<p>3. Lecture of Dr. M. Pier at tea meeting October 29, 1943: "Entwicklung der Methanol-Synthese und der katalytischen Hochdruckhydrierung anschließend an die Ammoniaksynthese nach dem heutigen Stand." "The recent development of the methanol synthesis and low catalytic high pressure hydrogenation following the ammonia synthesis."</p>		337 - 379
<p>4. Conference on various oil processes March 17, 1942.</p>		380 - 382

II. Reports on various processes - Dr. Häber.

1. Acetylen aus Athan durch therm. Spaltung nach Dr. Häber.
Ethyliene from ethane by thermal splitting according to Dr. Häber. 383 - 385
2. Kalkulationsunterlagen für die Herstellung von Polybl aus Propan nach dem in Op. 198/339 entwickelten Verfahren (thermische Polymerisation, Dr. Häber).
Data for calculating the production of polymer gasoline by thermal polymerization. 386 - 396
3. Acetylen aus Athan durch thermische Spaltung nach Dr. Häber. (Anfahren des GrossversuchsOfens in Nr. 384 x).
Ethyliene from ethane by thermal splitting according to Dr. Häber. (Large scale experiment). 397 - 400
4. Herstellung gasförmiger Olefine durch thermische Spaltung von n-Butan in Füllgasofen nach Dr. Häber.
Production of gaseous olefines by thermal splitting of n-butane gas in a coil oven according to Dr. Häber. 401 - 411
5. Acetylenentfernung aus Spaltgasen durch selektive Acetylenhydrierung nach dem Häber-Verfahren. (Anfahren der Grossanlage Nr. 135 c).
Removal of acetylene from cracking gases by selective hydrogenation of acetylene according to the Häber method. (Large scale production). 412 - 416
6. Kalkulationsunterlagen für die Herstellung von Polybl aus n-Butan nach dem in Op. 198/339 entwickelten Verfahren (thermische Polymerisation, Dr. Häber).
Data for calculating the production of polymer gasoline from n-butane by thermal polymerization. 417 - 420
7. Acetylenentfernung aus dem Spaltgas der Spaltanlage Nr. 383 (Sauerstoff-Vakuum-Verfahren) durch selektive Acetylenhydrierung nach dem Häber-Verfahren. Versuche in Nr. 145 x.
Removal of acetylene from the product gas of the splitting plant No. 383 (oxygen vacuum process) by selective hydrogenation of acetylene according to Häber. (Large scale experiment). 420 - 436

- 6 -

8. Acetylenanreicherung mittels Kupferlaugewäsche nach Dr. Häber. Versuche aus dem durch Hydrierung von Ethylengasacetylen gewonnenen Acetylen. Versuche in Nr. 136 b (April - Mai 1939).
Ethyliene enrichment in the hydrogenated electric gas acetylene by treatment with cuprous solution. Large scale experiment. 437 - 440
 9. Herstellung gasförmiger Olefine durch thermische Spaltung von Propan. Ergebnisse der in "Schlingensofen" Dr. Häber durchgeführten Versuche mit "Propan Gas Leims".
Production of gaseous olefines by thermal splitting of propane. Results of experiments with "Propane gas Leims" in Dr. Häber's coil oven. 441 - 450
 10. Olefinanreicherung durch Kupferlauge-Wäsche nach Dr. Häber. Versuche bei wechselnden Gas- und Laugeleistungen der Wäschanlage.
Olefins enrichment by gas scrubbing with cuprous solution according to Häber. Experiments with variable loads of gas and scrubbing fluid on the scrubbing plant. 451 - 460
- II. SS-oil from ethylene made by the Häber process.
1. Acetylen aus Athan durch thermische Spaltung nach Dr. Häber. Grossversuch Nr. 384 x. - Abtrennung von konzentriertem Acetylen durch Kupferlauge-Wäsche. - Versuche Nr. 138 b/38 b.
Ethyliene from ethane by thermal splitting according to Häber. Large scale experiment. Separation of concentrated ethylene by scrubbing with cuprous solution. Experiments. 467 - 469
 2. Verwendbarkeit des nach dem Spalt- und Wäscheverfahren nach Dr. Häber, Oppau, aus Athan hergestellten Ethylens zur Herstellung von SS-Oil.
Suitability of the ethylene made from ethane by Häber's process of splitting and scrubbing for producing SS-oil. 461 - 465
 3. Memoranda, letters and conferences discussing the merits of a proposed Häber ethylene plant for SS-oil production at Leuna. 465 - 479

- 7 -

INDEX

FRANK 208.

1. Papers and reports.

1. Schemen for calculating combustion gas equilibria. 480 - 487
2. Die Genauigkeit der Luftüberschusszahl der Überladungskurven in Abhängigkeit von den Bestimmungsfehlern.
The accuracy of the air excess number of the supercharge curves as a function of the errors of measurement. 488 - 490
3. Einige Wünsche der Kraftstoffhersteller an den Flugmotor.
Some wishes of producers of motor fuels concerning the aero engine. 492 - 510
4. Vortrag von Prof. Jost - Leipzig in Karlsruhe am 9.5.40. Der Verbrennungsvorgang im Motor.
Lecture by Prof. Jost - Leipzig in Karlsruhe 9 May 1940. Combustion process in the motor. 511 - 513
5. Reaktionsversuche. (Bericht von Herrn Dipl. Ing. B. Grader). Kydr. Nr. 870.
Determination of recoil forces caused by the discharge of gases or liquids from broken high pressure lines. 514 - 524
6. Ammoniak- und Methanol-Gleichgewicht.
Ammonia- and methanol equilibrium. 525 - 536
7. Berücksichtigung der Zustandsgleichung beim Methanolgeichgewicht.
Consideration of equation of state in the methanol equilibrium. 537 - 538
8. Verbindungen aus gekracktem Erdöl.
Compounds from cracked petroleum. 539 - 543
9. Verbindungen in den leichten Fraktionen des Steinkohlenteeres.
Compounds in light fractions of coal tar. 544 - 556
10. Gleichgewichte der Kohlenhydrierung.
Equilibrium of coal dehydrogenation. 557 - 569

FRANC KOS.

13. Die Zustandsgleichungen realer Gase und deren Anwendung zur Berechnung kalorischer Daten z.B. des Joule-Thomson-Effektes von Wasserstoff.
Equation of state of real gases and their use for calculation of caloric data such as the Joule-Thomson-effects on hydrogen. 560 - 570
14. Dehydratisierende Polymerisation von Alkoholen bzw. Alkohol und Olefin.
Dehydrating polymerisation of alcohols or alcohol and olefin. 571 - 575
15. Äthylensäure.
Ethylene oxide. 576 - 579
- XI. Coal petrography and hydrogenation.
1. Erforschung hydrierfähiger Kohlen (Dr. Erich Stach).
Suitability of coal for hydrogenation. 580 - 583
2. Stellungnahme zum Schriftsatz Des. Dr. E. Stach.
Remarks to the paper of Des. Dr. E. Stach. 584 - 585
3. Hydrierversuche mit Kohlen verschiedener petrographischer Zusammensetzung in Drehautoklaven.
Hydrogenation tests with coal of various petrographic compositions in the rotating autoclave. 586 - 592
4. Untereuchung, Trennung und Hydrierung der Kohlenstoffbestandteile (Lit.-Angaben) mit Nachtrag.
Investigation, separation and hydrogenation of the structural components of coal (Lit. review) with supplement. 593 - 605
5. Über das Verhalten der Gefügebestandteile von Steinkohle bei der Extraktion, Hydrierung, Verkokung, Verschwelung und Oxidation.
The behaviour of the structural components of bituminous coal in extraction, hydrogenation, coking, low temperature carbonization and oxidation. 606 - 613
6. Protokoll über den Besuch Prof. Stach am 29.9.41 mit zusammenfassenden Bericht über die Besprechung.
Protocol on the visit by Prof. Stach at Ludwigshafen on 29 September 1941 and summary of the conference. 614 - 619

FRAME NO.

Reports and papers on various hydrogenation topics from files of Dr. Kupfer (Indwigshafen).

Note: Other material from this collection will also be found in Reel No. LF-27, frames 1 - 373 and 403 - 436.

High-pressure ovens:

1. Versuche von Bergius in liegenden Öfen.
Experiments by Bergius in horizontal ovens. 620 - 626
2. Hydrierung in der Schlange.
Hydrogenation in coil oven. 627 - 628
3. Bau von Spitzenverheizern mit horizontalen Röhren.
Construction of preheaters with horizontal pipes. 629 - 634
4. Gasverteilung mittels Glasfritt.
Gas dispersion by fritted glass. 635 - 636
5. Liegende Öfen.
Horizontal ovens. 637 - 648a
6. Versuche in liegenden Öfen und Reaktionschlangen.
Experiments in horizontal and coil ovens. 649 - 653
7. Über Erfahrungen mit Schaumplatten.
On experiences with porous foam plates. 653 - 656
8. Über den Einfluss von Dichteänderungen strömender Medien mit horizontaler Bewegungs-komponente auf den Verlauf der Strömung.
On the effect of varying density of flowing media with horizontal movement components on the course of the flow. 657 - 657a

Theoretical:

9. Zeichnungen und Lehrmaterial über Generation von Gas und Brei; Zerlegung des Breis in zwei Ströme mit verschiedener und mit gleicher Konzentration.

Drawings and figures on generation of gas and paste, and decomposition of paste in two streams with equal and different concentrations. 658

10. Kurvendarstellung von Zusammenhang zwischen Viskositätsindex und Wasserstoffgehalt von Schmierölen.
 Curve of correlation of viscosity index with hydrogen content of lubrication oils. 659
11. Viskositätsindex, Viskositätspeilöhe und Viskositätssteilheit.
 Viscosity index, viscosity peak and viscosity slope. 660 - 672
12. Über das Gleichgewicht $\text{MgCO}_3 - \text{Mg}_2\text{S} - \text{HCl}$.
 On the $\text{MgCO}_3 - \text{Mg}_2\text{S} - \text{HCl}$ equilibrium. 673 - 680
13. Über eine Wärmepumpe mit gutem technischen Gesamterfolg.
 On a technically efficient heat pump. 681 - 684
14. Gleichgewichtsberechnungen für arsen- und selenwasserstoffsäuren für die Hydrierung in Brasilien.
 Equilibrium calculations for arsenic compounds and conclusions for the hydrogenation in Brazil. 685 - 697
15. Die Auftreten einer wässrigen Phase in der Kohle-Öl-Phase.
 The occurrence of an aqueous phase in coal-oil phase. 698 - 699
- Experimentell**
16. Messung der Viskosität von Anreiböl, Entschlammung und Kalkbrei der Hydrieranlagen in Schweden und Lissa.
 Measuring the viscosity of pasting oil, sludge and coal paste from Schalven and Lissa hydrogenation works. 690 - 697
17. Schmelzen.
 Sulfonating cleaning compounds. 698
- Analytisch**
18. Eine rasche, potentiometrische Schnellbestimmung des Stickstoffgehaltes in Mittelölen.
 An exact rapid potentiometric determination of total nitrogen in middle oils. 699 - 711

19. Die Bestimmung der leicht oxydierbaren Phenole (schwerwertigen Phenole) in Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoffabsorption.
 Determination of the easily oxidizable phenols (heavy phenols) in tar and hydrocarbons by oxygen absorption is described.
- 712 - 718
20. Der Vortrag von Prof. Dr. Kuebler, Wien, am 14.7.1945. (Schwefelkohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen des Graphits).
 The lecture by Prof. Dr. Kuebler of Vienna, given July 14, 1945 at Darmstadt. (Carbon disulfide, fluorine and ferric chloride compounds of graphite).
- 716 - 718
21. Bericht über die Arbeitstagung des Fachausschusses für Kolloidchemie (22.10.1945). A. Tröbs, Stuttgart: Über die Eigenschaften von Verteilungen.
 Report on the technical meeting of the committee on colloid techniques (Oct. 22, 1945). A. Tröbs, Stuttgart: On the properties of fine dispersions.
- 719 - 723
22. Der Vortrag Dr. Kupff: Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Al Olig - Synthese.
 New findings in the field of Al Olig synthesis.
- 724 - 727
23. Kristallchemische Betrachtungen.
 Problems of crystal chemistry.
- 728 - 737
24. Freie Radikale.
 Free radicals.
- 738 - 751
25. Die Bildung von Kaviar in Kohlenofen.
 The formation of "Caviar" in coal hydrogenation systems.
- 752 - 753
26. Zur Kaviarbildung.
 Concerning "Caviar" formation.
- 754
27. Über die Theorie der Kaviar-Bildung.
 On the theory of the formation of "Caviar".
- 755 - 757

<p>21. Zusammenhang zwischen Kohlenanalysen und Hydrogenation.</p> <p>The relationship between coal analyses and hydrogenation behavior.</p>		752 - 763
<p>22. Kohlenanalysen und Hydrogenation.</p> <p>Coal analyses and hydrogenation behavior.</p>		764 - 800
<p>23. Die extraktive Hydrogenation von Steinkohle.</p> <p>The extractive hydrogenation of bituminous coal.</p>		801 - 867
<p>24. Hydrogenation, insbesondere Einfluss des Sulfidkatalysators bei der Hydrogenation von oberflächaktiver Steinkohle in Drehautoklaven.</p> <p>Analytic experiments, particularly on the influence of the addition of "Sulfigan" in the hydrogenation of Upper-Flotation bituminous coal in rotary autoclaves.</p>		868 - 889
<p>25. Wirkung von Natriumsulfidproben von Dr. Buzar als Sulfidkatalysator.</p> <p>The suitability of sodium sulphide samples from Dr. Buzar as liquid phase catalysts.</p>		870 - 872x
<p>26. Hydrogenation in Drehautoklaven mit Ammoniumchlorid als Katalysator bei Steinkohle.</p> <p>Hydrogenation experiments with ammonium chlorid catalyst for bituminous coal in a rotary autoclave.</p>		873 - 876
<p>27. Ersatz von Ammoniumchlorid bei Schelvenner Kohle. (Versuche in Drehautoklaven bei 250atm Druck).</p> <p>Substitutes for ammonium chloride in Schelven coal. Experiments in rotary autoclaves at 250 atmospheres.</p>		877 - 879
<p>28. Klare Hydrogenation mit chlorierten und oxidierten Steinkohlen in Autoklaven.</p> <p>Early hydrogenation experiments with chlorinated and oxidized bituminous coals in autoclaves.</p>		880 - 886
<p>29. Ersatzmöglichkeit von Ammoniumchlorid bei der Hydrogenation von Ruhrkohle.</p> <p>Possibility of substitutes for ammonium chloride in the hydrogenation of Ruhr coal.</p>		886 - 888

FRANK 151.

37. Hydrierversuche mit einem zinnhaltigen Flugsstaub der Zeitzwerke Kayser A.G. Berlin in Drehkontakten.
Hydrogenation experiments in rotary auto-claves with a tin-bearing fly dust obtained from Kayser A.G., Berlin. 888 - 890
38. Über die Verarbeitung von Schloven Kohle (Ipschul-Kohle) mit Eisenkontakten und Oel. Hydrogenation Schloven coal (Ipschul coal) with iron catalysts and oil. 891 - 893
39. Versuche mit oberschlesischer Kohle in 10 Liter-Ofen mit Eisen-Titan-Kontakten. Experiments with Upper-Silesian coal in a 10-liter oven with iron-titanium catalysts. 894 - 896
- Tar Hydrogenation:**
40. Zur Verarbeitung von Steinkohlenteeren auf Kerosin. Concerning the hydrogenation of bituminous coal tar to fuel oil. 897 - 901
41. Versuche mit Steinkohlenteeren in 10 Ltr.-Ofen. Experiments with coal tars in the 10 liter oven. 902 - 903
42. Zur Verarbeitung einer Steinkohlenteermischung mit molybdäufreien Kontakten. Hydrogenation of a coal tar mixture with molybdenum-free catalysts. 904 - 906
43. Dampfphase-Kontakte für die Teerverarbeitung. Versuche in 10 Ltr.-Ofen. Liquid phase catalysts for tar hydrogenation. Experiments in 10 liter ovens. 907 - 909
44. Zur Verarbeitung von Pech. Hydrogenation of pitch. 910 - 912
45. Vorläufiger Bericht über Hydrierversuche mit B.T. Teer aus Oberrhein. Preliminary report about hydrogenation experiments with brown coal tar from "Oberrhein" with coal. 913 - 916
46. Vorläufiger Bericht über Hydrierversuche mit Lurgi-Schweilteer aus Oberrhein. Preliminary report about hydrogenation experiments with large low temperature tar from "Oberrhein" with coal. 917 - 922

FRAME NO.

47. Vergleichende Hydrierung nach Heizölfahrweise mit verschiedenen Schwefelarten aus Ochsenschwefel.
Comparative hydrogenation to fuel oil of various low temperature tars from "Ochs" sulphur.
923 - 924
48. Versuche in 1 Ltr.-Ofen mit Schwefel als Flüssigphasenkatalysator.
Experiments in the 1 liter oven with sulphur as liquid phase catalyst.
927 - 931
49. Verarbeitung von Böhlsner Teer bei 200 atm. in 10 Ltr.-Ofen.
Hydrogenation of Böhlsner Tar at 200 atm. in the 10 liter oven.
932 - 947
50. Hydrierversuche mit Bräuer Teer (P 1297 original) in Drehautoklaven.
Hydrogenation experiments with Bräuer Tar (P 1297 original) in the rotary autoclave.
948 - 953

TITLE PAGE

I. Alkylation, synthesis and miscellaneous from
files of Dr. Damon.

TITLE PAGE

1. Shellin-Verfahren.
Shellin process for refining shale oil
gasoline, April 14, 1943.

Frame Nos. 1 - 2

B
Versuchsprotokoll
Nr. 590.

14. April 1942. In/16

*f. Müller
J. Müller
Gruppe G. A IV 5*
Rostin-Verfahren

Von der Estnischen Steinöl A.G. in Kivioli ist im Jahr 1937 (Schwefel) aus estnischem Schiefer an Dr. Rostin für Raffinationsversuche gemandt worden. Dir. Dr. von Karpe von der Estnischen Steinöl A.G. war bei den Versuchen, die in einer Versuchsanlage in der Gegend Berlin (Mariendorf?) ausgeführt wurden, zugegen. Zweck der Versuche war es, vor allen Dingen den unangenehmen Geruch des Brennschieferbenzins zu entfernen (Desodorierung). Darüber hinaus sollte der Schwefelgehalt möglichst unter die Grenze von 0,4 % gebracht werden, die bei der Raffination mit Schwefelsäure unter wirtschaftlich tragbaren Bedingungen technisch erreicht wird. Dr. Rostin versprach sich von seinem Verfahren, da es schonender sei als die H₂SO₄-Raffination, noch eine Steigerung der Ausbeute und Verbesserung der Oktanzahl.

Das Rostinverfahren besteht darin, dass Benzol- oder Benzol-Köpfe (drucklos bei Temperaturen von etwa 300-360° über Eisenox. (Lothringische Minette) geleitet werden. Als Trägergas verwendet Dr. Rostin Wassergas, nach neueren Patenten ein Gemisch von Generatorgas und Wasserdampf. Die Regenerierung des Katalysators geschieht durch "Rösten" und anschließende Reduktion.

Die Versuche in Berlin wurden bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und zwar bei ca. 290, 320 und 360°. Bei 290° war die Raffinationswirkung ungenügend. Bei 360° waren die Verluste sehr hoch. Bei 320° wurde ein gut raffiniertes Benzol in einer Ausbeute von ca. 90 % erhalten. Der unangenehme, für Schieferbenzol typische Geruch war fast vollständig verschwunden. Der Aromatengehalt des Benzins war verglichen mit H₂SO₄-raffiniertes von etwa 7 % auf ca. 25 % angestiegen, der Gehalt an Naphthenen + Paraffinen dementsprechend gesunken. Der Gehalt an Olefinen hat nur sehr unwesentlich abgenommen. Die feste (Glosschale, Kupferschale, Kupferstreifen, Lakertest) waren gut. Der Schwefelgehalt betrug etwa 0,4 %. Je eine Probe des nach Rostin raffinierten und von der Estnischen Steinöl A.G. betriebmäßig (H₂SO₄-Raffination) hergestellten Benzins wurde an die DVL zur Oktanzahlbestimmung geschickt. Die DVL fand in beiden Proben praktisch gleiche Oktanzahlen von ca. 65-66 nach Motor-Methode und ca. 71-72 nach Res.-Methode.

Das Kontaktvolumen der Rostin'schen Versuchsapparatur betrug ca. 30-35 Liter, der Durchsatz 300 g/Stunde. Der Versuch dauerte insgesamt etwa 11 Stunden.

Weitere Versuche wurden im Laboratorium der Estnischen Steinöl A.G. ausgeführt. Elektrisch beheizte Ofen von ca. 120-140 cm Kon. (Kontaktvolumen) Durchsatz 10-60 cm/Stunde. Die Versuche wurden ausgeführt ohne Trägergas, mit Wasserstoff, H₂ + CO, CO + Wasserdampf und mit Schwefelgas. Untersucht wurde ein Temperaturbereich von ca. 260-370°. Entsprechend neueren Patenten von Dr. Rostin wurden auch Versuche mit gestaffelten Temperaturen durchgeführt.

1) Etliche in dieser Aktennotiz angegebenen Zahlen sind aus dem Gedächtnis niedergeschrieben und sind nicht absolut zuverlässig.

Rostin

Benzin

Es findet gleichzeitig Entschwefelung und selektive Kreckung statt. (Ablagerung von Icks an Kontakt, Vorhandensein von Wasserstoff, Methan und Ithan in der Vergasung). Vor allen Dingen findet scheinbar Abspaltung von Seitenketten von aromatischen Kohlenwasserstoffen statt. Die katalytische Aktivität des Kontaktes ist zu Beginn der Periode sehr hoch, klingt jedoch sehr bald ab. Die Desodorierung geht scheinbar mit der Spaltung parallel. Die Menge des zur Raffinierbarkeit desodorierten Benzins beträgt pro Periode weniger als 25 % bezogen auf Katalysatorgewicht. Nach je 2-4 Stunden Arbeitszeit musste der Katalysator regeneriert werden (Rösten mit anschließender Reduktion). Die Regenerierung dauerte 0-8 Stunden. Der Kontakt konnte mehrmals regeneriert werden. Die Verluste betragen bei 300° etwa 10-15 %. Durch drucklose Schwefelung des Kontaktes wurde die Spaltspanne herabgesetzt, wodurch auch die Gesamtverluste der Periode zurückgingen. Die entschwefelnde Wirkung war viel anhaltender. Es konnte über eine längere Periode ein Benzin mit unter 0,4 % Schwefel erhalten werden, das jedoch noch einer Nachraffination bedurfte. Anstelle von Wasserstoff oder Wassergas kann mit gleichem Erfolg entschwefeltes Schwefelgas verwandt werden, sofern sein H₂-Gehalt etwa 10 % beträgt. Wesentlich wasserstoffärmeres oder unent- schwefeltes Schwefelgas sind ungeeignet.

Zusammenfassend kann aufgrund der damaligen Versuche gesagt werden, dass das nach Kustin behandelte Benzin im Vergleich mit nur 0,20 % raffiniertem Benzin eine gewisse Geruchsverbesserung und etwa etwas geringeren S-Gehalt hat. Die Klopfwerte der nach den beiden Verfahren raffinierten Benzine scheinen sich nicht wesentlich zu unterscheiden.

gez. Lajus

TITLE PAGE

2. **Schleimfiltrationsversuche mit Essigester,
Meesolvan und deren Furfurol-Gemisch.**
Experiments on filtration of sludge with ethyl
acetate, meesolvane and their furfural mix-
tures, March 28, 1942.

Frame Nos. 3 - 4

Versuchsprotokoll

B

A IV 7

28. 3. 1942, LAVP.

3

Abschleusfiltrationsversuche mit Essigester, Neosolvan und deren Puffuröl-Gemisch

Es wurde beobachtet, daß Essigester und besonders ein Gemisch aus Essigester und Puffuröl (1:1) hervorragende Eignung zur Behandlung des Abschleuses aus Kammer 804 vom 19.9.41 besitzen. Die Filtrationszeiten liegen sehr günstig, die Ölansbeuten betragen über 90% und die Rückstände sind trocken und kleinkörnig - pulvrig.

Da Essigester des Preises wegen für technische Zwecke nicht in Frage kommt, wurde ein billiges handelsübliches Gemisch von Äthyl-Propyl-Butyl-Isotat (Neosolvan), das in der Hauptsache aus Essigester besteht, in den Kreis der Abschleusfiltrationsversuche einbezogen. Die Ergebnisse waren fast ebenso günstig wie mit reinem Essigester. Befördert wurde in erster Linie eine gute Filtrationszeit, die bei Anwendung von 55,0 g Abschleus nicht über 1 Minute betragen sollte; dabei durfte die Ölansbeute im Filtrat nicht unter 80% sinken und der Restgehalt im Rückstand pulvrig-körnig und trocken sein. Diesen Bedingungen genügenden Lösungsgemische von 1:1. Stärkere Verdünnungen waren selbstverständlich günstiger in der Filtrationszeit, die Analysenergebnisse jedoch nicht im selben Verhältnis besser. Untersucht wurden Essigester + Puffuröl-, Neosolvan-, Neosolvan + Puffuröl- (1:1) und Neosolvan + Mittelloil-Gemische. Die Gemische wirkten 1 Stunde bei 80°C auf Abschleus ein, darauf wurde, wie üblich, filtriert. Die Mittelloil enthaltenden Gemische zeigten zwar gute Analysenwerte, hatten aber zu hohe Filtrationszeiten, um für spätere technische Zwecke in Frage zu kommen. Hierfür erwiesen sich in jeder Beziehung besonders günstig folgende Abschleus-Lösungsmittelgemische:

- 1.) Abschleus-Neosolvan 1 : 1
- 2.) " " " " -Puffuröl 1 : 1 : 1
- 3.) " " " " " " 1 : 0,5 : 0,5

Die Filtrationszeiten betragen für

1.)	42 Sekunden
2.)	45 "
3.)	60 "

Die Ölansbeuten im Filtrat, das praktisch festfrei war, waren für

1.)	102,6 %
2.)	90,2 "
3.)	82,2 "

Dabei muß folgendes berücksichtigt werden: Das sogenannte Benzollösliche des Abschleuses, auf das alle angegebenen Werte bezogen wurden, ist 74%. Neosolvan löst aus dem Abschleus 83%, das 1:1-Gemisch Neosolvan-Puffuröl löst dagegen nur 60%. Unter diesen Umständen sind die Ölansbeuten unter 2.) und 3.) besonders günstig. Für eine genaue Bilanzierung wäre es selbstverständlich nötig, die für die einzelnen Lösungsmittel gültigen Zahlen zu Grunde zu legen. In folgendem Bericht wurde der Übersichtlichkeit halber darauf verzichtet.

Die Asphaltwerte betragen für

1.)	77,1 %
2.)	102,7 "
3.)	101,3 "

In lösungsmittelfreien Rückstand wurden folgende Werte erhalten:

28. 3. 1942

Fester	1.)	55.6 %
	2.)	73.7 "
	3.)	78.6 "
Ol	1.)	11.3 %
	2.)	14.6 "
	3.)	6.0 "
Asphalt	1.)	7.7 %
	2.)	15.4 "
	3.)	4.5 "

Bemerkenswert ist, daß bei der höheren Abschläm-Konzentration bei 3.) die Öl- und Asphaltwerte geringer sind als bei der niedrigeren von 1.).

Die angegebenen Lösungsmittel sind demnach geeignet für einen größeren Versuch.

Zusammenfassung und Schlussfolgerung:

Es wird gezeigt, daß ein Abschläm gut und unter günstigen Ergebnissen zur Filtration gebracht werden kann, wenn er mit Methylolvan oder noch besser mit einem Methylolvan-Toluol-1:1-Gemisch behandelt wird. Das Verdünnungsverhältnis Abschläm zu Lösungsmittel beträgt 1:1. Die Filtrationszeiten liegen unter 1 Minute, die Öl- und Asphaltausbeuten liegen bei 90 %, der Rückstand ist pulvrig-körnig und trocken und enthält nur wenig Öl (bis ca. 10%). Die Versuche sollen unter Zugrundelegen genauer Werte einer Bilanzierung für technische Versuche unterzogen werden.

gez. Lemme
Leonhardt

TITLE PAGE

3. Gewinnung von ungesättigten Crackgasen aus wasserstoffreichen Mittelölen. B
Production of unsaturated crack gases from hydrogen-rich middle oils. November 13, 1941.

Frame Nos. 5 - 14

A III 5

Handwritten signature and notes

Handwritten notes

Erzeugung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus wasserstoffreichen Mittelölen.

Zusammenfassung.

In einem 1-Liter-Ofen wurden einige orientierende drucklose Versuche mit verschiedenen Kontakten durchgeführt mit dem Ziele, ungesättigte Gase mit hohem mittleren C zu erzeugen. Dabei ergaben sich einige charakteristische Unterschiede der verwendeten Kontakte. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Werte der mit den geprüften Kontakten erhaltenen Ergebnisse bezogen auf eine Erzeugung von 10 % ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe auf Anhydridbasis einander gegenübergestellt.

Tabelle.

Kontakt	Kein Kat.	CaO	MgO	akt. Tonerde	Terrans gepilt	Terrans stranggepresst
<u>Für 10% gasförmigen Olefine auf Anhydrid</u>						
Temp. °C	605	605	550	545	570	540
Gew. % gesätt. Gase	—	6,9	7,0	5,1	11,6	7,8
" Benzin -180°		25	21	17	21	21
" N'Ol >180°		55,8	57,1	63,6	50	53,8
" Koks		2	4	2,5	6,5	7
Mittl. C der ungesättigten Gase	(3,0)	2,1	2,8	3,2	2,9	3,1
gesättigten Gase	1,4	1,2	1,5	1,3	1,9	2,0
A.P. Benzin -180°		15	18	22	20	30
" N'Ol 180°		30	36	37	49	59

Handwritten notes

Dannach sind bei 10 % Umsatz hinsichtlich Aktivität MgO, aktive Tonerde und stranggepreßte Terrans etwa gleichwertig. Bei kleineren Umsätzen als 10 % ist stranggepreßte Terrans bei größerem u. Tonerde am aktivsten (vgl. Anlage 3). Aktive Tonerde zeichnet sich vor den übrigen Kontakten vor allem durch ein hohes mittleres \bar{O} der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe und ein Minimum an unerwünschten Nebenprodukten (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe + Koks) aus. Ein Nachteil dieses Kontaktes besteht in der geringen Produktion an Benzin -180°C und, falls eine Rückführung des B-Mittelöls erwünscht ist ¹⁾ in dem tiefen Anilinpunkt des B-Mittelöls.

Bei weiterer Verfolgung des Problems wäre vor allem der Einfluß der Zykluslänge zu prüfen. Es ist anzunehmen, daß bei kürzeren Zyklen vor allem mit Terrans günstigere Ergebnisse erreicht werden. An Kontakten erscheinen vor allem a. Tonerde + Zusätze und Terrans + Zusätze erfolgversprechend.

In einem 1-Ltr.-Ofen wurden einige orientierende Versuche zur Klärung der Frage durchgeführt, welche Kontakte sich für die Erzeugung von ungesättigten Gasen, insbesondere Propylen und Butylenen, durch drucklose Krackung von wasserstoffreichen Mittelölen besonders eignen. Die Versuche wurden bei einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr. x Std. und drei verschiedenen Temperaturen (500, 550 und 600°C) in der Weise durchgeführt, daß jeweils eine halbe Stunde nach Beginn des Versuches eine Gasanalyse eine Stunde lang angehängt und danach der Ofen auf Regeneration mit N_2 und Luft umgestellt wurden.

Die Versuchsergebnisse sind in den Anlagen 1 und 2 enthalten. Die wichtigsten Werte sind in den Kurvenblättern 1 und 2 in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch aufgetragen.

1) wenn z.B. keine Druckhydrierungsanlagen zur Weiterverarbeitung vorhanden sind.

Es ergeben sich zunächst folgende allgemeine Gesetzmäßigkeiten:

Mit steigender Temperatur nimmt vor allem die Ausbeute an Gas + Koks zu, während die Benzinsmenge im allgemeinen nur wenig ansteigt. Lediglich beim K 1105 (CaO) und K 1104 (MgO) ist eine stärkere Zunahme der Benzinsanteile - 180° festzustellen.

Die Anilinpunkte des anfallenden Benzins und Mittels fallen mit steigender Temperatur stark ab. Bei K 1104 (MgO) und K 6922 (a-Tonerde) beträgt dieser Abfall bei einer Temperaturerhöhung von 100° etwa 50 Punkte.

Der Prozentgehalt (gewichtsmäßig) des anfallenden Gases an Ungesättigten ist praktisch temperaturunabhängig. Eine Ausnahme hiervon macht MF-behandelte Terrana bei der der Prozentgehalt des gebildeten Gases an Ungesättigten bei einer Temperatursteigerung von 500° auf 550° von 50 auf 20 % abfällt. Das mittlere C der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Während eine Temperaturerhöhung beim thersischen Kracken und bei Verwendung von MgO eine Erhöhung des mittleren C der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zur Folge hat, nimmt es bei Verwendung von CaO und Terrana mit steigender Temperatur etwas ab und hat bei Verwendung von aktiver Tonerde ein Maximum bei etwa 550°.

Da die Kontakte hinsichtlich ihrer Eignung für die Herstellung von ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen genauer beurteilen zu können, sind in Anl. 3 für die Erzeugung von 5, 10 und 15 Gew. % ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe bezogen auf Ausgangsmaterial die hierfür benötigten Temperaturen, ferner die anfallenden Mengen an Benzin, Mittelöl, Koks und gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie einige Eigenschaften der erzeugten Produkte aus den Versuchsdaten berechnet. In Kurventafel 3 sind für die Erzeugung von 10 % ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen die wichtigsten Werte graphisch aufgetragen.

Dennoch ergeben sich folgende Unterschiede der geprüften Kontakte:

Unterhalb 550° ist stranggepreßte Terrana in Bezug auf Aktivität der beste Kontakt. Gepüllte Terrana benötigt im

Vergleich hierzu eine um ca. 300° höhere Temperatur. Oberhalb 5500° sind a. Tonerde und MgO am aktivsten. Bei Verwendung von CaO ist die gleiche Temperatur erforderlich wie beim thermischen Cracken.

Das größte mittlere C der ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe wird bei Verwendung von a. Tonerde erhalten. Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter Kohlenwasserstoffe beträgt es 3,2 gegenüber 2,1 - 3,1 bei den übrigen Kontakten.

Die kleinste Menge unerwünschter Nebenprodukte (gesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe und Koks) wird ebenfalls bei Verwendung von aktiver Tonerde erhalten. Bei Erzeugung von 10 % ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe z. B. ist die Menge an gesättigten Gas + Koks bei a. Tonerde 8,6 % gegenüber 8,9 bis 18,1 % bei den übrigen Kontakten. Allerdings ist das mittlere C der gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffe bei a. Tonerde am kleinsten, d. h. in Gasen sind weniger Propan und Butan enthalten als dies bei den übrigen Kontakten der Fall ist.

Die Ausbeute an Benzin - 1800° ist bei a. Tonerde am kleinsten, bei CaO am größten: (17 % gegen 25 % bei 10 % Umsatz an ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen).

Auch hinsichtlich der Qualität des erzeugten Benzins und Mittelöls bestehen einige charakteristische Unterschiede. Bei 10 % Umsetzung zu ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind die Anilinpunkte von Benzin und Mittelöl bei MgO 18 und 36, bei a. Tonerde 22 und 37, bei gepulverter Terrana 20 und 49 und stranggepresster Terrana 30 und 59. Nur die B-Mittelöle der beiden letzten Kontakte dürften für eine Rückführung in Frage kommen. Die B-Mittelöle der übrigen Kontakte dagegen könnten als geeignete Ausgangsmaterialien für die Benziniierung bei 250 atm verwendet werden.

Gemeinsam mit

Dr. Donath
" Reitz
" Meier.

3 Tabellen,
3 Kurvenblätter.

Ausgangsmaterial: P 1203 Mittelteil 100 - 325° V-22-2-41

Kontakt	ohne Kontakt		E 1205 : 0-0		E 1204 : 20		E 1202 : 20	
Temperatur °C	505	593	600	590	505	595	590	593
Durchs. kg/1xStd.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Versuchsbedauer Std.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Datum 1941	5.6.	5.6.	10.6.	10.6.	13.6.	14.6.	18.6.	20.6.
Ausbeute % auf I-X								
% Abstreifer	97,2	90,3		92,8	96,6	85,1	95,8	78,7
incl. Gesbl	2,1	9,0		6,4	3,4	13,2	3,8	19,0
% Gas Cl-C4	0,7	0,7		0,8	0,0	1,7	0,4	2,3
Konbilanz	105	100		104	92	106	98,5	97,0
Abstreifer:								
Spez. Gew. / 20°	0,810	0,803	0,808	0,810	0,808	0,822	0,806	0,823
A.P. - 180°	68,72	68,53	185	35,5	45,5	26	44,5	68,40,5
> 180°			58,5	64	66,5	48	65	
Siedebeginn °C	177	71	68	65	74	66	70	70
% - 150°		6,0	12,5	5	3	11,8	3,5	7
% - 180°		16,5	23,0	12	8	23	10,5	23
% - 200°	7	24,0	30,0	20	17	34	19,0	32
% - 260°	42,7	53,0	59,0	54	52	68	55,0	65
% - 300°	81	83,0	83,5	86	88	91	87,0	89
Endpunkt	330/99	332/98	335/97	330/98	330/98	335/98	335/98	350/95
Vom Gas (Cl-C4) 17				97,5	98	98	98,5	97,5
Gew. % :								
E2	0,62	0,02	0,4	1,7	3,6	5,5	5,5	4,5
Gesamt. KW	47,5	37,2	40,3	32,8	41,9	38,7	37,9	36,3
Mittel. C	1,4	1,51	1,46	1,47	1,1	1,52	1,36	1,3
Ursen. KW	51,9	62,7	59,3	65,5	55,2	55,8	60,6	59,2
Mittel. C	2,2	2,4	2,0	2,6	2,15	2,8	2,8	2,7

1)

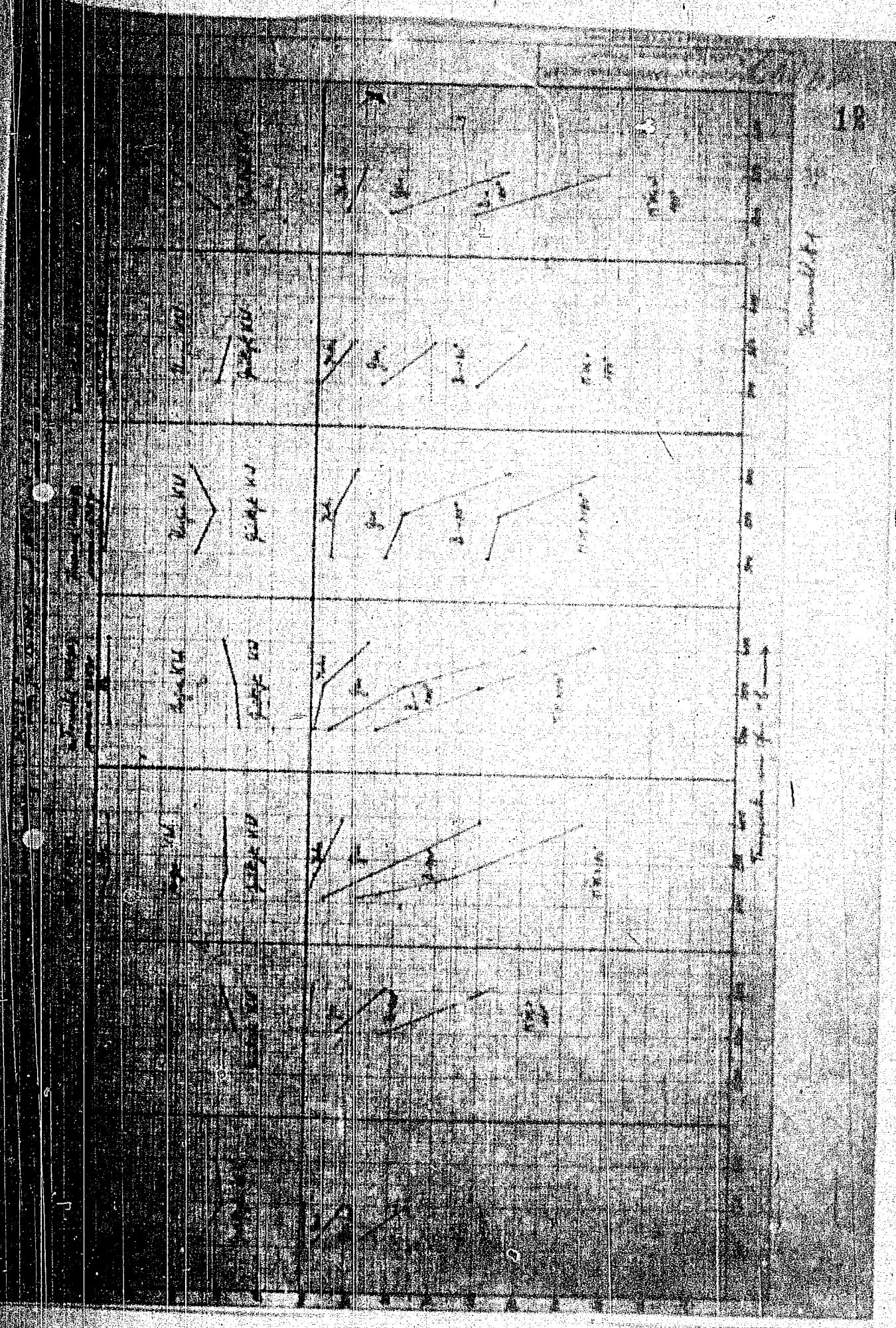
Anlage 2

Ausgangsmaterial: P 1203 Mittelöl 180 - 330° v. 5.8.41

Kontakt	K 6108					8475 = 6108					6109				
	500	550	600	500	550	500	550	600	500	550	500	550	600	500	550
Temperatur °C	0,5	1,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	1,5	0,5	1,5
Durchsatz kg/l x Std.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Versuchsdauer Stdh.	3,9	4,9	5,9	3,9	4,9	3,9	4,9	5,9	3,9	4,9	3,9	4,9	3,9	4,9	3,9
Datum 1941															
Ausbeute % auf B.P.	83,7	79,4	54,4	85,0	85,0	85,0	85,0	72,8	83,9	83,9	83,9	56,6	83,9	83,9	56,6
% Abstreifer	13,0	16,3	36,0	14,3	14,3	14,3	14,3	19,0	9,8	9,8	9,8	23,2	9,8	9,8	23,2
% Gas	3,5	4,3	9,6	0,7	0,7	0,7	0,7	8,2	3,5	3,5	3,5	10,2	3,5	3,5	10,2
% Koks	101	100	95	90	90	90	106	97	102	102	102	97	102	102	97
Rehbilanz															
Abstreifer:															
Ausg. Material	0,798	0,808	0,844	0,800	0,800	0,800	0,806	0,806	0,796	0,796	0,796	0,830	0,796	0,796	0,830
Spez. Gew./20°	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814	0,814
Anilinpunkt -180°	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7	172,7
Siedebeginn °C	53	58	68	52	52	52	52	52	38	38	38	34	38	38	34
% - 150°	15,5	14,5	18,5	13,5	13,5	13,5	14,5	14,5	14	14	14	22	14	14	22
% - 180°	29	28	36	26	26	26	30	30	24	24	24	42	24	24	42
% - 200°	39,5	39,5	49	35	35	35	41	41	34	34	34	54,5	34	34	54,5
% - 250°	64,5	64,5	71,0	61	61	61	65	65	59	59	59	78	59	59	78
% - 300°	89,0	88,5	88,0	87	87	87	89	89	84	84	84	92	84	84	92
Endpunkt	342/98,5	342/98,5	342/98,5	342/98,5	342/98,5	342/98,5	342/98,5	342/98,5	338/98,5	338/98,5	338/98,5	338/98,5	338/98,5	338/98,5	338/98,5
Fodzahl	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
Von Gas Ges. % H2	2,1	2,6	3,5	2,2	2,2	2,2	2,3	2,3	2,8	2,8	2,8	1,2	2,8	2,8	1,2
% Result. KV	56,3	47,7	58,4	48,9	48,9	48,9	42,0	42,0	48,4	48,4	48,4	76,6	48,4	48,4	76,6
Esyon % O1-O2	32,0	35,7	47,4	29,3	29,3	29,3	32,0	32,0	28,0	28,0	28,0	57,0	28,0	28,0	57,0
% O1	23,2	12,0	11,0	17,7	17,7	17,7	10,0	10,0	20,4	20,4	20,4	15,6	20,4	20,4	15,6
Mittel C	2,36	2,1	1,7	2,48	2,48	2,48	1,91	1,91	2,37	2,37	2,37	1,79	2,37	2,37	1,79
% Ueber. KV	47,6	19,7	15,8	7,6	7,6	7,6	10,7	10,7	48,8	48,8	48,8	11,2	48,8	48,8	11,2
davon % C3	8,0	8,5	15,8	17,7	17,7	17,7	18,2	18,2	7,6	7,6	7,6	8,0	7,6	7,6	8,0
% C3	11,2	13,2	9,8	25,5	25,5	25,5	25,8	25,8	9,0	9,0	9,0	4,8	9,0	9,0	4,8
% C4	22,4	28,0	12,5	3,09	3,09	3,09	3,09	3,09	22,2	22,2	22,2	2,4	22,2	22,2	2,4
Mittel C	3,11	3,18	2,67	3,09	3,09	3,09	3,08	3,08	3,11	3,11	3,11	2,4	3,11	3,11	2,4

Kontakt	
Temperatur °C	
Mittleres C der wasser Kohlenwasserstoffe	
Mittleres C der wasser Kohlenwasserstoffe	
Anilinpunkt -180°	
Spez. Gew./20°	
Siedebeginn °C	
% - 150°	
% - 180°	
% - 200°	
% - 250°	
% - 300°	
Endpunkt	
Fodzahl	
Von Gas Ges. % H2	
% Result. KV	
Esyon % O1-O2	
% O1	
Mittel C	
% Ueber. KV	
davon % C3	
% C3	
% C4	
Mittel C	

	MgO		aktive Tonerde			Tuffsand		Kalk	
	10	15	5	10	15	5	10	15	20
5	52,1	55,0	57,6	51,5	54,5	57,2	49,5	57,0	(51,0) (51,0)
1,5	2,8	2,9	2,9	3,2	3,0	3,1	2,9	2,9	(2,9) (2,9)
1,3	1,5	1,5	1,4	1,3	1,3	2,4	1,9	1,9	(1,5) (1,5)
16	18	4	38	22	6	38	20	(6)	(17) (22)
6	36	19	55	37	18	58	49	(39)	(19) (25)
4	7,0	10,4	2,8	6,1	10,3	6,4	11,6	1,3	
14	21	22	12,5	17	15,5	24	21	20	
75,2	57,1	45,3	78,3	63,6	50,0	60,4	50		
1	4	6	1	25	8	6			



	1944	1945	1946	1947
Jan 1	1,000	1,000	1,000	1,000
Jan 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Jan 30	1,000	1,000	1,000	1,000
Feb 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Feb 28	1,000	1,000	1,000	1,000
Mar 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Mar 31	1,000	1,000	1,000	1,000
Apr 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Apr 30	1,000	1,000	1,000	1,000
May 15	1,000	1,000	1,000	1,000
May 31	1,000	1,000	1,000	1,000
Jun 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Jun 30	1,000	1,000	1,000	1,000
Jul 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Jul 31	1,000	1,000	1,000	1,000
Aug 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Aug 31	1,000	1,000	1,000	1,000
Sep 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Sep 30	1,000	1,000	1,000	1,000
Oct 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Oct 31	1,000	1,000	1,000	1,000
Nov 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Nov 30	1,000	1,000	1,000	1,000
Dec 15	1,000	1,000	1,000	1,000
Dec 31	1,000	1,000	1,000	1,000

TITLE PAGE

4. Schätzung des Tonerdebedarfs für die Dehydrierung.
 Estimate of aluminum oxide requirements for
 dehydrogenation, October 3, 1941.

Form No. 15 - 19

Hochdruckversuche
 La 559

3. October 1941

Geheimlich 15

Handwritten notes:
 und Aldehyd
 Aldehydhydrat
 10/10/41

Schätzung des Tonerdebedarfs für die
 Dehydrierung

Der neue Hermann-Göring-Plan sieht nach dem heutigen
 Stand die Errichtung von 8 Anlagen zur Herstellung von Alkylat
 vor. Diese Anlagen sollen zeitlich in der unten wiedergegebenen
 Reihenfolge errichtet werden. 3 dieser Anlagen werden umgestellt
 von der Iso-Oktan-Erzeugung auf die Alkylat-Erzeugung. Diese An-
 lagen werden Ende dieses Jahres bzw. Anfang nächsten Jahres be-
 reits in Betrieb sein. Es handelt sich um Leuna, Scholven und
 Pulitz.

Neuanlagen werden erstellt in

- Böhlen,
- Wesseling,
- Brük,
- Blochhammer und
- Magdeburg.

Anlage	Termin	Produktion Anzahl in t/a	zu dehy- drierende Normal- Butan- menge t/a	erzeugte Normal- Alkan- menge t/a
Leuna	1. 11. 42	49 000	27 000	22 000
Scholven	1. 3. 43	73 000	45 100	38 000
Pulitz	1. 2. 43	53 000	29 300	24 000
Böhlen	1. 2. 43	41 000	18 300	14 000
Wesseling	1. 3. 43	26 000	16 000	13 000
Brük	1. 3. 43	33 000	31 500	26 300
Blochhammer	1. 4. 43	40 000	23 500	19 700
Magdeburg	1. 4. 43	20 000	11 700	9 500

Für die Füllung eines Dehydrierofens werden einobf.
 des zugehörigen Regenerationsofens 11 obf. Kontakt benötigt.
 Das Schüttgewicht des Kontaktes beträgt ca. 0,9. Ein Ofen

19377

Leuna	1. 11. 42	49 000	27 500	22 500
Scholven	1. 3. 43	78 000	45 100	33 000
Pöhlitz	1. 2. 43	53 000	28 300	24 000
Böhlen	1. 2. 43	41 000	18 300	14 000
Wesseling	1. 3. 43	26 000	12 000	13 000
Brüx	1. 3. 43	33 000	31 500	26 500
Blechhammer	1. 4. 43	40 000	23 500	19 700
Magdeburg	1. 4. 43	20 000	11 700	9 500

Für die Füllung eines Dehydrationsofens werden einbeleg des zugehörigen Regenerationsofens 11 oben Kontakt benötigt. Das Schüttgewicht des Kontaktes beträgt ca. 0,9. Ein Ofen

- 2 -

- 2 -

16

leistet je Stunde 500 kg Normalbutylen entsprechend 240 kg Normalbutan je Stunde. Die Lebensdauer des Kontaktes läßt sich nicht schwer beurteilen, da bisher keine Erfahrungen im Großbetrieb darüber vorliegen. Leuna schätzt diese Lebensdauer auf etwa 500 Stunden. Nach neueren Mitteilungen von Herrn Dr. Langhainrich ist es durchaus möglich, daß der Kontaktbedarf größer ist und die Lebensdauer auf 300 Stunden, wenn man vorsichtig rechnen will, zurückgeht. Für die nachfolgende Schätzung des Tonerdebedarfes werden 500 Stunden eingesetzt. Die Lebensdauer des Kontaktes beruht auf dem Inhalt des eigentlichen Reaktionsofens. Die Ingegesset im Vollauf betriebliche Kontaktmenge von 11 oben teilt sich nämlich in 4,5 oben in Regenerationsofen und 1,5 oben in Reaktionsofen auf. Aus diesen Zahlen läßt sich der laufende Verbrauch berechnen.

Bei der Errichtung der Anlagen ist vorgesehen, zunächst nur die unbedingt erforderlichen Betriebsöfen aufzustellen und die Reserven erst später, wenn alle Anlagen in Betrieb sind, nachzuliefern. Das gilt die Ausnahme von Leuna und Scholven, die ihre Dehydrationsanlage einschl. der Reserven bereits fertiggestellt haben.

Es ist vorgesehen, für den ersten Kontaktbedarf die Anlagen in der Weise zu beliefern, daß zunächst die Füllungen der Betriebsöfen geliefert wird einschl. ihrer Reservenhaltung von 50%; später wird dann die Füllung für die Reserven geliefert.

Anlage	Dehydrations-Ofen	Reserve-Ofen	Erster Einsatz (ohne Reservehaltung)	Laufender Verbrauch je Jahr
Leuna	5	2	40 + 20	70
Scholven	6	2	40 + 20	100
Pöhlitz	4	2	40 + 20	60
Böhlen	3	2	30 + 20	50
Wesseling	2	2	20 + 20	40
Brüx	4	2	40 + 20	60
Blechhammer	3	2	30 + 20	50
Magdeburg	2	1	20 + 10	30
			290 + 150	760
			Für Reserve 50%	145

- 3 -

Die jetzt in Betrieb befindlichen Ice-Oktananlagen besitzen für die Dehydrierung des Ice-Butans einen Dehydrierkontakt, der aus nicht aktivem, also käuflicher Tonerde hergestellt und zu Kugeln verformt ist. Für die Dehydrierung des Normal-Butans wird jedoch ein aktiverer Kontakt benötigt, mit dem ein bedeutend höherer Umsatz und auch eine höhere Ausbeute erreicht wird. Dieser Kontakt, der in 2 Kleinversuchen erprobt ist, bereite jedoch bei der Herstellung noch außerordentliche Schwierigkeiten, insbesondere ist bisher die Verformung zu harten Kugeln, die im Großbetrieb später geringen Abrieb haben, nicht gelungen. Es ist ein Mittelweg versucht worden mit einer Mischung aus aktivem Tonerde und käuflicher Tonerde, der auch zu leidlich festen Kugeln führte, aber natürlich auch in der Aktivität entsprechend schlecht liegen wird. Weiterhin hat man versucht, durch Feinmahlung der aktivierten Tonerde in Kolloid-Mühlen feiner zu mahlen und dabei auch feste Kugeln erhalten. Jedoch ist die Anschaffung so zahlreicher Mühlen für eine Kontaktfabrik außerordentlich kostspielig und auch zeitlich gar nicht möglich.

Nachstehend wurde ein Plan für den Kontaktbedarf aufgestellt für die Jahre 1942 und 1943, unterteilt nach den einzelnen Monaten. Hierin ist sowohl der laufende Kontaktverbrauch wie auch der Bedarf für den ersten Einsatz wiedergegeben.

	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	6,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0	10,0	10,0	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5,6	5,6	5,6	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	15,6	15,6	15,6	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
	-	-	-	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7
	-	-	-	-	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
	-	-	-	-	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	-	-	-	-	-	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
	-	-	-	-	-	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
	-	-	-	-	-	-	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
	-	-	-	-	-	-	-	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
22	22	22	22	22,7	27,3	30,7	47,2	47,2	47,2	47,2	47,2	47,2	47,2	47,2	47,2
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	45	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	30	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	60	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	45	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	10	-	-	-	-
22	22	22	22	67,7	117,3	103,7	47,2	67,2	67,2	67,2	47,2	47,2	47,2	47,2	47,2

Diesem Bedarf steht eine Kapazität der Kontaktfabrik in Merseburg von 50 tona gegenüber. Man ersieht, daß im Jahre 1942 der Bedarf etwa der Hälfte der Kapazität der Kontaktfabrik entspricht, im Jahre 1943 im ersten Halbjahr hingegen übersteigt der Bedarf die Kapazität, um dann im 2. Halbjahr wieder auf ca. 50 tona herabzusinken. Dieses ist der laufende Verbrauch, nachdem alle Anlagen ihre erste Füllung erhalten haben. Der laufende Verbrauch ist von der gleichen Größe wie die Kapazität der Kontaktfabrik Merseburg.

Wie bereits geschildert, liegt in der Schätzung des laufenden Verbrauchs eine große Unsicherheit, wenn z.B. die Lebensdauer statt der angenommenen 500 Stunden tatsächlich nur 300 Stunden beträgt, würde sich der Verbrauch um nahezu 50% erhöhen. Aus diesem Grunde schlägt Herr Dr. Langhainrich vor, eine weitere Kontaktfabrik für die Erzeugung des Butadienhydratkontaktes zu errichten. Bei der Bedeutung der großen Kation der Alkylat-Anlagen hält er es für richtiger, wenn diese neue Kontaktfabrik aus wirtschaftlichen Gründen an einem anderen Ort als Launa erstellt wird. Zu der Frage, ob diese Kontaktfabrik im Anschluß an die Tonerdofabrik in Lu-Op, Bau 504 auf im Anschluß an die Kontaktfabrik in Pöhlitz vorgenommen wird, liegt eine schriftliche Äußerung von Ludwigshafen an Ammoniakwerk Merseburg vom 20. August vor, in der darauf hingewiesen wird, daß die Tonerdofabrikation in den bestehenden Fabriken durch einfache Erweiterung nicht vorgenommen werden kann, sondern hierfür eine vollkommen neue Kontaktfabrik gebaut werden muß.

Zur Prüfung dieser Fragen soll am Mittwoch, den 8. Oktober in Launa nochmals eine Besprechung stattfinden.

Herr Becker

TITLE PAGE

5. Schema Alkylat-Anlage.
Scheme of alkylate plant, May 12, 1941.

Frame Nos. 20 - 22

Rekylung

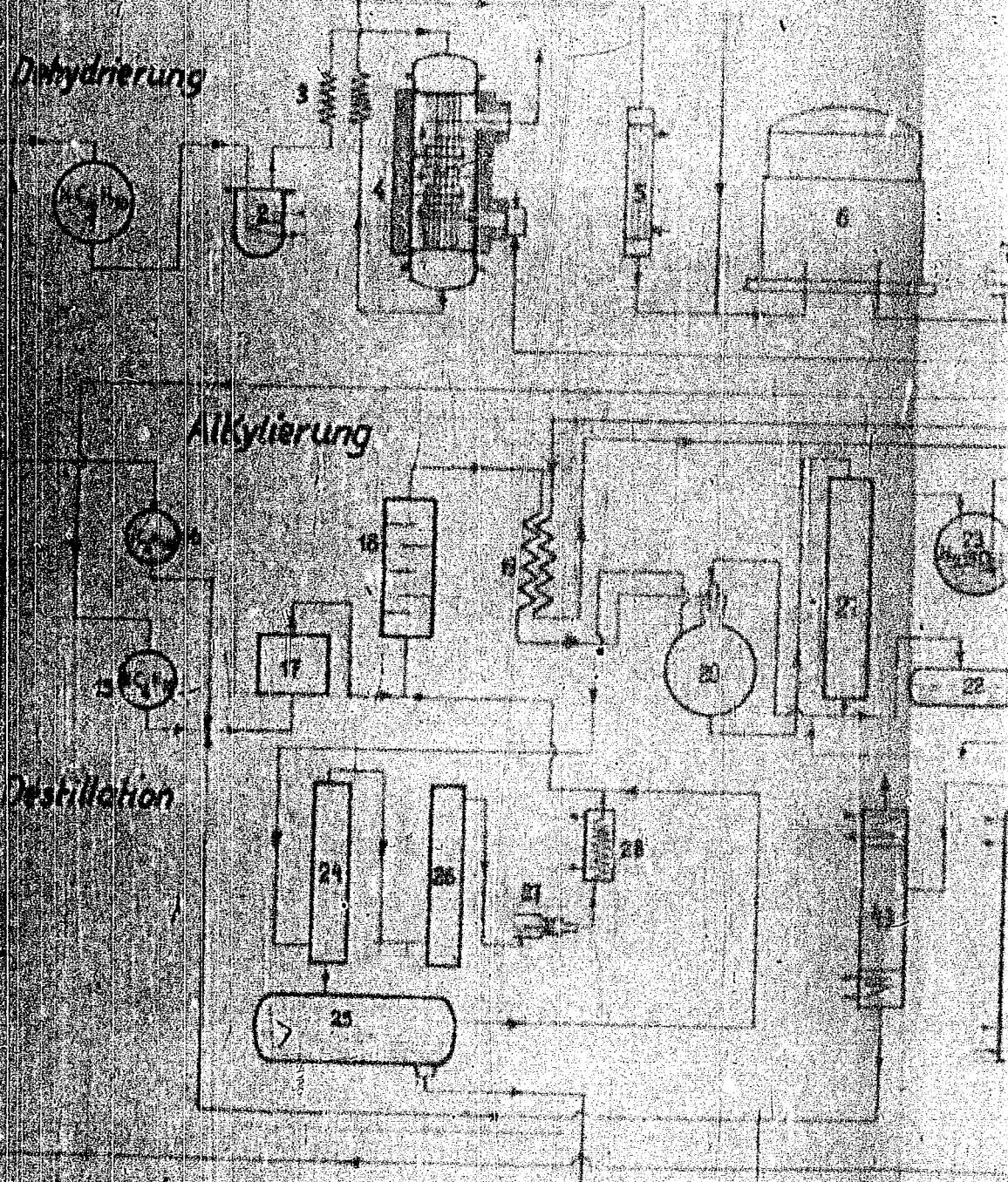
Schema Alkylation

Die Kohlenwasserstoffe werden in einem Vorratsbehälter 1 getrennt in Normal-Butan und Normal-Butan getrennt dem Vorratsbehälter 1 entnommen. Das Normalbutan wird dem Verdampfer 2 zugeführt und über ein Wärmetauscher-System 3 dem Ofen 4 zugeführt, in dem es über einen Katalysator geleitet wird. Das austretende Gasgemisch wird in einem Kühlturm 5 abgekühlt. In diesem wird das Gasgemisch durch den Kühlturm 5 geleitet und bei 10 at komprimiert. Im Kondensator 6 wird das Gasgemisch abgekühlt und anschließend einem Scheidebehälter 7 zugeführt. Der flüchtige Anteil wird in der Glasche im Verdampfer 8 bei 10 at unter 10 at gewaschen. In Behälter 9 wird das Gasgemisch abgekühlt und das Gasgemisch in Compressor 10 komprimiert. Das Gasgemisch 10 wird über den Kühler 12 dem Reaktor 13 zugeführt. Das vom Öl im Reaktor 13 nicht absorbierte Gas geht dem Kompressor 13 zugeleitet und steht für die Zwecke der Gasanalyse für andere Zwecke zur Verfügung. Das im Reaktor 13 verbleibende Flüssiggas wird in der Stabilisier-Flasche 14 abgekühlt und niedrigeren Kohlenwasserstoffanteile. Diese werden dem Compressor 13 zugeleitet oder nach Bedarf in die Gasanalyse gegeben. Die im Sumpf der Kolonne 15 abgetrennten Kohlenwasserstoffanteile gelangen in flüssigen Zustand in den Zwischenbehälter 16, dem der Zwischenbehälter 16 parallel geschaltet ist. Das Gasgemisch in bestimmten Verhältnis mit Isobutan im Behälter 16 gemischt und der Butantrocknung 17 zugeleitet. Für den eigentlichen Reaktor 18 werden noch weitere Kreislaufprodukte zugeführt, das Produkt geht über ein Wärmeaustauscher-System 19 durch den Zwischenbehälter 20, dem ein Teil des Produktes verdampft wird. Das bei dieser Verdampfung anfallende Gas gelangt in einen Wärmeaustauscher 21 zur Abkühlung, wobei die Butangase wässrig werden. Diese werden in einem Neutralisiererturm 22 neutralisiert. Das Gasgemisch wird im Kompressor 27 und Kühler 28 wieder verdichtet. Das verdichtete Produkt werden wie oben beschrieben in den Reaktor 18 zugeführt. Die im Reaktor 24 anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe werden im Scheidebehälter 25 getrennt. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe werden während die restlichen Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden.

Inhaltlicher 20 vorhandener Flüssigkeit, welche sich in der Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure in ein Alkylat umgewandelt, über den Verdampfer 21 geleitet, das Produkt gemischt zu dem Behälter 22, in dem die Schwefelsäure in den Kreislauf zurückgeführt wird. Der saure, in dem Behälter 22 abgetrennte Teil wird durch eine Säure- und Alkylat-Lösung in Behälter 30 geleitet, über den Verdampfer 31 geleitet, und die Reste Säure zu Behälter 32 geleitet, von wo sie über den Verdampfer 33 geleitet wird. Die Mischung, bestehend aus Behälter 31, wird in Behälter 34 geleitet, wo die Alkylat-Lösung in den Kreislauf zurückgeführt wird, wobei die Säure in Behälter 35 geleitet wird, wo sie über den Verdampfer 36 geleitet wird. Die stark verdünnte Lösung wird über den Verdampfer 37 geleitet, wo sie über den Verdampfer 38 geleitet wird, und die Reste Säure zu Behälter 39 geleitet wird, von wo sie über den Verdampfer 40 geleitet wird. Das Produkt von Säure und Alkylat-Lösung wird über eine Pumpe 37 in die Stillkammer 38 geleitet, wo es durch eine Pumpe 39 in die Stillkammer 40 geleitet wird, wo es durch eine Pumpe 41 in die Stillkammer 42 geleitet wird. Das eigentliche Alkylat wird über den Verdampfer 43 geleitet, wo es durch eine Pumpe 44 in die Stillkammer 45 geleitet wird.

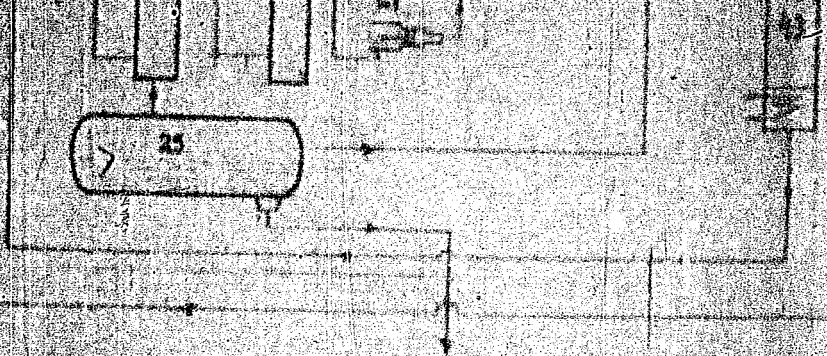
Die in der Stillkammer 42 vorhandene Flüssigkeit wird in die Butantrickkammer 43 geleitet, wo sie durch eine Pumpe 44 in die Stillkammer 45 geleitet wird, wo sie durch eine Pumpe 46 in die Stillkammer 47 geleitet wird. Das eigentliche Alkylat wird über den Verdampfer 48 geleitet, wo es durch eine Pumpe 49 in die Stillkammer 50 geleitet wird.

Schema einer Alkylation



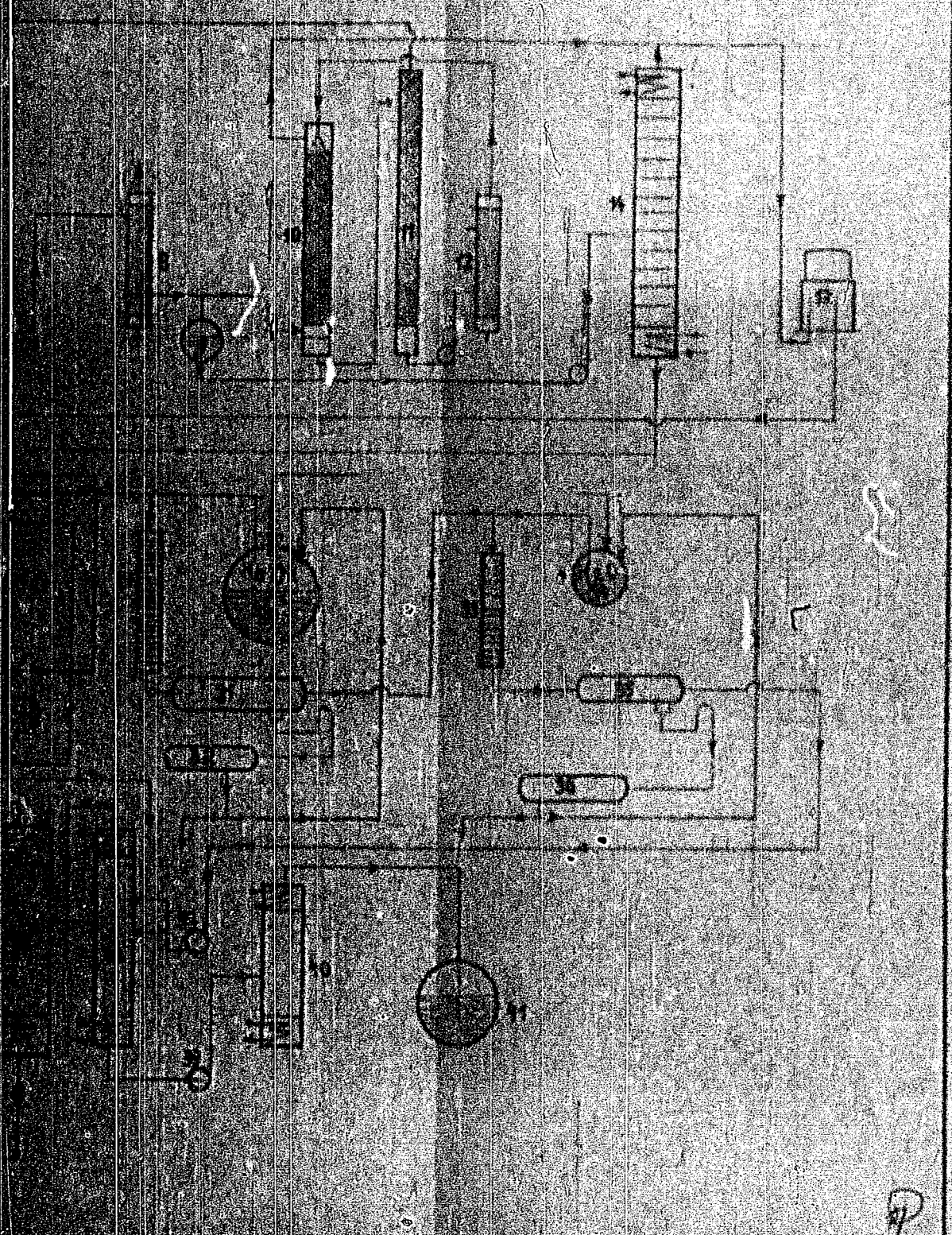
ALKYLATION

Handwritten text, possibly a title or reference number, partially obscured by a dark band.



Mat-Anlage

22



RSK 6059

Handwritten mark or signature.

TITLE PAGE

6. Referat für die Spartenitzung am 16.7.42.
Kohlenwasserstoffsynthese. Stand der Schaumfahrweise.
Report for the "Sparte" meeting of July 16,
1942. Hydrocarbon synthesis. Status of foam
method of production.

Frans Nos. 23 - 26

Verfahren

⑥

A III 6

12. 7. 1942. H1/PT.

1284/11/14

1/1

Bericht über die Versuchsreihe am 16.7.42

Kohlenwasserstoffsynthese.

Weg der Schmelzfahrweise.

Wie schon in früheren Sitzungen mitgeteilt, wurde in den Nachbetrachtungen Ludwigshafen auf Grund der neueren, chemischen Realisierung der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wassergas eine neue Fahrweise, die sog. Schmelzfahrweise, entwickelt. Sie ist eine Dampf-
fahrweise und hat das Merkmal, daß das Gas in feinsten Verteilung in den Dampf eingebracht und der Kontakt in höchst aktiver Form ver-
wendet wird.

Die hauptsächlichsten Vorteile einer solchen Fahrweise sind folgende:

- 1) Die Temperaturbeziehung ist eine absolute.
- 2) Die Apparatur ist von großer Einfachheit.
- 3) Eine notwendig werdender Kontaktwechsel kann ohne Betriebsunterbrechung durchgeführt werden.
- 4) Kontaktherstellung und -Regeneration ist einfach und billig.

(Es folgt jetzt eine kurze Erklärung der Apparatur an Hand eines Zeichnisses.)

Beide die Versuche im Kleinen gezeigt hatten, daß keine prinzipiellen Schwierigkeiten zu erwarten waren, wurden nacheinander folgende Chargen gefahren: 50 Ltr., 100 Ltr. und 1,5 cbm. Ein Ofen mit 15 cm Reaktionsraum steht vor der Fertigstellung.

Die Versuche haben folgendes gezeigt:

Apparative Schwierigkeiten bestehen nicht. Wohl machte anfangs der Reaktor die kontakthaltigen Dampfes dadurch Schwierigkeiten, daß Kontakt in die Dampfblöcke gerät und dort als Schleifmittel wirkt. Durch laufendes Herauspressen einer geringen Menge Spülöl, als welches, um Verunreinigungen des Dampfes zu verhüten, eine eigene Schmelzfahrweise genommen wird, gelang es, diesen Mangel endgültig zu vermeiden. An dem den Dampf beschleunigenden Zentrifugalpumpen ließen sich nach dreiwöchentlichem Fahren keinerlei Schleifspuren oder Abnutzungen durch den Kontakt feststellen.

Im allgemeinen verhält sich beim Fahren der Dampf. Nimmt er ab, so kann entweder wieder nachgefahren werden oder man setzt auf den Ofen einen Nachflüßler auf.

Als Kontaktregenerationsmaterial eignet sich durch vorsichtige Zer-
setzung erhaltenes Karbonylisen, Eisenrot aus Eisenoxyd oder
auch Eisen. Nach der Reduktion ist eine Feinvermahlung von 60
bis 80 Mesh, um Korngrößen von 1-2 μ zu erreichen. Die Regeneration
des Kontaktes erfolgt durch Abstreifen an der Luft. Die Lebensdauer

10/11/14

bei Kurzeinheiten oder bei vielen Monaten, vielleicht auch ein Jahr zu sein, sondern nur bei Kurzgehalten wird. Er wird in einer Konzentration von 100-200 kg pro 100 Kontaktöfen angewandt.

Da kein Platz für die Vergasung entsteht, so läßt sich das Gas nach Verweilen der Kohlenstaube wieder im Kreislauf in den Ofen zurückführen und man erhält ein Gas mit einem Gehalt von 92 % und mehr an Kohlenstoff.

Die Zusammensetzung eines Gases, das bei etwa 70 %igen Umsatz in einem Durchgang durch den Ofen verlassen hat, sieht folgendermaßen aus:

	Zusammensetzung des Frischgases	Endgas
CO_2	0,8	30,4
CO	0,0	3,0
H_2	42,5	31,1
CH_4	23,6	27,8
H_2O	1,0	3,7
N_2	2,1	4,0

Es ist bisher in Großen noch nicht mit Durchlauf gefahren worden. Im Kleinen mit Hitzeeinwirkungen von 200 bis 300 Grad Celsius, das es nicht schwer ist, einen Umsatz von 90 % zu erzielen, wenn auch die Verunreinigung ist jedoch, daß sich dadurch die Kohlenstaube, wenn auch nicht ganz vollständig, herausgenommen ist.

Der 1.3. ab wurde bisher 110 Tage gefahren. Soweit Unterbrechungen im Betrieb, waren es freiwillige, um kleine Verbesserungen auszuführen. Bis auf das, wodurch eine kriegsbedingte Schwefelverunreinigung beseitigt wurde. Bei diesen Versuchen wurde Schmelztemperatur, Kohlenstoffkonzentration, Gaszusammensetzung und Synthesetemperatur in Abhängigkeit von den Bedingungen zu finden. Es wurden bei 250° C Leistungen von 0,75 kg Produkt pro Liter Kontaktöfen erreicht, bei 270° solche von 0,45 und mehr. In 10 Liter-Ofen wurden bei 250° Leistungen von 0,5 erreicht. Sie werden sich wahrscheinlich auch in Großen erzielen lassen, wenn es dort gelingt ist, Schmelzstein und Gas noch besser aufeinander abzustimmen, was z. B. durch die kriegsbedingten Verhältnisse mit einem gewissen Reichtum verknüpft ist.

Reaktionsgleichungen:

In der folgenden Tabelle sind die Gase angegeben, die sich bei einem 90 %igen Umsatz aus einem Gasgemisch $\text{CO} + \text{H}_2 = 5 : 4$ bei 250° und 20 ab erhalten lassen. Hierbei ist berücksichtigt, daß sich ein gewisses Mengen von Kohlenstoff in das Produkt statt der theoretischen Zahl von 100 g ein solche von 212 g pro 1 ab Reingas ergibt.

Vergasung ($CH_4 + O_2H_6$)	5 %	(10 g)
Verwertbare Produkte:		
(Die werden = 100 gesetzt)		
Gasol ($C_3, C_4, 80\%$ ungesättigt)	10 %	(10 g)
Alkohole (in Produktwasser (O_2 neben O_3 und O_4))	4 %	(9 g)
Benzin bis 200°	42 %	(76 g)
Mittelöl $200-350^\circ$	26 %	(46 g)
Paraffin $>350^\circ$	17 %	(31 g)

(Lichtbild: Fließschema).

Olefingehalt.

Der Olefingehalt fällt von den niedrigsiedenden zu den höhersiedenden Anteilen. Während er beim Gasol noch 80 % beträgt, hat er beim Benzin den Wert von 75 - 70 % und beim Mittelöl von 60-55 %. Der Anteil der Alkohole schwankt und liegt bei Benzin und Mittelöl etwa bei 10 %, der der Aldehyde und Ketone etwa bei 5 %.

4. Verarbeitung auf Alkohole.

Infolge ihres hohen Olefingehaltes lassen sich die Produkte gut nach dem Groververfahren in Alkohole umwandeln. So lassen sich aus der Sulfidfraktion $90 - 100^\circ$ mit 62 % Ausbeute C_2- und C_7- Alkohole, aus der Fraktion $100-150^\circ$ mit gleich guter Ausbeute $C_8 - C_{11}$ - Alkohole herstellen. Ausbeuten werden in beiden Fällen 20 % höhere Alkohole von etwa C_{20} erhalten. Die Alkohole C_6 bis C_{11} sind auf ihre Verwendungsfähigkeit im Lackfaktor geprüft und als gut befunden worden. Die Veresterung der Alkohole C_6 bis C_{11} mit Adipinsäure ergab Ester mit einem Siedepunkt von -40° .

Es ist zweckmäßig, das Benzin vor der Oxidierung einer Behandlung über Tonerde bei $350 - 300^\circ$ zu unterwerfen, um den Sauerstoff zu entfernen. Das nach der Oxidierung verbleibende Restbenzin ergibt mit den nicht verwendeten Benzinfractionen zusammen ein Benzin von einer O.Z. (Res.) von rd. 60.

Auch das Mittelöl läßt sich oxidieren, sofern man es nicht vorzieht, es anderen Verwendungen zuzuführen.

Mittelölverarbeitung.

Das Mittelöl läßt sich als Diaseöl mit einer Cetanzahl von 60 - 70 direkt verwenden.

Selbst bei einem hohen Olefingehalte lassen sich außerdem daraus verschiedensterlei Produkte herstellen.

Aus Aluminiumchlorid lassen sich durch Kondensation Isobutylene in einer Ausbeute von 35-40 % gewinnen, die sich bei einem V.I. von 85 als leichte Komponente für Flugmotoröle verwenden lassen. Der Rest besteht aus 10-15 % Heizöl und rd. 50 % Diaseöl von einer Cetanzahl von 60-70.

Durch Verblasen mit Luft lassen sich mit 100%iger Gewichts-
ausbeute Isoparaffine gewinnen, die geprüft und als voll brauchbar
befunden wurden.

Durch direktes Sulfieren mit Schwefelsäure lassen sich in
einem Arbeitstag 40 % zu Sulfonaten (Waschmitteln) verarbeiten,
was durch die Zugabe von Schwefelsäure einer Gewichtsabnahme von
50 % im Endprodukt entspricht. Der Rest ist ein Dieselöl von
N.º. 50 - 70. Er kann aber auch mit Benzol zu Isopal NA sulfo-
niert werden.

Nach dem Rapperverfahren lassen sich daraus vorläufig 40 %
Triäthylene gewinnen. Die Arbeiten sind noch im Fluß.

Paraffinverteilung.

Das Paraffin läßt sich leicht in einer Ausbeute von 70 %
thermisch zu Mittelöl mit 70 % Olefinen kracken. Daneben fallen
noch 20 % Benzin und 10 % Gas und Verlust an. In dieser Form läßt
sich das Krackmittelöl zu den gleichen Verwendungszwecken wie das
Originalmittelöl verwenden.

Soll das Paraffin zur Oxydation benutzt werden, so empfiehlt
sich eine vorherige Hydrierung, um ein sauerstoff- und olefinfrei-
es Produkt zu erhalten. Das Paraffin wird dabei rein weiß und et-
was höherschmelzend. Es läßt sich dann wie das Fischerparaffin
verwenden.

(Lichtbild der Tabelle der Produktverarbeitung).

gez. Michael

TITLE PAGE

7. Besprechung über Kohlenoxyd - Wasserstoff - Synthesen.
Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941.
Conference on carbonoxide - hydrogen syntheses -
July 1, 1941.

Frame Nos. 27 - 39

Hochdruckversuche
La 558

1/25 Juli 1941

Synthese

Besprechung über

Kohlenoxyd - Wasserstoff - Synthesen

Berlin - Länderbank 1 Juli 1941

190291

Teilnehmerliste

Dir. Dr. Bütefisch

Dir. Dr. Müller-Cunradi

Dir. Dr. Pier

Dr. Langheinrich A. V. P.

Dr. Heintzeler, Rechtsabtl. Lu

Dr. Jäckh, Patentabteilung Lu

Dr. Rheinfelder, Patentabteilung Lu

Dir. Dr. v. Staden, Leuna Werke

Dr. Braus, "

Dr. Henning, "

Dr. Wenzel, "

Dr. v. Lon, "

Dr. Wietzel, Oppau

Dr. Scheuermann, Oppau

Dr. Duftschmidt, Oppau

Dr. R. Beckern, Hochdruckversuche Lu

Dr. Kühner, "

Dr. W. Jäckh, "

Dr. Michael, "

Dr. Peters, "

Bericht
über
Kohlenoxyd-Katalysator - Verfahren

Sachbearbeiterbericht

Die Sachbearbeiter Dr. Michael, Dr. Dörfel, Dr. Scheuermann und Dr. Wenzel berichteten über den Stand ihrer Arbeiten:

I. Gaskreislauf und Schaumfabrikation

Dr. Michael, Ludwigshafen

Ursprünglich hatten die Arbeiten das Ziel, Katalysator mit Eisenkontakten herzustellen. Eisenkontakte, die Temperaturen über 300°C erfordern, können in Drehöfen nicht gefahren werden. Im Gebiet von $300-350^{\circ}\text{C}$ besteht immer die Gefahr der Aufschmelzung.

Es wurde das Gaswäslerverfahren entwickelt, bei dem man mit viel kleinerer Kühlflöhe als beim Drehofen auskommt, weil die Reaktionswärme durch einen Abhitzekegel außerhalb des Reaktionsraumes abgeführt wird, bei dem mit einem Temperaturgefälle bis zu 50° gearbeitet werden kann, während in Drehöfen nur wenige Grade zulässig sind. Bei Reaktions Temperaturen oberhalb 300°C werden im flüssigen Anfall $2/3$ bis $3/4$ Wasser einfließen lassen, nach der Sauerstoffentfernung mit Tonerde waschl. Das Gas von 84 bis 85 enthält viel Ölsäure und ist nach einer Gleichzeit-Raffination und Zugabe von α -Naphthol als Sterilisateur lagert ständig und in den Testen ein C_2H_6 5 des Anfalls kommt + aus Dieselöl. Es enthält etwa 1-2 % Sauerstoff und hat die

Ceten-Zahl 50 - 55. Außerdem wird 1 % Paraffin erhalten. Das neben flüssigen Produkten beim Gasumwälzverfahren gewonnene Gas (etwa 30 % des Gesamtanfalls) enthält viel Äthylen, Propylen und Butylen.

Bei Versuchen in einem 80 bis 100 Liter Gaswälsler, der sonst zufriedenstellend lief, stellte sich heraus, daß beim Übergang von den relativ engen Umwälzleitungen in den weiten Kontaktraum leicht störende Gaswirbelbildung auftritt, wenn dieser Übergang mit einer Richtungsänderung des Gasweges zusammenfällt. Bei Neukonstruktionen wäre diesem Umstand Rechnung zu tragen.

Für das Gasumwälzverfahren werden sehr feste Ringkontakte verwendet. Fallungskontakte haben sich wegen ihrer Zerreiblichkeit nicht bewährt.

Als das Problem der Mittelölherstellung auftrat, wurde zur Schaumfahrweise übergegangen. Mit einem Messing- oder Chromplattens als Kontakt, der in Öl nachverschleud wird, wird bei 240 bis 250° mit guter Leistung ein besseres Mittelöl erhalten als beim Gasumwälzverfahren. Es wird auf möglichst olfaktorisches Produkt gearbeitet. Das Dieselöl hat Ceten-Zahl 60 - 70.

Die Schaumfahrweise hat den Vorteil, nur sehr wenig Vergasung zu geben. Sie beträgt 3 - 8 % je nach Fahrtemperatur vornehmlich über 18 - 20 % beim Gasumwälzverfahren.

Das Verfahren kann im Rührkessel ausgeführt werden, wobei man Stopfbüchenschwierigkeiten in Kauf nehmen muß. Technisch einfacher ist es, mit einer Schaumplatte zu arbeiten, wobei durch einen zusätzlichen Ölkreislauf ein Abströmen des Kontaktes sicher verhindert wird. Der außerhalb des Reaktionsraumes liegende Teil des Ölkreislaufes kann zur Wärmeabfuhr und beim Anfahren zum Aufheizen benutzt werden.

Bei der Schaumfahrweise wurden, z.B., erhalten:

30 Teile Benzol, 30 Teile Mittelöl und 40 Teile Paraffin, das zu 70 % zu Mittelöl aufgespalten werden kann. (Der man erhält bei etwas veränderten Bedingungen: 60 % Benzol, 30 % bis 350° und 10 % höher siedende. Das bei 310° gewonnene Benzol hat d. S. Messzahl 90.

Für das Gasumwälzverfahren sind folgende Werte kennzeichnend.

Reaktionstemperatur 325°
 Leistung 0,8 kg Prod./Liter Kat./Tag
 Umsatz 91,5 % in zwei Stufen
 Ausbeute Gesamtprodukt je Nm³ Idealgas 160 g
 davon sind 70 % = 112 g flüchtig, davon 7 % Alkohole, Säuren,
 15 % Dieselöl, 48 % Paraffin, 20 % Mittelöl,
 30 % = 48 g gasförmig, davon 8 % Äthylen,
 9 % Propylen,
 3 % Propen,
 18 % Butylen,
 7 % Buten,
 100 %

Vom O₂ sind 60 - 65 % 180°. Einschließlich Polymerisation beträgt die Ausbeute 142 g statt 112 g. Die 48 % Ben in können durch Tonerde-Kat. fination saurefrei und kohlendioxidfrei gemacht werden. Die Ausbeute geht dabei von 48 auf 45 zurück.

Für die Schaumfahrweise auf Mittelöl wurden folgende Werte genannt:

Reaktionstemperatur 240 - 250°
 Leistung 0,2 kg/Miter Schaumvol./Tag
 Umsatz 90 % (in 3 Stufen)
 Ausbeute kg/M³ Idealgas 170 g flüchtige und feste Produkte
 Davon sind 4-5 % Alkohole in Produktwasser.

Der Gasanfall besteht aus

30 % aus Benzol
 30 % Mittelöl
 40 % Paraffin

Hierzu kommen noch

4 % Gasöl
 3 % Vergasung

30 % aus Benzol
 30 % Mittelöl
 40 % Paraffin

Hierzu kommen noch:

4 % Ganol
 3 % Vergasung

Wird mit der Schaumfahrscheinweise auf Benzol verfahren, so ist, um eine hohe OZG zu erreichen, eine Reaktions Temperatur von 210° oder etwas tiefer erforderlich. Die Luftpumpe ist dann 150 g.

Über die Untersuchung von Produkten, die Dr. Michael mit eigenen und Leuna-Kontakten hergestellt hat und die in Merseburg auf Alkoholgehalt untersucht wurden, gibt Dr. Wenzel folgende Zahlen:

	Schaumfahrscheinweise Dampfphase	Carowil-Verfahren Dampfphase
Reakt.-Temp.	250°	190°
Kontakt	Michael-Sinan-Sinlar-Kontakt	Merseburg-Sinan-Sinlar-Kontakt in Me. reduziert
Alkohole	maximal bei 150°	mit 16 % in einer Fraktion
in der sch-mittel-Fraktion C ₉ bis C ₁₈	nicht über 12 %	26 bis 28 %
Olefine in C ₉ bis C ₁₈	60 - 65 %	40 - 50 %

Es gilt als Regel, daß die Summe von Alkoholen plus Olefinen etwa konstant ist.

Dr. Wenzel teilt mit, das Leuna-Produkt von der Carl-Chemie ein Produkt erhalten hat, das 80 % Olefine in der C₉ bis C₁₈ - Fraktion aufweist.

Dr. Michael berichtet noch kurz über Versuche mit dem Merseburg Synol-Kontakt nach der Schaumfahrscheinweise bei 20 at und 210° . Es wurden mit Leistung C 15 ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

in Fraktion	220 - 250°	250 - 300°	300 - 350°
Alkohole	23 %	24 %	15 %
Olefine	35 %	30 %	27 %

II. Olkreislaufverfahren

Dr. Daftschallit, Opatu.

In den Jahren 1927 bis 1928 hat Dr. Linck Eisenmelkontakts entwickelt. Beim Arbeiten in der Gasphase unter hohem Druck erlitten sich damals Schwierigkeiten durch O-Abscheidung.

1934 wurden Versuche in flüssiger Phase aufgegeben und das Olkreislaufverfahren entwickelt, bei dem Öl und Gas in Gleichstrom über fest angeordnetem Kontakt geleitet wurde. Wesentlich ist die Arbeiten in Kochender Phase, die durch Rückführung relativ leichtsiedender Ölanteile gewährleistet wird. Es wurde zunächst bei 100 at später bei Mitteldruck in 2 Stufen gearbeitet.

Bei 240° am Ofeneingang und 290° am Ofenausgang war bei 50 % Umsatz in einer Stufe über beide Stufen je Normal m³ Gasol 150 g Primärprodukt (flüssig + Gasol) folgender Zusammensetzung erhalten:

- 40 % Primärbenzin O.Z. 62 - 68, O.Z. + 0,1 Blei 85
2 % Sauerstoffgehalt, entfernbar durch Wasserwäsche
- 20 % Mittelöl Octanzahl 78
- 20 % Hartparaffin Schmelzpunkt 95°
- 15 % Gasol (ohne O₂) mit 85 % Olefinen
- 5 % Alkohole mit 25 % Methanol
50 % Ethanol
25 % höheren Alkoholen, Acetaldehyd, Aceton etc

Die Leistung ist 30 g/Ltr. Kat./Std. = 0,76 Ltr. Kat./Tag

Mit steigendem Druck - es wurden Versuche bei 25, 100, 150 und 180 at ausgeführt - nimmt der Sauerstoffgehalt der Produkte zu, bei 180 at erhält man aber sehr viel Leichtesiedende und nur sehr wenig höhere Alkohole.

Um das Verfahren auf Alkoholproduktion umzustellen, ist es erforderlich, mit kleinerem Umsatz und mit wasserstoffreichem Synthesegas zu arbeiten.

Bei einem CO/H₂-Verhältnis 1 : 1, 180 at und 280 - 290° wurden bei 28 - 30 % Umsatz im Gesamtfluss (Anfall) 46,5 % Alkohole erhalten und zwar

- 8,5 % Methanol
- 21 % Ethanol
- 10 % Propanol
- 6,5 % C₄ bis C₁₁ - Alkohole
- 2,5 % C₁₂ bis C₂₀ - Alkohole

Die 33,5 % Kohlenwasserstoffe enthielten

- 26,5 % Benzin
- 3,5 % Mittelöl
- 3,5 % über 300°.

Von den 18 % Fettsäuren waren

- 11 % wasserlöslich
- 5 % C₈ bis C₁₁
- 2 % C₁₂ bis C₂₀

Die Alkohole im Anfall verschwinden

- a) bei hohem Umsatz
- b) bei C-Abscheidung am Kontakt.

III. Paraffinsynthese

Dr. Schauer mann, Ammoniaklaboratorium, Opatowitz.

Es wurde mit der Ruhr-Chemie-Apparatur gearbeitet und Kobalt-Kontakte entwickelt, die hohe Paraffinumsatzen geben, worüber schon früher berichtet worden ist.

Das CO/H₂-Verhältnis war dabei 1:2, der Druck 12 at.

Später wurden Eisenfällungskontakte entwickelt, die schon unter 230° arbeiten. Es sind schon Eisenkontakte vorhanden, die bereits bei 195° arbeiten.

Bei einer Stufe werden 70 - 75 % Produkt je Maß Idealgas erhalten bestehend aus:

- 10 % Paraffin
- 15 % Mittelöl
- 15 % Benzin mit 3-5 % Alkoholen und 6-10% Ungesättigten

Die berechnete Ausbeute (auf 100 % Umsatz) beträgt 130 bis 140 g je Nm³.

Bei 250° werden mit einem Eisenschmelzkontakt 75 - 80 % Olefine erhalten, von denen 15 - 20 % für die Ozonreaktion geeignet sind. Sie enthalten 90 - 95 % gerade Ketten. Aus den höheren Paraffinen können durch Krecken 70 % Mittelöl erhalten werden.

IV. Paraffin- und Synol-Synthese

Dr. Fenzl, Merseburg.

Im Jahre 1938 wurde angestrebt, das Kohlenwasserstoff-Verfahren zu verbessern. Die Kalkulationen zeigten aber, daß das Verfahren immer teuer sein wird.

Man ging deshalb dazu über, auf Byproducte hinzuwirken.

1.) Hartparaffin.

Es wurde ein Kobalt-, Aluminiumoxyd-, Zinkoxyd-Kontakt entwickelt, der bei 180 - 185° und 10 atm im Röhrenofen in einer Stufe 140 g Produkt je Nm³-Synthesegas lieferte, das 70 % Hartparaffin vom Schmelzpunkt 95° enthält.

3.) Alkohole.

Mit Eisenschmelzkontakten (Ammoniakkontakt) wurden im Röhrenofen Produkte erhalten, die in den einzelnen Fraktionen im Durchschnitt enthielten:

	% Alkohole	% Olefine
100 - 200°	60	38 - 20
- 380°	65	30 - 20
- 440°	52	35 - 40

Der Anfall muß entsäuert werden, um in der Destillation Esterbildung zu vermeiden.

Die Geradkettigkeit der Alkohole und Olefine beträgt 80-85 %.

Für die Anlage in Auschwitz bietet das Verfahren den Vorteil leichter Umstellbarkeit von der Benzin + Dieselfahrweise im Krieg, auf die Alkohol (Synol) - Fahrweise in Friedenszeiten.

Im einzelnen ergeben sich für die beiden Fahrweisen folgende Zahlen:

	Bi + Dieselöl	Alkohol (Synol)		
	3 Stufen	4 Stufen		
CO ₂ -Absorption	2 mal	3 mal		
Gas-Belastung	1 : 250	1 : 150		
Leistung t/fl. Prod./m ³ /Tg.	0,92	0,85		
Temperatur °C	220 - 245	170 - 220		
g fl. Prod. je m ³ Idealgas	140	160		
g Gasöl je m ³ Idealgas	14	16		
g Gesamt/m ³ Idealgas	154	176		
g Idealausbeute über Methanbilanz errechnet	181	170		
% Vergasung vom ang. Gas	8	8		
Produktzusammensetzung	%	Alkohole	%	Alkohole
bis 200	64 - 40	5 - 10	44	38
200 bis 300	18 - 30	3 - 8	18	56
300 bis 400	6 - 15	2 - 5	15	60
über 400	12 - 15	2 - 5	23	37

Das Verfahren kann im Schmelzkontakt-Plattensystem, der großtechnisch erprobt und gut bewährt ist, angewandt werden. Man hat den Vorteil des ruhenden Kontaktes und seiner bewegten Teile an der Apparatur.

Der Schmelzkontakt ist leicht herzustellen, sehr hart und unveränderlich und kann durch Umschmelzen leicht regeneriert werden.

Die Plattensysteme erlauben jederselbst auch eine Umstellung auf andere Kontakte z.B. die Oppauer oder Merseburger Kontakte oder Paraffin- bzw. Hartparaffinherstellung.

Um hohe Alkoholausbeuten zu erzielen, ist wesentlich:

- 1) niedrige Temperatur und kurze Gasverweilzeit des Kontaktes mit Wasserstoff.
- 2) kleiner Umsatz (die Alkohole werden bei höherer Temperatur wieder zerstört).
- 3) kurze Kontaktberührungzeit. (Die Alkohole werden über Eisenkontakt zersetzt. Man wird daher technisch nicht über 2 Kontaktsschicht gehen.)

Die CO₂-Wäsche zwischen den einzelnen Stufen wird mit Frischwasser ausgeführt, wobei der CO₂-Gehalt des Gases von 12 auf 3% zurückgeht. Aus der ausgewaschenen Kohlensäure sind ebenfalls mit A-Kohle noch leichtabzulebende Produktanteile zurückzugewinnen.

Abschließend wies Dr. Michael noch auf die Schwierigkeiten hin, die sich aus den verschiedenen Alkoholbestimmungen ergeben und einen direkten Vergleich der verschiedenen Verfahren erschweren.

Die Alkoholgehalte der Ludwigshafener Produkte mit Synolkontakt nach der Schmelzfahrweise erreichen 75 - 80% der Alkoholgehalte der in Leuna im Röhrenofen hergestellten Produkte, wenn die Analyse nach der gleichen Methode erfolgt.

Dr. Kenzel wies darauf hin, dass die Alkohole sich bei der Destillation zersetzen und darauf die Differenzen zurückzuführen werden können.

Dr. Michael hält eine Zersetzung der Alkohole bei der Destillation seiner Produkte für unwahrscheinlich, weil die Destillation bei 2 mm Vakuum erfolgt ist. Die Ursachen der unterschiedlichen Bestimmungen sollen in der nächsten Zeit geklärt werden.

Abschließend wurde noch die Patentlage besprochen.

Nach Beendigung der Besprechungen wurden auf Anregung von Herrn Dr. Pier gemeinsam mit den Buchbearbeitern in einer Tabelle (siehe Anlage) die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren zum Vergleich nebeneinandergestellt.

Um einen richtigen Vergleich zu ermöglichen, erfordert dieses Zahlenmaterial aber noch verschiedener Ergänzungen und Korrekturen.

Die Tabelle wird deshalb den Buchbearbeitern zur Fertigstellung angeleitet.

In Merseburg ist jetzt eine Synthes-Anlage für 1 Tonne Tag vorhanden. Eine größere Versuchsanlage für 10 000 Tage ist dort geplant. Herr Dr. Bütfisch regt an, in Merseburg auch einen Gasumwällofen bzw. Schauplattenofen (Michael) aufzustellen, um unter Mitarbeit von Dr. Michael dort Parallelversuche mit dem Merseburger Verfahren anstellen zu können.

Herr Dr. Pier wendet dagegen ein, daß er eine Konzentration der wenigen Arbeitskräfte, die in La für die Synthes-Versuchsanlage zur Verfügung stehen, auf diese Anlage für richtig hält und regt eine Aussprache in Leuna über die geplante Versuchsanlage an, an der auch die Ingenieure teilnehmend sollen.

1. Tabelle.

- 1) Herr Dr. Michael hat schon einige Korrekturen angebracht.

Hochdruckversuche
Lu 558

Hochdruckversuche Ludwigshafen					
Michael					
Fahrweise	Benzin	Synol	Dieselöl	Benzin	Synol
Druck	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü	20 atü
CO + H ₂	1 : 1,2	1 : 0,7	1 : 0,8	1 : 0,8	1 : 0,7
Temperatur °C	325	195	140-250	300-310	210
Verfahren	Osmiumlösung			Behandlungslos	
Kontakt	Eisensinter	Synol- kontakt 3-5 mm	Eisenoxydkontakt re- duziert und geschleif	Synol- kontakt, fein	
Zahl der Stufen	2	4	3	3	4
CO ₂ -Wäsche	1 x	3 x	2 x	2 x	3 x
% Umsatz	91-92	90	ca. 90	ca. 90	90
Primärprodukt je m ³ CO + H ₂ flüssig	112	160	170	170	165
% C ₂ O ₄ (% Olefine)	55 (80%)	15	5	5	15
% O ₂ (% Olefine)	13				
% O ₁	35	10	16	10	
Gasol + flüssig ber.					
flüssig-Produkt bis 200 (% Alkohole)	78 (30%)				
% 200-300°					
% 300-350°	20		20	20	
% 350-400°					
% über 400°	2				
Leistung kg/Liter-Raum/Tag	0,8	0,5	0,2	0,4	0,15
Gas-Durchsatz Gas/m ³ Kat./Std.	1 : 250	1 : 120	1 : 100	1 : 200	3 : 200

4. Juli 1941 Mi./Fr.

	Oppau			Marsburg	Amorbacher Op.	
	Duftschmidt			Fenzel	Schuermann	
Synol	KV-Synthese	Alkohol Sy	Bi+Diessel	Synol	Paraffin	Olefin
25 atü	180 atü	19-25 atü	19-25 atü	12 atü	12 atü	
0,7	1 : 0,82	1 : 0,82	1 : 0,72	1 : 0,72	1 : 2	1 : 2
	240-290	235-280	220-245	190-220	195-215	250
	Ölkreislauf			Gasphase	Gasphase	
Synol kontakty fein	Eisenschmelzkontakt	Eisenschmelzkontakt	Eisenschmelzkontakt	akt. FeCaK	Fällungskontakt	Eisenschmelzkontakt
2	3-4	3	4	1 (Labor- anlab)	1 (Labor- anlab)	
keine	2 bis 3 x	2 x	3 x	1 (Labor- anlab)	1 (Labor- anlab)	
87	ca. 90	90 bis 95	90 bis 95	40 (1. Stufe)	60 (1. Stufe)	
128	ca. 140	140	160	75	60	
22	ca. 50 (45%)	14 (75%)	16 (75%)			
			ca. 4 (100%)			
				ca. 10	ca. 15	
		181 g	190 g	ca. 170 g	ca. 10	
19 (8%)	? = (ca. 45%)	64-40 (5-10%)	44 (38%)	15 (-)	50 (50%)	
12 (ca. 2-3%)	? = (ca. 45%)	10-30 (7-8%)	18 (56%)	15	15 (25% Öl + 10% Alk.)	
29	? =	6-15 (2-5%)	15 (50-60%)	70 (Anlab)	35 (ca. 10% Öl + ca. 10% Alk.)	
		12-15 (2-5%)	23 (37%)	47 u. 450		
0,15	0,72	ca. 0,8	0,92	0,64	0,25-0,45	0,7
1 : 10			1 : 250	1 : 250	1 : 100 bis 240	1 : 40

TITLE PAGE

8. Versuche mit H_2 - CO_2 -Gemischen unter DHD-Bedingungen.
Experiments with hydrogen - carbon dioxide mix-
tures under DHD conditions. March 6, 1942.

Frans Nos. 40 - 48

40

6. März 1942. No. 11.

8. Versuchsversuche
LM 158

Synthesgas

Versuche mit H_2 - CO_2 -Gemischen unter DHD-Bedingungen.

Zusammenfassung.

In einem 1000 ccm-Ofen mit eingelutetem DHD-Kontakt wurden Versuche mit einem Gemisch von 95 % H_2 und 5 % CO_2 bei einem Druck von 25 atm durchgeführt. Die Einspritzung von 6719/6434-Schwerbenzin erfolgte einmal zu dem CO_2 - H_2 -Gemisch, dann aber auch erst nach Umstellung auf CO_2 -freien Wasserstoff. Bei einer Temperatur von $510^{\circ}C$ und einer Gasmenge von 500 Ltr./Ltr.Std. werden im Mittel 26,5 % des durchgesetzten CO_2 zu CO und 56,4 % zu CH_4 reduziert. Eine merkliche Schädigung der Dehydrieraktivität ist nur während desfahrens mit dem H_2 - CO_2 -Gemisch vorhanden; nach erfolgter Umstellung auf H_2 besitzt der Kontakt seine ursprüngliche Aktivität.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich einige Folgerungen hinsichtlich der Verbesserung der Umstellzeit von Regeneration auf Betrieb in technischen DHD-Anlagen (DHD-Einheitkammern) ziehen. Wird bei der Umstellung nicht wie bisher üblich das Regenerationsgas vollständig, sondern nur auf etwa 10 atm entspannt und die Kammer darauf sofort mit H_2 wieder hochgedrückt, so setzt sich das CO_2 unter den gegebenen Bedingungen verhältnismäßig rasch und praktisch vollständig zu CH_4 um. Der H_2 -Verbrauch beträgt ca. 400 cbm/Std.; die dabei freiwerdende Wärmemenge $400 \times 400 = 160\ 000$ kcal. Wird das H_2 auf alle 5 Öfen gleichmäßig verteilt und Kaltgas den letzten 4 Öfen zugeführt, so kann die Reduktion des CO_2 in ca. 1/2 Stunde durchgeführt werden. Es ist zu überlegen, ob es nicht zweckmäßig ist, wenigstens einen Teil des CO_2 vor dem Hochdrücken der Kammer durch Einspritzung einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung zu entfernen. Bei einer Einspritzung von 3 cbm Lösung/Std. kann das gesamte CO_2 in ca. 3 Stunden ausgewaschen werden.

60497

Zweck der Versuche.

In den technischen DHD-Anlagen nahm bisher die Umstellung von Regeneration auf Betrieb verhältnismäßig viel Zeit in Anspruch: Entspannung des Regenerationsgases auf 1 atm bei gleichzeitigem Abstellen des Kreislaufes; zweimaliges Hochdrücken auf 10 atü und Wiedere Entspannen der Kammer mit H_2 zur Entfernung des CO_2 - und geringen O_2 -Gehaltes; unter Druckstellen der Kammer mit gestapeltem Überschussgas, soweit vorhanden, und mit Wasserstoff auf einen Betriebsdruck von ca. 35 atü entsprechend einem H_2 -Partialdruck von 25 atü; Anfahren des Kreislaufes und Vorfahren der Temperatur von Vorheizer und Öfen, was wegen des geringen Gesamtdruckes und der entsprechend geringen Kreislaufgasmenge viel Zeit beanspruchte. Eine erhebliche Zeitersparnis könnte nun dadurch nicht erzielt werden, daß man, ohne den Kreislauf abzustellen, die Kammer nur auf etwa 10 atü entspannte und sofort mit dem gestapelten Kreislaufgas und Wasserstoff auf einen Druck von ca. 45 atü entsprechend einem H_2 -Partialdruck von 25 atü hochdrückte. Währenddessen könnten zum mindesten die Vorheizer und die Ofeneingänge auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Da im Regenerationsgas neben einem geringen O_2 -Gehalt etwa 15 % CO_2 vorhanden sind, hätte man nach der Umstellung ein Gas mit einem CO_2 -Partialdruck von etwa 1,5 atm. Die Ofeneingangstemperaturen betragen etwa 500-510°C.

Durch Kleinversuche sollte festgestellt werden, ob unter diesen Bedingungen am Kontakt eine Reaktion des CO_2 mit H_2 zu CO , CH_4 und H_2O stattfindet und ob, falls dies der Fall ist, die Reaktionsprodukte, vor allem der Wasserdampf, einen schädlichen Einfluß auf die Dehydrierung haben.

Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden in 1000 ccm-Ofen mit H_2 bzw. einem Gemisch von 95 % H_2 und 5 % CO_2 durchgeführt. Als Kontakt wurde ein Dehydrierkontakt mittlerer Aktivität auf Kenerde B500 (K 7935 PaS 1-11/12-17) und als Einspritzprodukt 6719/6434-Schwerbenzin aus estnischem Schieferöl verwendet. Sämtliche Versuche liefen bei einem Druck von 25 atü, einer Temperatur von 510°C, einer Gasmenge von 500 Ltr./Ltr. Std. und, sofern n. Einspritzung gefahren wurde,

bei einem Durchsatz von 0,5 kg/Ltr.xStd. In Einzelnen wurden folgende 7 Versuche durchgeführt:

Versuch 1 und 2 unter normalen DHD-Bedingungen (8 Stdn.-Zyklen; mit H_2 im geraden Durchgang); Versuch 3 mit einem Gemisch von 95 % H_2 und 5 % CO_2 ; 4 Stunden ohne Einspritzung, die nächsten 8 Stunden mit Einspritzung; Versuch 4 unter normalen DHD-Bedingungen; Versuch 5 und 6 4 Stunden ohne Einspritzung mit dem H_2 - CO_2 -Gemisch, Umstellung auf H_2 und 8 Stunden Einspritzung mit dem H_2 - CO_2 -Gemisch; Versuch 7 unter normalen DHD-Bedingungen: Bei den mit dem H_2 - CO_2 -Gemisch durchgeführten Versuchen wurden am Ofenein- und ausgang, bei den übrigen Versuchen nur am Ofenausgang Gasanalysen durchgeführt.

Versuchsergebnisse

Die gesamten Versuchsergebnisse sind in Anlage 1 und 2 zusammengestellt. In Anlage 2 ist für die 4-stündigen Versuchsperioden, während denen nur das H_2 - CO_2 -Gemisch über den Kontakt strömte, aus den Gasanalysen am Ofenein- und ausgang berechnet, wieviel Vol.-% des eingesetzten CO_2 zu CO und wieviel zu CH_4 reduziert wurde. In Mittel ergeben sich etwa folgende Werte ¹⁾:

Von eingesetzten CO_2 % unverändert:	17,1
% zu CO	26,5
% zu CH_4	56,4

Auch bei dem DHD-Versuch mit dem H_2 - CO_2 -Gemisch anstelle von H_2 als Gas wurde der größte Teil des CO_2 zu CO und CH_4 umgesetzt.

In Kurvenblatt 1 sind zur Beurteilung einer evtl. eingetretenen Kontaktschädigung von sämtlichen Versuchen mit Einspritzung Reaktionstemperaturen, Ausbeuten an C_4 -freiem Abstreifer sowie % gebildete Anteils $\sim 100^\circ$ in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Anfallproduktes aufgetragen. Eine außerhalb der Versuchsstromungen liegende Minderung der Dehydratieraktivität ist nur bei dem Versuch festzustellen, der statt mit Wasserstoff mit dem H_2 - CO_2 -Gemisch durchgeführt wurde. Im Vergleich zu den übrigen

¹⁾ Bei der Mittelbildung ist das Ergebnis von 7.1. nicht berücksichtigt worden, da die Analyse 10 % Luft enthält.

J.

Vermieden wird auf den gleichen Aromatengehalt bezogen eine um etwa 15°C höhere Reaktionstemperatur benötigt. Entsprechend liegen nach Aushenke und Spaltung bezogen auf den Aromatengehalt des Anfallproduktes bei diesem Versuch ungünstiger, wenn auch eine quantitative Aussage wegen der großen Streuungen der unter gleichen Bedingungen gefahrenen Versuche nicht möglich ist.

Übertragung des Versuchs auf die DHD-Einheitkammer.

Auf Grund der vorhandenen Versuchsunterlagen kann nur eine grobe Abschätzung gegeben werden. Es ist beabsichtigt, zunächst genauere Versuche im 40 Ltr.-Ofen mit Kreislauf durchzuführen.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$
 $K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}$ ist bei 510°C 0,22, während die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$

$K_p = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4}$ bei der gleichen Temperatur etwa 10 beträgt.

Unter den bei den Kleinversuchen eingehaltenen Bedingungen ist am Ofenausgang ein P_{CO_2} -Partialdruck von 0,21 atm, ein P_{CO} -Partialdruck von 0,53 atm, ein P_{CH_4} -Partialdruck von 0,71 atm, ein P_{H_2O} -Partialdruck von 1,75 atm und ein H_2 -Partialdruck von ca. 21 atm vorhanden. Hiermit ergibt sich für $\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}$ ein Wert von 0,13, während $K_p = 0,22$ ist, für $\frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^4}$ dagegen ein stark von der Gleichgewichtskonstante abweichender Wert. Daraus folgt, daß die Hydrierung des CO_2 zu CO rascher verläuft als die des CO zu CH_4 . Wird zu einem CO_2 -haltigen Inertgas H_2 hinzugegeben, so wird sich zunächst das CO_2 in der Hauptsache zu CO umsetzen und erst bei H_2 -Überschuß zu CH_4 weiterhydriert. Die untere Grenze der Geschwindigkeit, mit der der Wasserstoff verbraucht wird, läßt sich größenordnungsmäßig an der Geschwindigkeit abschätzen, mit der bei den Kleinversuchen das CO_2 zu CH_4 umgesetzt wurde: Pro Ltr. Katalysator und Stunde wurden $\frac{14 \cdot 4}{100} \cdot \frac{5}{100} = 500 = 14$ Ltr. CO_2 zu CH_4 umgesetzt; dem entspricht ein H_2 -Verbrauch von 56 Ltr./Ltr.Kat.

und Stunde. Die Wärmetönung pro cbm H_2 -Verbrauch ist für die beiden konkurrierenden Reaktionen annähernd gleich und zwar 400 kcal/cbm H_2 .

Die DHD-Einheitkammer für 100 000 Jato Hochleistungsbenzin besteht aus zwei DHD-Ofen von je 7,6 und 3 DHD-Ofen von je 9,6 cbm Reaktionsraum. Bei 50 atm Abstreifdruck ist die maximale Kreislaufmenge ca. 24 500 cbm/Std., bei 10 atm daher ca. 5 000 cbm pro Stunde. Das Regenerationsgas beträgt pro atm ca. 60 % cbm. Bei 10 atm Druck sind mithin in Regenerationsgas $\frac{15}{100} \cdot 60 = 11 = 99$ % cbm CO_2 enthalten.

Für vollständige Hydrierung zu CH_4 werden $4 \times 99 = 396$ cbm H_2 benötigt. Nach den obigen Abschätzungen wurden bei einer Temperatur von 510°C ca. $56 \cdot 40,6 = 2 300$ cbm H_2 pro Stunde eingesetzt. Das gesamte in Regenerationsgas bei 10 atm vorhandene CO_2 könnte demnach in ca. 10 Min. zu CH_4 hydriert werden. Dabei ist jedoch die Beherrschung der Wärmetönung noch nicht berücksichtigt. Die gesamte freiwerdende Wärmemenge beträgt $396 \cdot 400 = 158 400$ kcal. Die höchste noch zulässige Temperatur in Reaktionsraum ist 580°C. Wir führen die Rechnung für folgende 2 Fälle durch:

- a) Keine Kaltgaszuführung, H_2 -Zuführung an einer Stelle.
- b) Aufteilung der H_2 -Zuführung auf alle 5 DHD-Ofen: ca. 79 cbm H_2 /Ofen. Zuführung von je 310 cbm Kaltgas am Eingang der 4 letzten DHD-Ofen.

Fall a) Die gesamte Wärmemenge, die vom Kreislaufgas und zugeführtem Wasserstoff pro Stunde aufgenommen werden kann, beträgt: $5 000 \cdot 50 \cdot 0,34 = 85 000$ kcal. Die Reduktionsdauer ist mithin $\frac{158 400}{85 000} =$ ca. 1 Stunde 50 Minuten.

Fall b) Die Kaltgasmenge sind so gewählt, daß das Kreislaufgas am Eingang der 4 letzten DHD-Ofen jeweils von 580°C auf etwa 510°C heruntergekühlt wird. Das Kreislaufgas und Wasserstoff im Ofen 1 beträgt ca. 1830 cbm/Std., inl. die Wärmekapazität bei 50°C Temperaturdifferenz $3 830 \cdot 50 \cdot 0,34 = 65 000$ kcal/Std. Die Reduktionsdauer ist mithin $\frac{158 400}{65 000} = 2,4$ - ca. 1 1/2 Stunde. Die Reduktionsdauer kann noch weiter verringert werden, wenn die Reaktion

Die Ausgangsmengen sind so gewählt, daß das Kreislaufgas zu Beginn der 4 letzten DHD-Ofen jeweils von 560° auf etwa 510° heruntergekühlt wird. Das Kreislaufgas und Wasserstoff im Ofen 1 beträgt ca. 1870 cbm/Std., inbegriffen die Wärmekapazität bei 500° Temperaturdifferenz $3.870 \cdot 50 \cdot 0,34 = 65.000$ kcal/Std. Die Reduktionsdauer ist mithin $\frac{155.400}{65.000} =$ ca. 1/2 Stunde. Die Reduktionsdauer kann noch weiter verringert werden, wenn die Reaktion

bereits bei Temperaturen unter 510° eine hinreichend große Geschwindigkeit besitzt. Hierüber sollen weitere Kleinversuche Aufschluß geben.

Eine verminderte Dehydrieraktivität des Kontaktes nach erfolgtem Umsatz ist nach den vorliegenden Kleinversuchen nicht zu erwarten.

Eine Möglichkeit, die durch die Wärmerückführung der Reduktion der CO₂ bedingten Schwierigkeiten zu umgehen, bestünde darin, das CO₂ aus dem Regenerationsgas auszuwaschen.

Die Löslichkeit von CO₂ in H₂O beträgt bei 2000 0,7 Ltr./Ltr. H₂O und atm. Bei einem CO₂-Partialdruck von 1,5 atm und einer H₂O-Einspritzung von 3 cbm/Std. werden mithin 3 cbm CO₂ pro Stunde gleich 7 % der gesamten CO₂-Menge ausgewaschen. Eine erheblich raschere Entfernung des CO₂ wird erreicht, wenn anstelle des H₂O eine wässrige Lösung von Na₂CO₃ gewonnen wird. Die Löslichkeit des NaHCO₃ in H₂O beträgt rund 100 g NaHCO₃/Ltr. Eine solche Lösung entsteht durch Aufnahme von CO₂ aus einer Lösung mit 63 g Na₂CO₃/Ltr. bzw. 27,5 g Na/Ltr. Bei 90 % NaHCO₃-Bildung nimmt diese Lösung auf 23 g Na 24 · 0,8 · 0,5 = 9,6 Ltr. CO₂ auf, oder bei 3 cbm Einspritzung/Std. 35 cbm CO₂. Da 99 cbm CO₂ vorhanden sind, wären ca. 3 Stunden erforderlich, um das gesamte CO₂ zu entfernen.

Gemeinsam mit
Dr. Reitz
" Meier

gez. Kennenbacher
" Donath

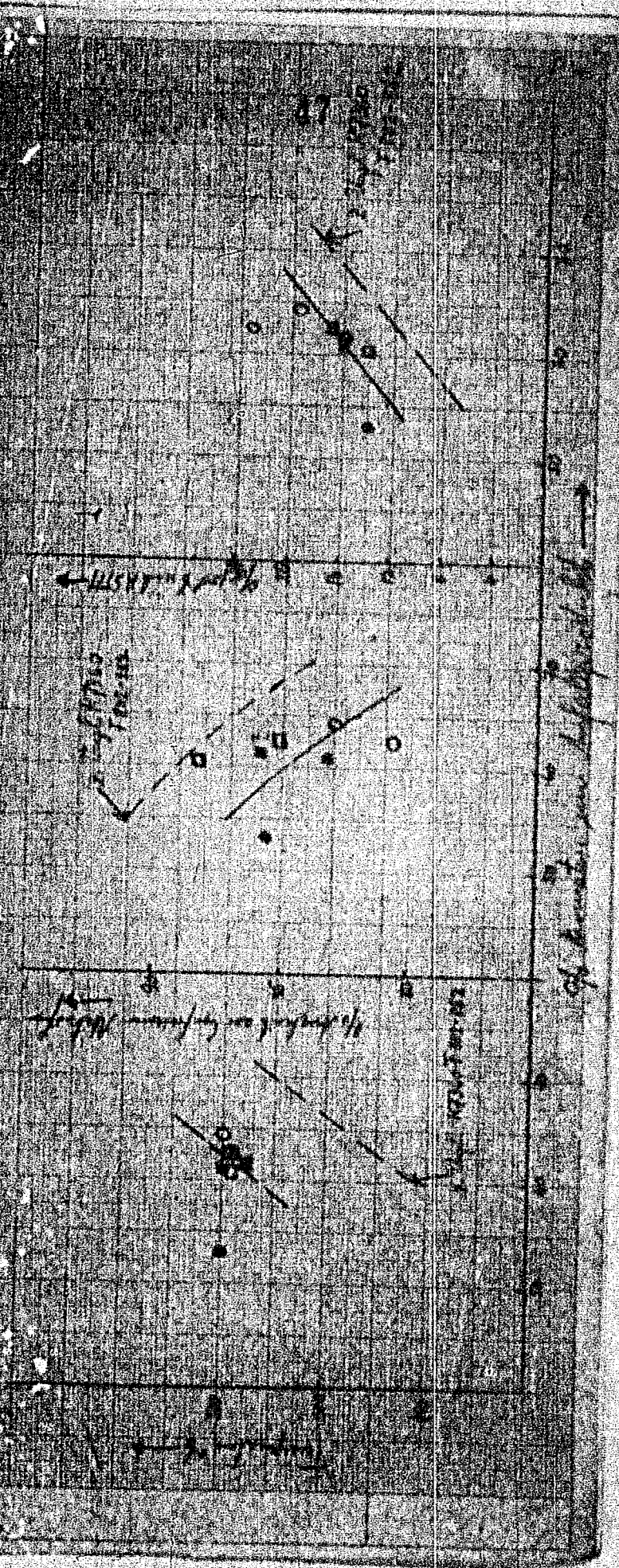
Anlage 1:

1000 cm I 7935 PWS 1-15 / 12-17

	510	509	510	510	509	510	510	510	510	509	510	510	509	509	Min- sprits- produkt
Temperatur °C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
H ₂ -Druck atm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Durchsatz kg/l·Std.	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	H ₂	
1,0 cbm Gas/kg O ₁	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	P 1317
Zyklusdauer	6	7	8	8	9	10	10	10	10	11	12	12	12	12	> 90
Sehl der Regen.															Rankin
Ansbau															
Gew.-% Produkt O ₄ frei	83,0	80,7	—	85,7	85,2	—	83,3	83,3	83,3	85,9	88,3	88,3	88,3	88,3	
" " Gas O ₁ -O ₄	16,6	(18,9)	—	(ca. 14,1)	14,4	—	16,3	16,3	16,3	13,7	11,3	11,3	11,3	11,3	
" " Iokn	(0,4)	(0,4)	—	(0,2)	(0,4)	—	(0,4)	(0,4)	(0,4)	(0,4)	(0,4)	(0,4)	(0,4)	(0,4)	
% Gesamtanf./Minerf.	95	100	—	98	92	—	97	97	97	87,51	91,5	91,5	91,5	91,5	
Anfall spes.-Gew.	0,810	0,800	—	0,800	0,810	—	0,816	0,816	0,816	0,808	0,812	0,812	0,812	0,812	0,784
Anilinpunkt I	-1,8 ber.	0,5 ber.	—	5,5	1,3 ber.	—	2,5 ber.	2,5 ber.	2,5 ber.	2,3 ber.	3,5 ber.	3,5 ber.	3,5 ber.	3,5 ber.	40
" II	63,7	63	—	60,3	63,5	—	62,8	62,8	62,8	63,5	62,8	62,8	62,8	62,8	
% Aromaten	64,2	62,2	—	53	62,5	—	61,0	61,0	61,0	61,5	60,5	60,5	60,5	60,5	
Anilinp. - 100	35,8	30,5	—	40,9	36,5	—	35	35	35	38,0	37,5	37,5	37,5	37,5	
" > 100	-14,7 ber.	12,5 ber.	—	0,0	-6,5 ber.	—	-1,5 ber.	-1,5 ber.	-1,5 ber.	-3,2 ber.	-4,5 ber.	-4,5 ber.	-4,5 ber.	-4,5 ber.	
iods. (aus Broms.)	5,6	5,9	—	8,8	5,8	—	6,3	6,3	6,3	6,7	—	—	—	—	
Siedebeginn °C	41	34	—	43	44	—	40	40	40	50	50	50	50	50	104
% - 100	19,5	28	—	14	17	—	16	16	16	16	14	14	14	14	49
% - 150	66,5	69	—	61	64	—	64	64	64	64	62	62	62	62	60
% - 180	81,5	84,0	—	80	83	—	81	81	81	83	82,5	82,5	82,5	82,5	89
Kulpunkt	240/96	233/ 96,0	—	230/96	235/96	—	235/ 93,5	235/ 93,5	235/ 93,5	240/ 94	238/ 95	238/ 95	238/ 95	238/ 95	205/ 96,5
Dicht 30°C I	3,1	3,1	—	3,1	3,1	—	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	
Datum															

Kontrollieren Sie die Anilinpunkte

1. *Handwritten notes on the left side of the page, possibly describing the data or the experiment.*
 2. *Handwritten notes in the middle-left section, possibly describing the data or the experiment.*
 3. *Handwritten notes in the middle-right section, possibly describing the data or the experiment.*



Handwritten notes on the right side of the page, possibly describing the data or the experiment.

ANALYSE des verwendeten H₂-CO₂-Gemisches vor und nach dem Ofen.

Substanz	S.l. 17 mit 20 ^h		S.l. 21 mit 2 ^h		7.l. 11 mit 14 ^h		8.l. 11 mit 14 ^h	
	keine		500 g P 1917 90°		keine		keine	
Ringp. trug	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
	Ringg.	Ausgg.	Ringg.	Ausgg.	Ringg.	Ausgg. ⁵⁾	Ringg.	Ausgg.
CO ₂	5,0	0,6	4,4	0,6	5,2	0,44	5,0	1,0
CO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
H ₂	90,36	89,48	91,84	85,84	91,32	91,2	91,36	89,79
CO	0,16	1,44	0,16	2,44	0,2	0,67	0,12	1,90
Wasser	0,0	0,0	0,0	6,40	0,00	0,0	0,0	0,12
KV	1,04	4,80	0,76	8,88	0,76	3,66 ⁵⁾	0,68	3,55
H ₂	3,44	3,68	3,84	2,24	2,56	2,05 ⁷⁾	2,84	3,76
Daraus berech- net ¹⁾								
Vol.-% (CO ₂ unver- ändert)	15,6				16,0		18,6	
" " (CO ₂ → CO ²⁾)	22,0				7,0		31,0	
" " (CO ₂ → CH ₄ ³⁾) (+ höher KV)	62,4				77,0		50,4	
Zusatz								
Analysen am Aus- gang berechnet nach Analyse am Eingang ⁴⁾								
CO ₂	0,90				0,9		1,04	
CO	0,0				0,0		0,0	
H ₂	88,85				89,7		90,30	
CO	1,46				0,67		1,90	
Wasser	0,0				0,0		0,12	
KV	4,81				3,70		3,55	
H ₂	1,29				1,0		1,21	

1) bezogen auf eingesetztes CO₂

2) CO₂ + H₂ = CO + H₂O

3) CO₂ + 4H₂ = CH₄ + 2H₂O

4) unter Begründelung des CO₂-Umsatzes zu CO und CH₄

5) In der Analyse waren 10% Luft enthalten. Die Werte, vor allem der H₂-Gehalt sind daher ungenauer.

TITLE PAGE

9. Betrifft: Kohlenwasserstoff-Synthese in Gegenwart von Eisenkatalysatoren. Schreiben der Ruhrchemie vom 13.6.41.
Memorandum on hydrocarbons synthesis with iron catalysts. June 13, 1941.

Frame Nos. 49 - 50

Rechdruckversuche
La 588

24. Juni 1941 Ps/KI

49

(9)

A III 6

Compendium

*Unter
Synthese
versuch*

Betrifft: Kohlenwasserstoff-Synthese in Gegenwart von Eisenkatalysatoren. Schreiben der Ruhrchemie vom 13.6.41.

In Laufe der Besprechungen vom 24. Oktober bis 30. November 1938 (Vgl. Bericht Meisenheimer-Peters) wurde einleitend von den Herren der Ruhrchemie folgendes berichtet:

Eisenkatalysatoren sind zwar in ihrer Aktivität weitgehend gesteigert worden, sie sind aber für die technische Durchführung der Kohlenwasserstoff-Synthese verlassen worden, weil die Kobaltkatalysatoren noch wesentlich aktiver sind und weil Eisenkatalysatoren einen größeren Kohlenstoff-Verbrauch haben.

Über die Zusammensetzung der Produkte bei der drucklosen Synthese wurden für typische Eisenkatalysatoren im Vergleich zu Kobalt folgende Zahlen genannt.

	Eisen		Kobalt	
	E10 - E40		185 - 198	
Temperatur 0°C	200		200	
CO/H_2	2 : 1		1 : 2	
Siedebeginn	55		55	
- 100°	58		59	
- 200°	60		62	
- 320°	78		89	
Produkt bis 200°				
Sp.G	0,665		0,693	
Olefine	42		55	
Säure mg KOH/g	0,1		< 0,005	
C_2H_4 / Nm^3	24		12	
C_3H_6 / Nm^3	42		32	
Fl. Prod. / Nm^3	90 - 95		120	
CO_2 / Nm^3	viel		2	

128651

Diese Ausbeutezahlen sollen sich auf den großtechnischen Betrieb beziehen. Im Labor sollen sie größer sein.

Bei den Besichtigungen in Oberhausen-Helten (an denen von den Hochdruckversuchen Dr. Hübner und Peters teilgenommen haben) wurden neben der Großapparatur verschiedene halbtechnische Apparaturen gezeigt. Es wurde aber damals von Seiten der Ruhrchemie in keinem Falle besonders darauf hingewiesen, daß die betreffenden halbtechnischen Versuchsofen speziell für die Synthese in Gegenwart von Eisenkatalysatoren verwendet werden. Auch im Labor sind keine speziellen Eisenkontaktversuche gezeigt worden.

(An der Besprechung, in Lu 10 am 28.10.1958 vorm., in der die oben angeführten Zahlen genannt wurden, haben von Hochdruckversuchen teilgenommen: Dr. Pier, Hübner, Peters).

gez. Peters

TITLE PAGE

10. Oxo-Reaktion; kontinuierliche Versuche.
Oxo reactions; continuous experiments.
April 25, 1940.

Frame Nos. 51 - 52

Oxo-Reaktion; kontinuierliche Versuche.

Aldehyd-Synthese

Zusammenfassung:

Mit Fischer-Katalysator trat bei Mittelöl aus CO + H₂ (Dr. Michael) bei 110°C und 200 atm in mäßigem Umfang Aldehydbildung ein. ZnCr- und CuCr-Katalysator gaben bei 200 atm keine Aldehydbildung. Bei 600 atm trat mit CuCr-Katalysator bei 235-270°C die Oxo-Reaktion wieder ein. Die Versuche wurden abgebrochen.

Versuchsergebnisse:

Kontinuierliche Versuche wurden in Öfen mit 170 cm Katalysator durchgeführt. Die Öfen waren mit Kupfer ausgekleidet, das CO-H₂-Gemisch (ca. 1 : 1) wurde vor dem Zusammentritt mit dem Öl über aktive Kohle zur Herausnahme von Fe-Carbonyl geleitet. Als Ausgangsmaterial wurde Mittelöl aus der CO-H₂-Synthese von Dr. Michael vom 15.3.40 von 200-330°C und später die Fraktion 200-220 bzw. 220-240¹⁾ verwendet. Das Öl besteht nach Angabe von Dr. Michael zu 80 % aus Olefinen.

Es wurden folgende Katalysatoren verwendet:

- 1) Fischer-Kontakt (Rührchemie)
- 2) ZnCr (617)
- 3) CuCr (1341).

1) Diese Fraktion hatte spez. Gew. 0,806/15°, S.B. 173°, 3% -190°, 4% -200°, 18% -220°, 40% -230°, 67% -240°, 85% -245°, 90% -250°, 94% -260°, EP. 270°/98%.

Es wurde durchs. 0,5 kg/Ltr. und Stde. und 2000 Ltr. Gas je kg Öl verwendet dabei folgende Ergebnisse erhalten. Die Untersuchung der Punkte wurde von Dr. Christmann durchgeführt.

1) Fischer-Kontakt.

Bei 110°C und 200 atm Druck positive Aldehydreaktion, das spez. Gewicht stieg von 0,814 auf 0,824 an. Die Festigkeit des Kontaktes reichte nicht aus, er wurde in kurzer Zeit aus dem Ofen gespült.

2) ZnCr-Kontakt (617).

Bei Temperaturen von 110-340°C keine Aldehydbildung, obwohl der Kontakt von 340° an bis 375° Methanol gab.

3) Cu-Cr-Kontakt (1341)

Bei 110-235°C und 200 atm keine Aldehydbildung; positive Aldehydreaktion trat erst bei 235-270°C und 600 atm CO + H₂ bei der Fraktion 220-240°C auf (spez. Gew. 0,806 auf 0,820 angestiegen).

Gemeinsam mit
Dr. Oettinger
Dr. Nonnenascher

gez. Donath.

TITLE PAGE

11. Zur Selektivität der Butandehydrirung.
Concerning the selectivity of butane dehydrogenation. November 5, 1941.

Frans Nos. 53 - 54

Schdruckversuche
Lu 558

Handwritten signature
5. November 1941 D/XI

Butandehydrirung Zur Selektivität der Butandehydrirung. 53

Bemerkungen zu einer Notiz der Herren Dr. Fromherz und v. Hüffling vom 31.10.1941 Nr. 19458 i mit Bemerkungen zu Zusammenstellung von Dr. Donath vom 12.10.41 19368 i.

Das in obiger Notiz vom 3.10.41 beschriebene Verfahren zur Bestimmung der mittleren Abweichung darf in dieser Weise nur dann angewendet werden, wenn die einzelnen für die Mittelung verwendeten Werte gleiches Gewicht haben. Man ist wohl allgemein bekannt, daß die in kontinuierlichen Versuchen in länger währenden Betriebsperioden erhaltenen Werte umso günstiger liegen, je geringer die Schwankungen innerhalb dieser Betriebsperiode sind. Bei neuen, noch in der Durchbildung der Apparatur begriffenen Arbeitsweise wie z.B. auch bei der Butandehydrirung mit Staubkontakt sind diese Schwankungen, die durch Unregelmäßigkeiten im Kontaktauffluß, Kontaktverteilung u.dgl. sehr bedingt sein können, besonders groß. Es war daher berechtigt, schlecht liegende Versuchswerte auszuschneiden und aus der Tatsache, daß (Vergl. Zusammenstellung vom 12.10.1941) "die berechneten Werte für die Selektivität bei festem Katalysator über den gefundenen, während sie bei staubförmigen Kontakt zum Teil auch darunter liegen", also nur bei Staubkontakt Wert für die Selektivität erhalten wurden, die über den berechneten liegen, bei festem Kontakt dagegen nicht, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß dies (Vergl. Zusammenstellung vom 12.10.41) "für eine innere Überlegenheit des feinverteilten Kontaktes" spricht.

Die gleiche Folgerung ergibt sich auch, wenn man nur die Werte betrachtet, bei denen ein technisch interessierender Umsatz d.h. über etwa 25% erzielt wurde. Die gefundene Selektivität liegt dann bei Staubkontakt im Mittel nur bei 0,7%, bei festem Katalysator aber im Mittel 7% unter der berechneten.

Handwritten mark

Erwähnt sei hier nur nebenbei, daß in der Zusammenstellung vom 31.10.41 Seite 1 in der letzten Zeile ein Fehler bei der Berechnung der mittleren Abweichung unterlaufen ist. Der letzte Addeps muß nämlich 2,0 und nicht 1,0 heißen; dadurch erhöht sich die mittlere Abweichung bei festem Katalysator von 5,0 auf 6,0 und die auf Seite 2, Zeile 8 - 11 in Klammern gesogene Folgerung wird hinfällig.

Für die jetzt in der Durchführung begriffenen Versuche zur Butandehydrierung wäre es sehr förderlich, wenn die theoretischen Unterlagen der Zusammenstellung des Unterzeichneten vom 12.10.41 genauer geprüft würden, damit der eigentliche Zweck dieser Zusammenstellung, nämlich die Kontrolle der Versuche zur Butandehydrierung mit Staubkontakt, noch exakter erfüllt werden könnte.

gez. Donath

TITLE PAGE

12. Butandehydrierung mit Gasumwaltung.
Butane dehydrogenation with gas recirculation.
October 19, 1941.

Frame Nos. 55 - 61

Butandehydrirung mit Gasumwälzung.

Zusammenfassung.

Vorversuche haben gezeigt, daß die Butandehydrirung mit Gaskreislauf (zur Bewältigung der Reaktionswärme) möglich ist. Zur genaueren Festlegung von Umsatz und Selektivität wird eine 1 Ltr.-Apparatur mit heißem Kreislauf gebaut. Die Berechnungen hierfür auf Grund der Leistung des verwendeten Gebläses und Modellversuche über den Widerstand von Kontaktschichten werden durchgeführt.

Auf Grund hiervon wird gezeigt, daß ein derartiges Verfahren mit den heutigen technischen Mitteln technisch durchführbar sein muß, wobei die Hintereinanderschaltung von mehreren (4) Kontaktgefäßen zweckmäßig sein dürfte.

Die der Berechnung über den Druckabfall in Kontaktschichten zu Grunde liegenden Modellversuche bedürfen noch der Nachprüfung in größerem Maßstab.

Vorversuche in einem 100 cm³-Ofen mit Umpumpen von ca. 1 atm/Std. mit Hilfe von Kolbenpumpen ergeben etwas niedrigere Umsatz und Selektivität als ohne Umpumpen wie folgende Tabelle zeigt:

(601 v. 2./3.10.41)		
Kontakt		8417
Temperatur °C		550
Ltr. Butan/Std		25
Ltr. ungesumpft/Std	10,0	0
% Butan-Umsatz	30,5	29
% Selektivität	73	83

Da bei diesen Versuchen infolge zu großen Widerstandes der Apparatur beim Umpumpen höhere Druck erreicht werden, da außerdem die Wasserstoffbilanz nicht zum Stillen gebracht werden konnte, sollen Versuche mit Umpumpung des heißen Gases durchgeführt werden. Hierfür steht eine für 600 atm Druck gebaute Apparatur mit eingebautem Motor und Kreislauf zur Verfügung, die entsprechend ausgebaut wird.

Das dort eingebaute Gebläse hat nach Messungen der Betriebskontrolle mit Luft die in Abb. 1 wiedergegebene Leistung und Charakteristik. Um die Form und Größe des Kontaktraumes richtig bemessen zu können, wurden mit Kontaktteilchen verschiedener Form und Größe in einem Rohr von 6 cm Ø und 50 cm Kontaktschichtlänge in Abb. 2 wiedergegebene Widerstandsmessungen ebenfalls mit Luft durchgeführt 1).

Für das gewählte Kontaktteilchen von 150 mm Ø und 60 mm Länge (~ 1 Ltr. Kontakt) ergibt sich bei 10 atm Gasdruck und 2/4 bzw. 3/5 atm Kontaktdifferenz eine Druckdifferenz von 8 bzw. 5 mm Wasserhöhe. Selbst bei einer gewissen Staubbildung und Steigerung des Widerstandes während des Betriebes dürfte damit eine ausreichende Strömung gesichert sein.

Für die Anwendung des Verfahrens in Großen ergeben sich die folgenden Werte. Bei einer Wärmetönung von 500 WE/kg entstandenen Butylens ergibt sich bei 40 % Butanumsatz eine Wärmetönung von $500 \cdot 0,4 = 200$ WE/kg bzw. ~ 500 WE/atm durchgesetzten Butans. Betrachtet man 30° Temperatur-Abfall im Kontaktbett als zulässig und nimmt man die spez. Wärme der Reaktionsprodukte mit 0,6 WE/kg an, so müssen $\frac{200}{0,6 \cdot 30} = 28$ kg je atm eingesetzt Butan ungesumpft werden. Beträgt man ein das Gasvolumen sich bei 40 % Umsatzung auf das 1,4-fache erhöht, so sind je atm eingesetztes Butan $28 \cdot 1,4 = 16$ atm bei Zimmertemperatur bzw. bei 550° etwa 45 atm Gas ungesumpft zu pumpen.

1) Es kann angenommen werden, daß die Änderung der Dichte das zu fördernden Gases sich der Widerstand der Kontaktschicht im gleichen Maße und Sinne ändert wie der Förderdruck des Gebläses.

tes Butan $28 \cdot 1,4 = 16$ atm bei Zimmertemperatur bzw. bei 550° etwa $45 \frac{2}{3} \text{ atm}$ Gas auszupumpen.

1) Es kann angenommen werden, daß bei Änderung der Dichte Gas zu fördernden Gasen sich der Widerstand der Kontaktschicht in gleichen Maße und Sinne ändert wie der Förderdruck des Gebläses.

Bei einem Frischgasdurchsatz von (niedrig angenommen) 300 Ltr./Ltr. Katalysator 40 % Umsatz und 90 % Selektivität leistet 1 Ltr. Kontakt bei 8 000 Betriebsstunden im Jahr 2 000 kg Butylen. Für 5 000 kg Butylen sind also 2,5 atm Kontakt erforderlich. Das entspricht bei 750 atm Butandurchsatz je Stunde 35 000 atm/Stde Umwälzgas. Ordnet man 2,5 atm Katalysator in 30 cm langer Schicht an, so entspricht dies einer Fläche in Strömungsrichtung von 80 000 cm^2 (gleich einem Kreis von 3,2 m ϕ) und einer Strömungsgeschwindigkeit der heißen Gase von 125 cm/Sek. Bei Verwendung von 10/12 mm Kontaktkörnung ergibt sich extrapoliert ein Strömungswiderstand von 60 cm ($\sim 0,06$ atm) Wassersäule.

Diese Leistung ist ohne weiteres mit einem Gebläse, wie sie z.B. für die Heizgasumwälzung in Spitzenvorheizern verwendet werden, hinsichtlich Temperatur und Gasmenge zu bewältigen. Die Druckdifferenz ist etwas höher als beim Vorheizer (~ 40 cm Wassersäule) dürfte sich aber, wie Besprechungen für den DHD-Vorheizer gezeigt haben, durch Verwendung von Achsel-Gebläsen auch bewältigen lassen. Schwieriger dürfte die gleichmäßige Verteilung der Gase auf den großen Querschnitt unter Vermeidung toter Räume durchführbar sein. Aus diesem Grunde dürfte die Anordnung von mehreren hintereinander angeordneten Kontakträumen mit Zwischenaufheizung und getrennter Dampfung versuchsweise sein.

In folgenden wird die gleiche Apparatur mit 2,5 atm Kontakt für 4 hintereinandergeschaltete Reaktionsgefäße durchgerechnet. Läßt man wieder in jedem Gefäß einen Temperatur-Abfall von 30° zu, so ist die Umwälzmenge $1/4$ der bei einem einzigen Reaktionsgefäß erforderlichen, also 9000 atm/Stde je Teil-Kontakt-Gefäß von $2,5 = 0,63$ atm Voluz. Für verschieden geformte Kontaktgefäße ergeben sich die in folgender Tabelle angegebenen Werte.

Gasauswahlung Kontaktvolumen	9 000 ohm/8tde 650 Ltr.			
Länge in mm Kontaktschicht	40	30	25	15
Querschnitt cm ²	16000	20000	25000	40000
Entsprechender Kreis- durchmesser cm	140	160	180	225
Strömungsgeschwindigkeit cm/Sek.	170	125	105	63
Widerstand (10/12 mm Kontakt) cm Wassersäule	120	160	40	12
(entsprechend bei 4/8 mm Kornmag)	—	—	—	(ca. 45 cm)

Die Ausführung einer derartigen Apparatur erscheint ohne besondere Schwierigkeiten mit den jetzigen technischen Mitteln möglich. Es müßten 4 mal jeweils ein Rohrbundelvorheizer, ein Kontaktkreis und ein Umwalageblase hintereinander angeordnet werden. Die Anwendung von Gebläsen, die möglichst hohen Überdruck geben, wird aus Gründen der Gasverteilung günstig sein.

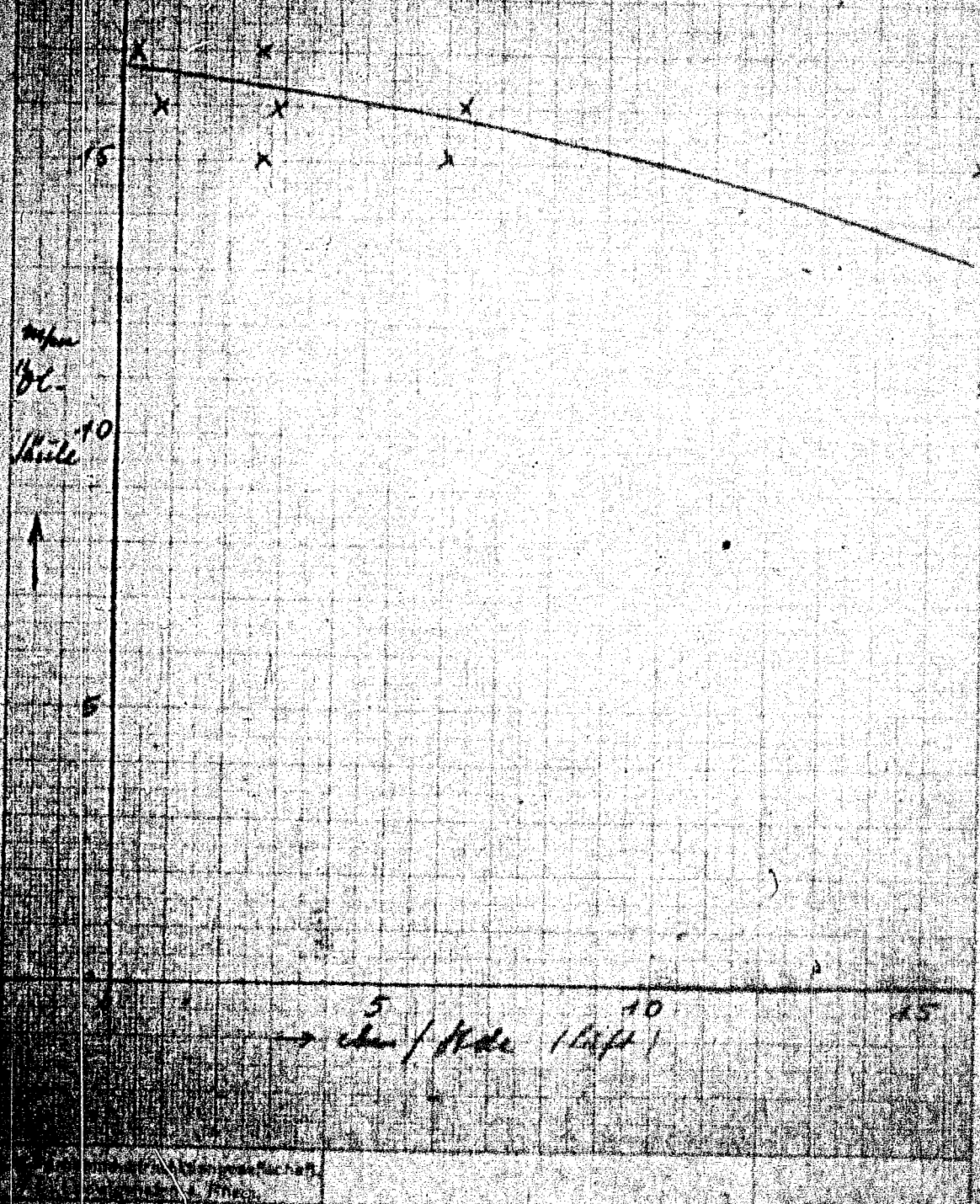
Es bleibt noch die Frage der Regeneration des Kontaktes und der Umstellung hierauf und auf Betrieb zu untersuchen. Vorweg sei bemerkt, daß die Sauerstoffabgabe unmittelbar vor dem Kontakt erfolgen kann (keine Verunreinigung von Vorheizer und Gebläse) und daß die sowieso vorhandenen Umwalageblase für die Regeneration ebenfalls mit Vorteil verwendet werden können.

Es wird ganz roh und Uberstuhlig angenommen, daß 1 Gew.-% Koks auf ungesates Butan entstehen, daß in 5 Stundenzyklen gearbeitet wird und daß sich der Koks gleichmäßig über den ganzen Kontakt verteilt. Je Zyklus entstehen somit $750 \cdot 24 \cdot 0,01 \cdot 5 = 90$ kg und je Kontaktbett $\frac{90}{4} = 22,5$ kg Koks. Je Bett und

Regeneration sind $22,5 \frac{24}{12} = 45$ m³ K₂O Gas Luft erforderlich,
 es entstehen dabei $22,5 \cdot 8000 = 180.000$ Ws. Will man die
 Regeneration und Umstellung in 1 Stunde bewältigen und nimmt für
 die Umstellung von Betrieb auf Regeneration und umgekehrt je
 10 Minuten an, so bleiben 40 Minuten Betriebszeit. In dieser Zeit
 werden $\frac{40}{60} \cdot 9.000 = 6.000$ m³ Gas umgewälzt, die bei einer spez.
 Wärme von 0,33 je m³ sich um $\frac{180.000}{6000 \cdot 0,33} = 90^{\circ}\text{C}$ erwärmen.
 Da 570°C die jetzige maximale DHD-Regenerationstemperatur nicht
 zu überschreiten, müsste durch Kaltgas die Kontakteingangstempera-
 tur auf 480°C gesenkt werden. Diese Temperatur liegt weit über
 der Temperatur von 425°C , bei der DHD-Koks schon mit großer
 Geschwindigkeit abbrennt. Die Brennzeit könnte als u.U. noch
 herabgesetzt werden. Die Gebläseleistung reicht also in gleicher
 Weise für Betrieb und Regeneration aus. Zweckmäßig wäre noch die
 Anordnung eines besonderen Kaltgaszweigs zur endgültigen
 Aufnahme der Verbrennungswärme. Kühlt man mit Gas von 250°C
 (Abhitzekegel), so steht ein Temperatur-Intervall von $480 - 250$
 $= 230^{\circ}\text{C}$ entsprechend $230 \cdot 0,33 = 75$ Ws/m³ Kaltgas zur Verfügung.
 Zur Abfuhr der Verbrennungswärme von $90 \cdot 8000 = 720.000$ Ws, sind
 demnach $\frac{720.000}{75} = 9.600$ m³ Kaltgas für alle 4 Kontaktbatterien
 erforderlich.

... des ...
 ...
 ... mit Luft bei ...

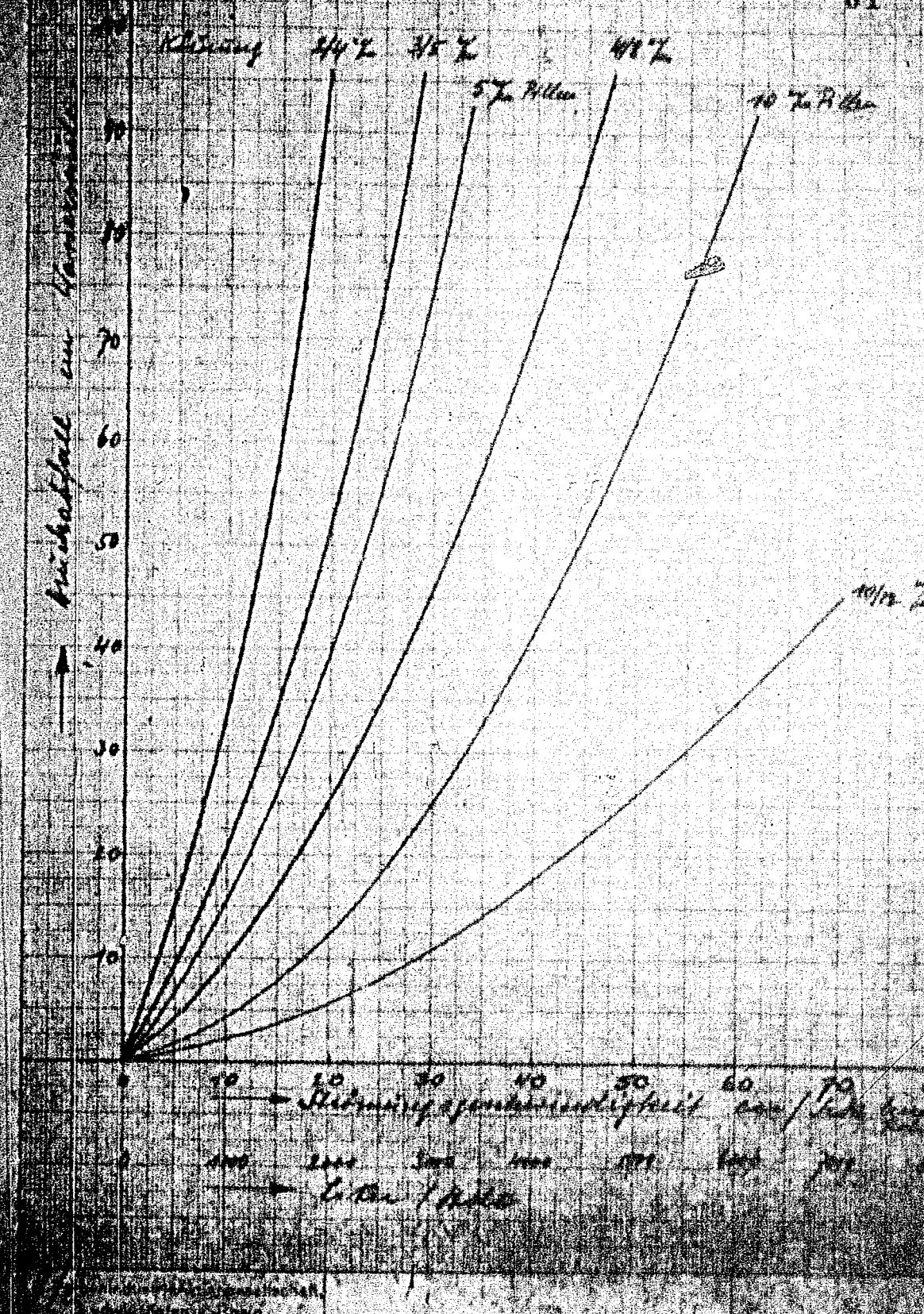
60

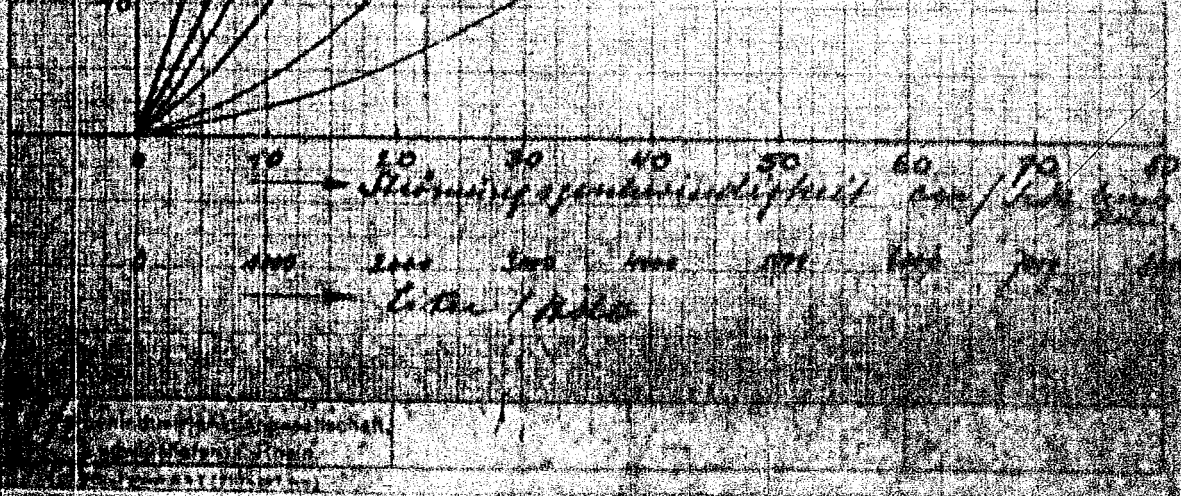


2

...
 ...
 ... (Höhe 60 cm, Kathode 50 cm)

61





TITLE PAGE

13. Zur Selektivität der Butandehydrogenation.
 Concerning the selectivity of butane
 dehydrogenation. October 31, 1941.

Frans Nos. 62 - 64

Butandehydrierung

Zur Selektivität der Butandehydrierung.

Bemerkungen zu dem Bericht der Hochdruck-Versuche Nr. 10268:
„Selektivität der Butan-Dehydrierung“ vom 12.10.41.

In dem im Titel erwähnten Bericht wird auf Grund von Literaturangaben über thermischen Zerfall von Paraffinen und Olefinen die Selektivität der Dehydrierung von Buten zu Buten für die nicht katalysierte thermische Reaktion für verschiedene Versuchsbedingungen (Variation der Temperatur und Verweilzeit) berechnet (vgl. letzte Kolonne der Tabelle 1). Diesen Werten wurden experimentelle Ergebnisse gegenübergestellt, die mit zwei verschiedenen Kontakttypen (fester und staubförmiger Kontakt) erhalten wurden (vorletzte Kolonne der Tabelle). Zur Verdeutlichung sei hier die Tabelle des oben genannten Berichtes wiedergegeben.

Aus dieser Gegenüberstellung wird im oben genannten Bericht folgender Schluß gezogen: „In einzelnen liegen die berechneten Werte für die Selektivität bei festem Katalysator über den gefundenen, während sie bei staubförmigem Katalysator z. T. auch darunter liegen. Dies spricht (sofern es nicht Versuchsfehler sind) in dieser Richtung für eine Überlegenheit des feinverteilten Kontaktes, die weiter verfolgt wird.“

Wie eine Auswertung der Tabelle durch die übliche Mittelung von Maßwerten zeigt, ist diese Schlußweise jedoch unzulässig.

Summiert man nämlich für die beiden Versuchsreihen die Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Werten und dividiert durch die Zahl der jeweiligen Einzelversuche, so erhält man bekanntlich die mittlere Abweichung der zwei Versuchsreihen von der berechneten Reihe (Ausmittelung der Fehlerstrahlung). Diese mittlere Abweichung beträgt 1. für den Fall des festen Kontaktes

$$6,7 + 8,0 + 7,0 + 6,5 + 5,0 + 1,8 = 35,0 : 6 = + 5,8 \text{ (berechnet gefunden)}$$

2. für den Fall des Staub-Kontaktes

a) Differenz der 1. Versuchswerte = rund 5 gesetzt

$$8 - 1 + 17 + 19 + 0,5 + 4,5 - 4 = 44 : 7 = 6,3 \text{ (berechnet gefunden)}$$

b) unter Weglassung des ersten nur un sicher auswertbaren Versuchs

$$- 1 + 17 + 19 + 0,5 + 4,5 - 4 = 36,0 : 6 = 6,0 \text{ (berechnet gefunden)}$$

Diese Auswertung zeigt, dass die mittlere Abweichung der experimentellen von den berechneten (theoretischen) Werten für die beiden Katalysatoren praktisch gleich ist. (Wird der unbedeutende Unterschied zwischen 5,6 und 6 als reell betrachtet, so liegt dieser sogar in der entgegengesetzten Richtung, als in dem erwähnten Bericht gefolgert wird.)

Dementsprechend kann aus diesen Versuchen eine unterschiedliche selektive Wirkung der beiden Katalysatoren nicht als ein besseres selektives Verhalten des Staubkontaktes nicht gefolgert werden.

Der einzige Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen liegt darin, dass bei der Versuchsreihe mit staubförmigen Kontakt die Streuungen offensichtlich erheblich größer sind als bei der Versuchsreihe mit festem Kontakt; hierdurch liegen einzelne Streuwerte sogar über den berechneten Werten, was aber durch ebenso große Streuungen nach der anderen Richtung im Mittel ausgeglichen wird. Es ist aber irreführend, hieraus auf einen besonderen Effekt bei Anwendung des staubförmigen Kontaktes schließen zu wollen.

Tabella 1

	Temp. °C	Verweilzeit sek.	* Umsatz	* Selektivität	
				gefunden	Verdacht
Staubförmiger Kontakt	600	1,0	1,7		81
	550	3	3,5	62	82
	550	3,8	14	71	81
	575	2,5	13,6	81	83
	530	4,3	11	71,5	78
	530	11	28	81	79
	550	11	41		80
Fester Kontakt	530	1,2	31,4	81,3	97
	550	2,5	43,2	81,0	96
	575	1,2	32,1	80	95
	575	1,2	28,9	80,3	93
	575	0,5	19,3	81	95
	550	1,2	18,0	81,5	94

TITLE PAGE

14. Selektivität der Butandehydrierung.
Selectivity of the butane dehydrogenation.
October 12, 1941.

Frame Nos. 65 - 70

Versuchsprotokoll
La 155

A II 3

(19)

12. 10. 41. Do/Pr

Butandehydrierung

Selektivität der Butandehydrierung

65

Eine Arbeit in Oil and Gas Journal von S.C. Nelson (8. 132, 1939) „Reaction Rates in Cracking“ enthält u.a. Angaben über die thermische Zerfallsgeschwindigkeit von Butan, Pentan und Hexan. Nimmt man an, daß das Intervall Pentan-Pentan gleich dem Butan-Butan¹⁾ ist, so erhält man die in Abb. 1 aufgeführten Kurven für den Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei verschiedener Temperatur (500°, 550°, 593°).

Unter der weiteren Annahme, daß bei der katalytischen Dehydrierung von Butan die Butanpaltung rein thermisch ist (also vom Katalysator nicht beschleunigt und auch vom entstehenden Wasserstoff nicht gehemmt wird) erhält man die in Tab. 1 berechneten Werte für die Selektivität in Abhängigkeit von Temperatur, Umsatz und Verweilzeit. Diese Werte sind in Abb. 2 und 3 graphisch aufgetragen. Es ist ohne weiteres zu entnehmen, welche Temperaturen und Verweilzeiten eingehalten sind, um hohe Selektivität zu erreichen.

Die folgende Tabelle enthält experimentelle Zahlen und im Vergleich dazu die aus den Kurven berechneten Werte für die Selektivität.

1) Nach Egloff, Reactions of pure Hydrocarbons ist Butan stabiler, so daß etwas höhere Selektivität erreichbar sein sollte als hier berechnet.

1941

Versuch:	Temp. °C	Verteil- zeit Sek.	% Umsatz	% Selektivität	
				gefunden	berechnet
Staub Kat. (610)					
14.9.41 2130-2230	500°	10	15,7	40 %	50 %
20 - 21	550°	3	3,5	83%	82 %
5.10.41 830- 930	550°	3,8	14	71 %	83 %
6.10. 1630-1730	575°	2,5	10,6	64 %	83 %
8.10. 14-15h	530°	4,2	11	91,5 %	92 %
16-17h	530°	11	28	89,5 %	90 %
19-20h	550°	11	41	57 %	86 %
Fester Kat. (303 I) (Ber. 13.9.41)					
23.8. 19-15h	550°	1,2	31,4	90,3 %	97 %
24.8. 10-12h	550°	2,5	45,2	88,0 %	96 %
26.8. 5- 7h	575°	1,2	39,1	89 %	95 %
9- 11h	575°	1,2	29,9	86,5 %	92 %
26.8. 19-21h	575°	0,5	19,5	91 %	96 %
2.9. 17-19h	550°	1,2	18,0	91,2 %	94 %

Die Übereinstimmung zwischen experimentell gefundener und berechneter Selektivität ist in großen Zügen in Anbetracht der unsicheren Rechnungsgrundlage überraschend gut. In einzelnen Fällen die berechneten Werte für die Selektivität bei festem Katalysator über den gefundenen, während sie bei staubförmigen Katalysator a.T. auch darunter liegen. Dies spricht (sofern es nicht Versuchsfehler sind) in dieser Richtung für eine innere Überlegenheit des feinverteilten Kontaktes, die weiter verfolgt wird.

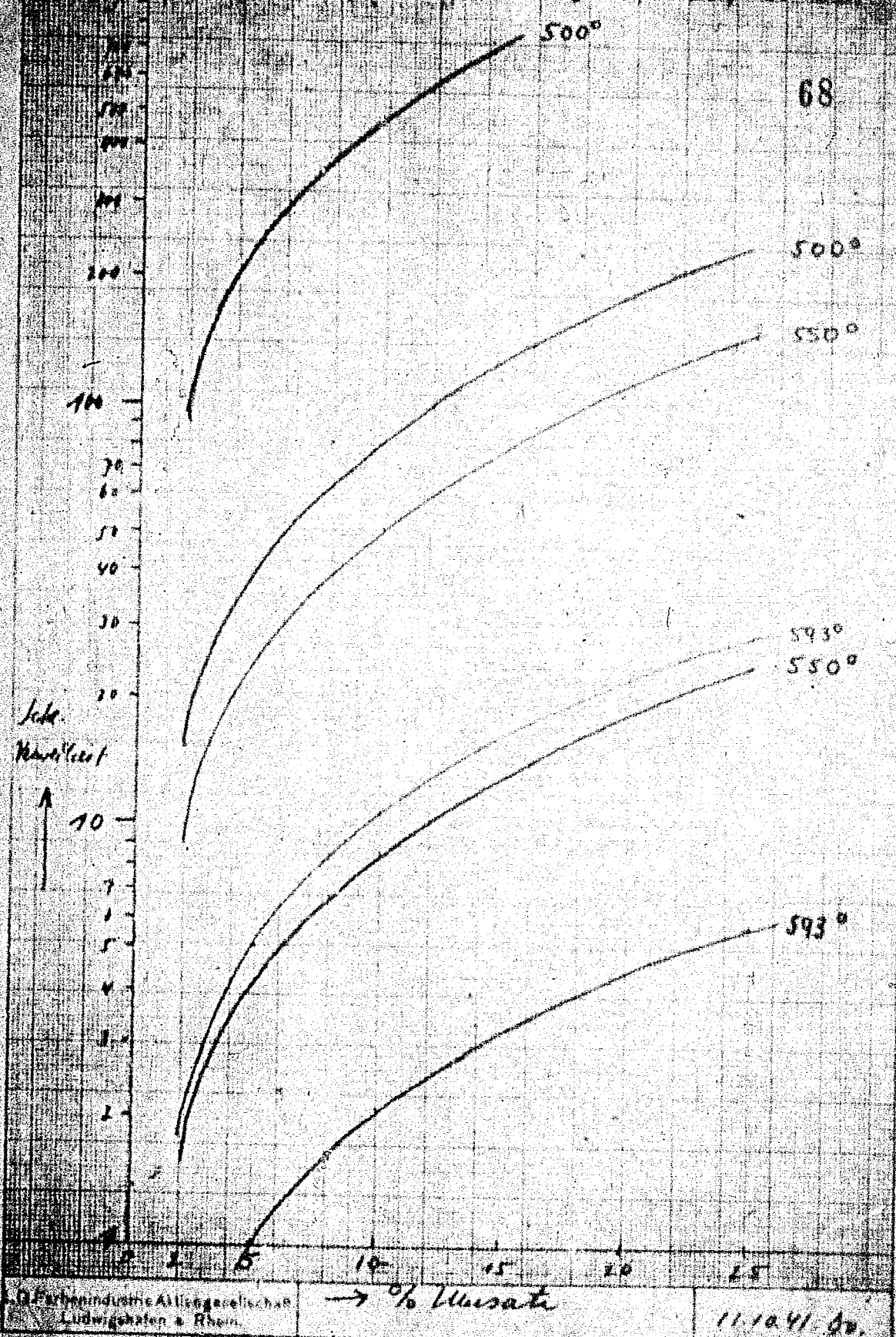
1 Tabelle,
3 Kurvenblätter.

Tabelle 1

Selektivität bei der Butandehydrierung

Verweilzeit Sek.	2	5	10	20	50
Selektivität in % bei 500°C und 20 % Umsatz	98,5	97,5	96	93,5	88
30 % "	99	98	97	95	90,5
40 % "	99	98	97	96	92
bei 550°C und 10 % Umsatz	89	80	71	42	
20 % "	94	88	81	62	10
30 % "	96	90,5	84	68,5	27
40 % "	96	92	86	72	33
bei 593°C und 20 % Umsatz	82	47	13		
30 % "	85	69	30		
40 % "	87	70	38		

Handwritten title and date: *Handwritten title, Old & Gas, 1919 D. 132*

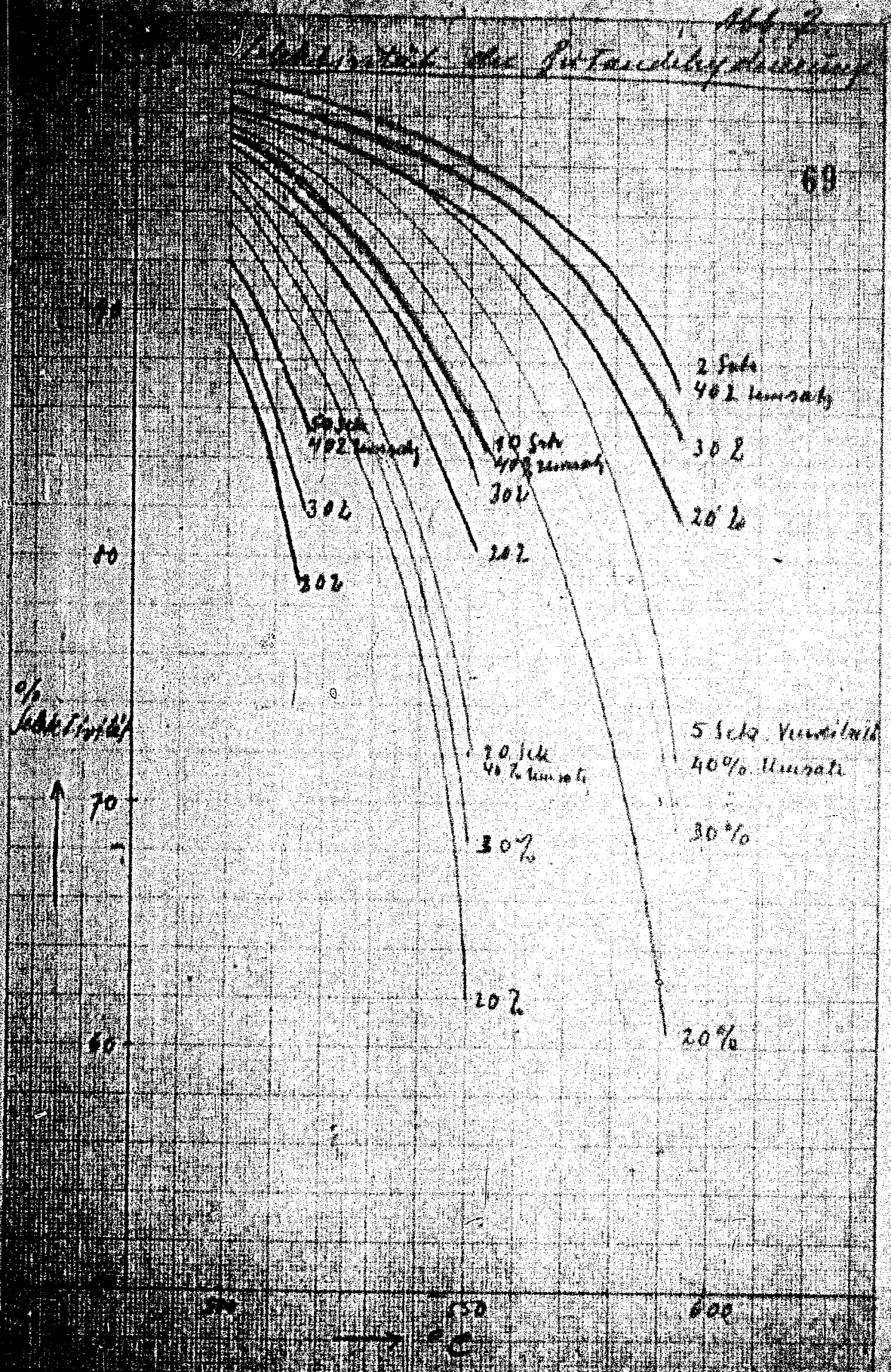


D. Farbindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

11.10.41. 68.

Abb. 2
 Abhängigkeit der Luftausdehnung

69



17.10.91.04

TITLE PAGE

16. Dehydrierung von n-Butan.
Dehydrogenation of n-butane. Oct. 3, 1941.

Frame Nos. 71 - 72

Hochdruckversuche
Lu 688

3. Oktober 1941

71
Do/Kl

(17)
A III 3

Butandehydrierung

Dehydrierung von n-Butan.

Folgende Tabelle enthält Werte die in Kleinversuchen Lu 498 mit Staub-Katalysator erzielt wurden neben Werten mit festem Katalysator (Ammonlabor und Tippversuche Lu 498 stießen überein, Werte von Me bei etwas anderen Bedingungen) und Werten von

Kontakt	Staubförmiger Kontakt		Fester Kat. Kleinversuche Lu-Op.	Me Labor fester Kat.	Me-Schles. Kontakt (1 Rohr d. techn. Ofens)
Temperatur °C	600°	550° Tausender Kontakt	550°	530°	550°
Butan Umsatz je Durchgang	11-16%	3,5	36-40	26-33	17
Gew. % C ₂ H ₆ auf ungesättigtes C ₄ H ₁₀	40-46	81	90	91	76
Gew. % Olefine auf ungesättigtes C ₄ H ₁₀	69-76	83	-	-	-

Schleusenofen Me Angaben aus Besprechung Me 29./30.1.1941)

Die Werte mit Staubkontakt liegen noch weit unter denen mit Stückkontakt, da die Kontaktkonzentration bei den bisherigen Versuchen zu klein war (Größenordnung 1 g je 1 Ofenvolum gegen 700 g je 1tr. Ofenvolum). Die Anwendung von tauschenden Katalysatoren und von Kontaktpumpen wird versucht, um eine Erhöhung des Umsatzes zu erzielen. Eine weitere Verbesserung dürfte eintreten, wenn bei weiteren mechanischen Verbesserungen eine wirksamere Ausschaltung des kontaktschädigenden Wasserdampfes möglich sein wird.

Die Werte im Schleusenofen (1 Rohr des technischen Ofens Me) liegen wegen des weniger aktiven Katalysators im Un-

7.9300

satz um ca 50% in der Selektivität um ca 10% unter den im Labor erzielten Werten.

Für die Versuche in Lu wurde Oppauer Kontakt verwendet. Bemerkt sei, daß die angegebenen Werte für n-Butan gelten und bei i-Butan höhere Umsätze erzielbar sind.

gez. Donath

TITLE PAGE

16. Drucklose n-Butandehydrierung mit Oppauer
Kontakt.

Dehydrogenation of n-butane with Oppau
catalysts at normal pressure.
September 15, 1941.

Frame Nos. 73 - 77

10
73
Hochdruckversuchs
Lu 588

18. Sept. 1941 Ritz/Kl

Drucklose n-Butandehydrirung mit Oppauer Kontakt.

Butandehydrirung

ZUSAMMENFASSUNG

In drucklosen Versuchen zur Dehydrierung von n-Butan über fest angeordnetem Kontakt (von Dr. Conrad, Oppau) in 100-cm-Ofen in 6-stündigen Zyklen werden folgende Zahlen erhalten: Bei 550 - 570° und Durchsätzen von 500 bis 2500 Lt/Lt Kontakt und Stunde Umsatz zwischen 18 und 45% bei einer Selektivität der Butylenbildung zwischen 88,5 und 91,2% und einer Koksbildung von etwa 1% bezogen auf durchgesetztes Butan. Zur Erzielung eines hohen prozentualen Umsatzes bei gleichzeitig guter Selektivität ist niedrigere Temperatur und kleinerer Durchsatz günstiger. Die Selektivität steigt mit dem Durchsatz, wobei aber der prozentuale Umsatz stark zurückgeht, sodass die Butylenbildung pro Zeiteinheit etwa konstant bleibt.

Durchführung der Versuche

Als Vergleichsversuche für die drucklose n-Butandehydrirung mit staubförmigem Kontakt, die zur Zeit in einer kleinen Versuchseinheit in Angriff genommen wird, wurden einige Versuche zur Butandehydrirung über fest angeordnetem Kontakt ebenfalls drucklos in 100-cm-Ofen durchgeführt. Als Kontakt wurde der Oppauer Tonerde-Sichromatkontakt verwendet. Die Gas-mengen wurden zwischen 50 und 250 Lt (500 - 2500 Vol. Gas pro Vol.-Kontakt und Stunde) variiert, die Temperaturen zwischen 550 und 570°. Nach 6-stündiger Fahrperiode wurde der Kontakt

79218

im Ofen regeneriert. Aus einer Druckflasche entnommene 100%ige Normalbutan wurde vor dem Ofen in einem CaCl₂-Turm vorgetrocknet. Die angelegte Tabelle enthält die Ergebnisse der Gasanalysen, die meist über 2 Stunden angehängt wurden. Zu jeder Analyse ist die mittlere Laufzeit des Versuches seit der Regeneration angegeben. Aus den Analysen wurden der Umsatz und die Selektivität in Gewichts-% berechnet in Abhängigkeit einmal von der Temperatur und einmal vom Gasdurchsatz graphisch aufgetragen. Unter Umsatz ist dabei verstanden: Summe der anfallenden gasförmigen Produkte ohne Butan (C₁ bis C₄-KW-Stoffe, Butylen, Wasserstoff) durch Summe einschließlich nicht umgesetztes Butan; unter Selektivität: anfallende Butylenmenge durch Butylen + H₂ + C₁ bis C₃-KW-Stoffe. Die auf dem Kontakt gebildete Kohlenmenge wurde während der Regeneration bestimmt und in Gewichts-% des durchgesetzten Butans angegeben.

Ergebnis der Versuche.

Es wurden Umsätze zwischen 18 und 40% bei Selektivitäten zwischen 86,5 und 91,3 % gefunden. (Bei einem einmal gefundenen Wert der Selektivität von nur 76,7 % wählten wir es als analytische Fehlbestimmung zu handeln.) Von dem Versuch vor der ersten Regeneration abgesehen, bewiesen sich die gefundenen Kohlenmengen zwischen 0,6 und 1,3 % mit einer herabfallenden Bestimmung von 3,2%. Der frische Kontakt gibt vor der ersten Regeneration einen etwas geringeren Umsatz, etwas schlechtere Selektivität und außerordentlich viel Koks (7,9%). Nach der ersten Regeneration schien der Kontakt besonders aktiv zu sein, während die Aktivität nach der zweiten und noch späteren Regeneration sehr gut reproduzierbar war. Um die mögliche Schädigung des Kontaktes durch Eisen festzustellen, wurde zu Beginn des vorletzten Versuches ein Teilitern des Butans 1 Stunde lang über einen bei 0° gehaltenen Sättiger mit Eisencarbonyl geschickt. Während des anschließenden Versuches war keine Schädigung des Kontaktes festzustellen, wohl aber in einem weiteren Versuch nach Regeneration. Metallisches Eisen scheint danach nicht schädlich zu sein, wohl aber Eisenoxyd. Der Kontaktaufbau zeigte einen gleichmäßigen Übergang von Eisenoxyd auf den Kontaktkörnern.

Kontaktabklängen. Während der 6-stündigen Versuchszeit war ein Absinken des Umsatzes bei gleichzeitiger geringem Abgang der Selektivität zu beobachten, z. T. Umsatz der Umsatz von der 1. bis zur 6. Stunde von 32 auf 30%, die Selektivität von 88 auf 86,5% und in einem Versuch mit geringerer Umsatz dieser von 19,5 auf 17,5%, die Selektivität dabei von 90,7 auf 90,0%.

Abhängigkeit von der Temperatur: Der Umsatz steigt mit der Temperatur an und zwar bei einem Durchsatz von 1000 Lt/Lt und Std. von im Mittel einer 6-stündigen Fahrperiode 84% bei 550° auf etwa 35% bei 575°. Gleichzeitig sinkt die Selektivität von etwa 90,5 auf etwa 88%.

Abhängigkeit von Durchsatz: Der prozentuale Umsatz geht bei einer Steigerung des Durchsatzes in dem Maße zurück, daß die anfallende Butylenmenge nur sehr wenig ansteigt. Gleichseitig steigt aber die Selektivität mit dem Durchsatz d. h. mit abnehmender Verweilzeit des Gases im Ofen. Das Butylen wird also möglichst rasch aus der heißen Zone entfernt werden, damit es nicht in Sekundärreaktionen weiter verfällt.

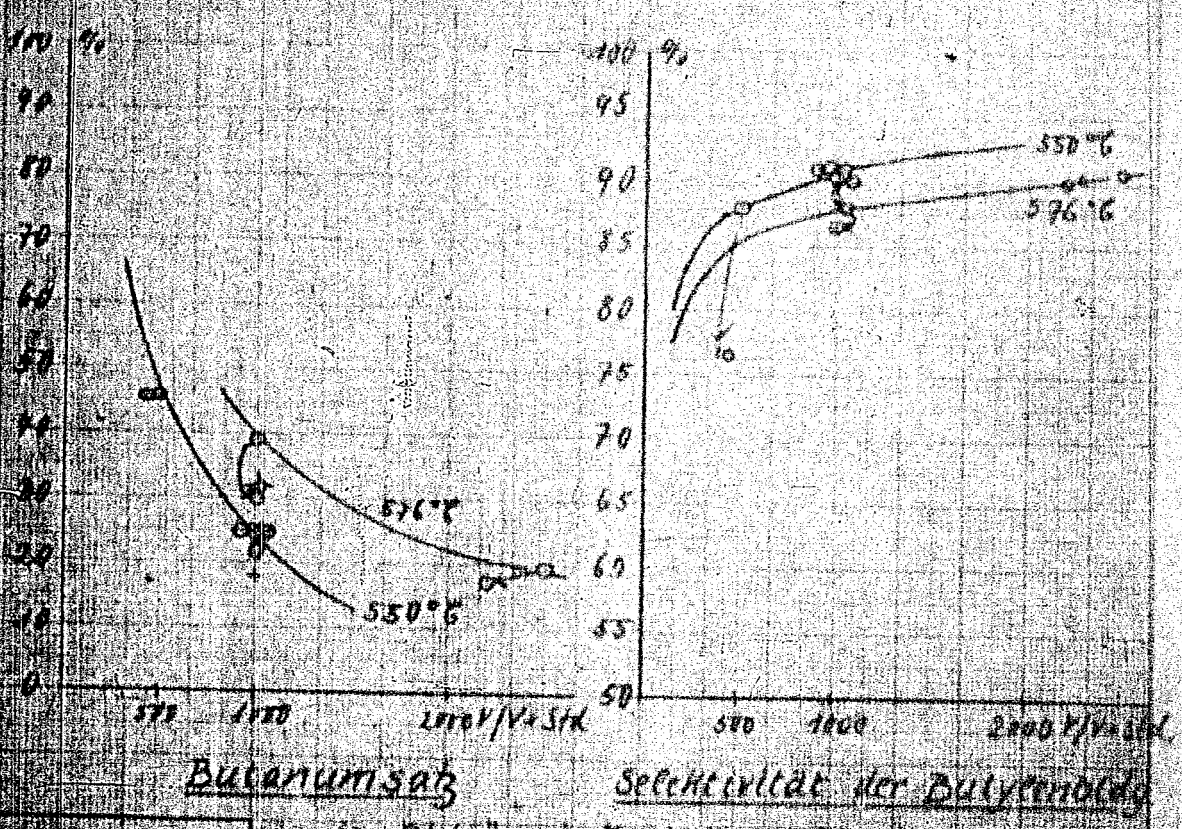
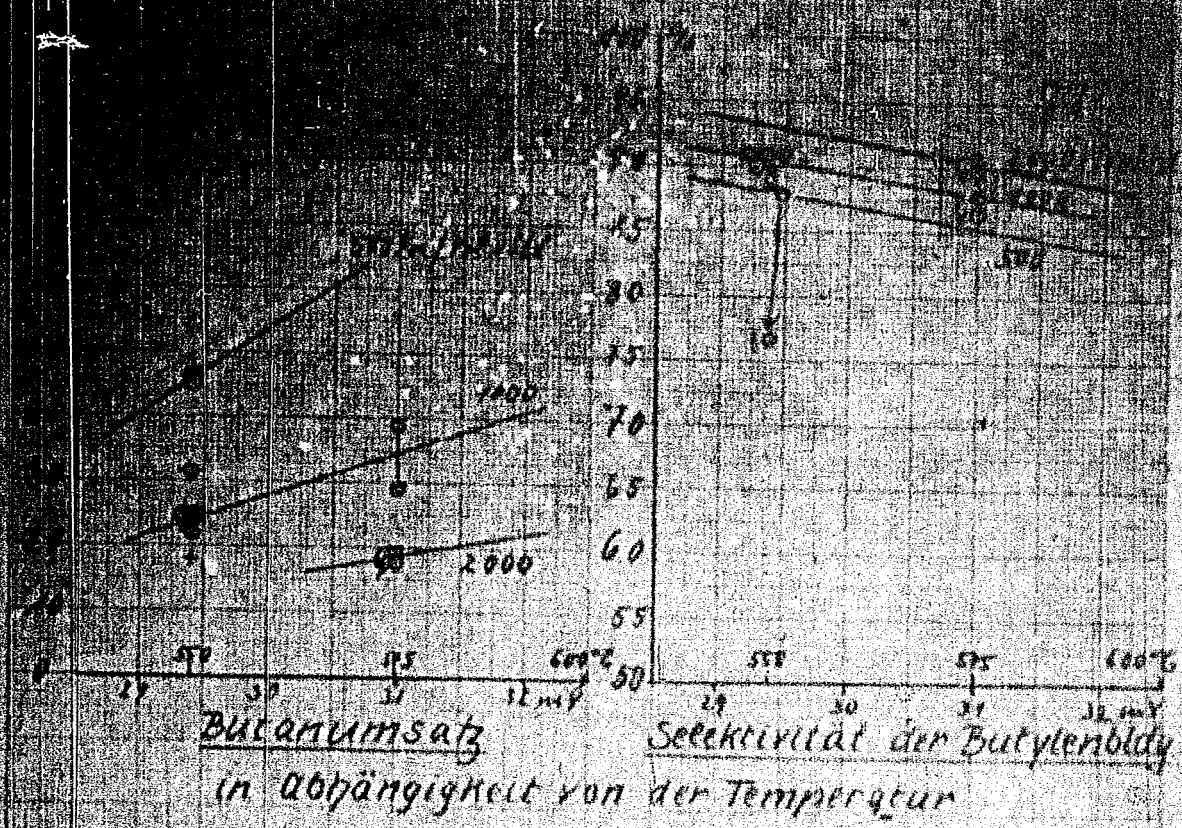
Über die Abhängigkeit der Koksmenge von Temperatur und Durchsatz lassen sich aus den streuenden Daten keine eindeutigen Schlüsse ziehen.

Aus obigem folgt, daß man zur Erzielung eines hohen Umsatzes bei guter Selektivität eine möglichst niedrige Temperatur bei kleinem Durchsatz wählen, also eine geringe Leistung pro Kontakteinheit in Kauf nehmen muß. Ist dagegen eine niedrige Butylenkonzentration im anfallenden Gasgemisch zulässig, so kann man bei höherer Temperatur und höherem Durchsatz bei ebenfalls guter Selektivität eine hohe Leistung erzielen.

Die hier gefundenen Zahlen sind etwas günstiger als früher von Leuna angegeben (vgl. Bericht Dr. Frey v. 5. Jan. 40), wobei die Selektivitäten etwa gleich, die Umsätze aber etwas niedriger waren.

Der Reiter

Gemeinsam mit
Dr. Donath
Dr. Nonnenmacher
Dr. Meier



von der I. Rhein. Abteilungen von der I. S. Betriebsst.
 und Butandehydrierung
 durch Rt3
 Ludwigshafen a. Rhein.

TITLE PAGE

17. Derzeitiger Stand der Dehydrierung von Propan,
 n-Butan und 1-Butan.
 Present status of the dehydrogenation of
 propane n-butane and 1-butane.
 July 28, 1939.

Frame Nos. 78 - 84.

Butylen

Derzeitiger Stand der Dehydrierung von Propan
n-Butan und i-Butan

In beiliegender Tabelle sind die aus dem I. G. Erfahrungsaustausch und die aus einer Arbeit von Burgin, Groll und Roberts bekannten Zahlen über katalytische Dehydrierung den Angaben über ein Kellogg- und ein U. O. P.-Angebot für die I. G. I. (Aktennotiz Dr. Ringer vom 8. 6. 39) gegenübergestellt. In den Abbildungen 1 bis 3 ist für diese Ergebnisse die Abhängigkeit der Selektivität von Umsatz, Umsatz und Leistung graphisch dargestellt.

Das U. O. P.-Angebot übertrifft sämtliche bisher bekannten Angaben hinsichtlich der Leistung (kg Olefine/Ltr. Katalysator/Stunde) ganz beträchtlich, was auf den sehr hohen Durchsatz von Butan je Ltr. Katalysator und Stunde und die für den hohen Durchsatz angegebene außerordentlich hohe Selektivität zurückzuführen ist. Das Kellogg-Angebot liegt demgegenüber innerhalb der Grenzen, die durch die besten bisher bekannt gewordenen Versuchsergebnisse der Standard Louisiana bzw. Phillips gezogen sind.

Die Selektivität der Dehydrierreaktion hängt in Abhängigkeit sowohl vom Umsatz, als vom Durchsatz ab. Die Entwicklung noch selektiver wirkender Katalysatoren erscheint nach den vorliegenden Berichten durchaus möglich.

148792

Ins Besonderen deutet die in verhältnismäßig kurzer Zeit erzielte Verbesserung der Katalysatoren, die aus dem Erfahrungsaustausch zu entnehmen ist, darauf hin, daß die Entwicklung auf diesem Gebiet keineswegs abgeschlossen ist. Die Möglichkeit, daß die U.O.P. den aus ihnen Angebot erreichlichen Vorsehrung tatsächlich hat, ist nicht von der Hand zu weisen.

Die höheren Zahlen der U.O.P. gegenüber Kellogg beruhen im übrigen zu 50% auf höherem Durchsatz, zu 35% auf höherem Umsatz und zu nur 6% auf höherer Selektivität.

Auch hinsichtlich des Abklingers würden sich die Katalysatoren noch wesentlich verbessern lassen. Da die Selektivität bei abgeklingenden Katalysatoren ganz wesentlich schlechter ist, als bei frischen oder frisch regenerierten, wird auch bei der Butandehydratierung das Problem mit kurzen Perioden oder besser mit bewegtem Katalysator bei gestaffelter Temperatur die technisch richtigste Lösung sein.

Das vorliegende Versuchsmaterial ist noch lückenhaft. Insbesondere fehlen systematische Versuche bei hohen Durchsätzen und relativ hohen Umsätzen.

Über Deaktivierung im Zusammenhang von Katalysator, gegebenenfalls unter Beachtung der Verwitterung oder Verunreinigung des Katalysator-Abklingers liegen keine Berichte vor. Erreicht ist das Material über Katalysatoren, die von Tonerde-Charakter-Typus abweichen, sehr gering. Die Aktivitätskatalysatoren sind ebenfalls

auch für die Dehydrierung von Butan durch Cr, V usw. wesentlich zu verbessern sein.

Für deutsche Verhältnisse sind, da es sich um mobile Apparaturen handelt, vornehmlich die Freileitung sowie Ofenleistungen nicht so ausschlaggebend sein wie in Amerika. Man wird bei uns versuchen müssen, die Selektivität und die Umsatz gegebenenfalls auf Kosten der Leistung zu vermindern. Katalysator und Stunde, möglichst auch zu treiben und die Reaktionstemperatur zu drücken, um eine Oligo-Konzentration im Endgas bei geringen Verlusten durch C-Abscheidung und C_2H_4 -Vergasung zu erhalten.

Auch wenn man das Alkylierungsverfahren mit Schwefelsäure für die C_3H_8 -Verarbeitung in Betracht zieht, verliert m.E. die Dehydrierung nicht an Bedeutung. Besonders bei der Verarbeitung von Hy-Abgasen auf Gasolbenzine wird die Isobutylen-Dehydrierung nach dem augenblicklichen Stand der Technik nicht zu umgehen sein. Bei der kombinierten Dehydrierung des Isobutans + Alkylierung des Isobutylens mit Normalbutan hätte man gegenüber der Kombination Dehydrierung des C_4H_{10} Polymerisation zu Iso-Öl und Hydrierung von Isopentan den Vorteil, nur halb so viel Butan dehydrieren zu müssen.

gez. Peters