

REEL S

PHOTOGRAPH

NAVY DEPA

19 JUNE

REEL 59

STARTS
GRAPHED BY
DEPARTMENT
JUNE 1946
L 5939-10

CAPTURED C
OF TECHN
ON FUELS

TO W I L A I
D GERMAN
NICAL DOO
S AND LUE

A
L
A
S
K
A

N MICROFIL
DOCUMENTS
LUBRICANTS

K O D A K

OF FILMS

ANTS

ANTS.

TABLE OF CONTENTS

MICROFILM REEL: 5939-10

1. Peroptan, a synthetic gasoline for aviation fuel is the condensation product of n-propyl chloride with isobutane. The condensation is made in the presence of aluminum chloride and gives a branched, 7-carbon atom hydrocarbon for fuel purposes for air craft engines.

Peroptan is claimed to be made in 90 per cent theoretical yield and to have an octane number of at least 98.

The propyl chloride used in the synthesis of peroptan is made from liquid chlorine and liquid propane in the presence of light.

Peroptan has a boiling range of 80 to 180° centigrade.

Peroptan is said to be equal in octane reading to the gasoline produced by the alkylation process as practiced in Germany.

2. Preparation of di-n-ketone peroxide.
3. Graphite peroxide (C₂O).
4. Conference on gas manufacturing in Ludwigshafen:

Dehydrogenation of n-butane

Dehydrogenation of isobutane

Catalyst preparation

Butylene concentration

Isomerization of n-butane.

Alkylation of isobutane with various olefins

BF₃ and HF catalysts

Alkylation of benzene

Polymer gasolines

5. Recovery of propylene by catalytic stepwise dehydrogenation of butane-propane mixtures.
6. Summary of a conference on gas manufacture at Leuna covering same topics as No. 4 above.

7. Isomerization of n-butane of alumina chloride.
8. A series of papers on carbon monoxide hydrogen reaction to alcohols and carbons.
9. Experiments with iron catalysts for the Fischer-Tropach reaction.
10. Method for the removal of fog, soot, and dust from gases. Patent memorandum for filter devices.
11. Research on GM and combustible insulating materials and explosiveness of GM with Iporka, Desmosit and T. Kohle.
12. An extensive survey of syntheses using acetylene as starting material.
13. Preparation of high anti-knock gasoline by the alkylation of isobutane with butene-1, pilot-scale plant.
14. Synthesis of fatty acid esters and fatty acids by the action of carbon monoxide with olefins and alcohols, and olefins and water.

REEL H

Identical with Roll G above.

July 31, 1945

JOB ORDER # 123

Date 8 April 1945

Classification: Priority (Urgent, Priority, Routine)

For: U. Cdr. Mulet Organization: Ships

Size Negative: microfilm No. Negatives: _____

No. Contacts: _____ Size: _____

No. Enlargements: _____ Size: _____ Paper: _____

MAKE 2 COMPLETE MICROFILM NEGS.

Photographed by: _____ Date Photographed: _____

Film developed by: _____ Date: _____

Printed by: _____ Date: _____

Completed: _____ Delivered to: _____

P.M.C.

Ø Hr. Dir. Dr. Müller-Cunradi
" Dr. Krekeler I.
" Dr. " II.

An das
Oberkommando der Luftwaffe
TIL M 2 z.Hd.v. Fliegerstabsg.
Dr. Beyer

(1) Berlin W 8
Leipzigerstr. 7

Dr. Krei/Op. 105/H

5.1.45

Peroptan DE-Auftrag Nr. 975 I

89

10.1.

Über den Entwicklungsstand obigen Auftrages ist Folgendes zu sagen:
Nachdem die letzten Proben Peroptan in ihrem Verhalten im Totar mehr
dem Isopktan als dem Triptan ähneln, wie nach Art der Synthese zu er-
warten war, haben wir nunmehr einen noch engeren Siedebereich heraus-
geschnitten und werden Ihnen in den nächsten Tagen eine entsprechende
Probe zukommen lassen. Der Siedepunkt liegt allerdings höher als der
des Triptans nach den Literaturangaben. Leider haben die Versuche
durch die bekannten Ereignisse in Oppau eine Unterbrechung erfahren.
Da in diesen Tagen jedoch die Einrichtung des Ausweichlaboratoriums
vollendet wurde, ist zu hoffen, dass die Arbeiten auf diesem Gebiet
nun wieder schneller und ungestörter vor sich gehen können. Wir wür-
den dann, sobald es sich ermöglichen lässt, eine 10 - 20 Liter-Probe
Peroptan Ihrer Wunsch entsprechend an die Erprobungsstelle der Luft-
waffe Travemünde absenden.

Die von Ihnen angeforderten Vorschläge zur Errichtung einer Anlage
für Peroptan in der Grösse von etwa 500 moto waren ausgearbeitet und
sollten gerade fortgeschickt werden. Leider ist jedoch bei dem letzten
Angriff das betreffende Ingenieurbüro vollkommen vernichtet worden,
so dass eine neuerliche Durcharbeitung erforderlich ist. Wir hoffen
jedoch, in den nächsten Tagen damit fertig zu sein.

Weiterhin bitten wir um Verlängerung unseres Entwicklungsauftrages.

Heil Hitler !

I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. U. Kuhn gez. Glath

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Gleich!

Vermerk:

Berlin, am 1.12.1944.
Dr. Kre/Bre.-

Betr: Peroptan.

Am 30.11.1944 sagte mir Herr Dr. Beyer, dass inwischen mit der Peroptanprobe Versuche über die Überladbarkeit sowie über die Bleiempfindlichkeit durchgeführt worden wären. Man hätte erwartet, ähnliche Werte wie die vom Technischen Prüfstand über das Triptan seinerzeit angegebenen zu beobachten. Bei der jetzigen Probe wäre dies jedoch noch nicht der Fall gewesen. Das Produkt hätte sich vielmehr ähnlich wie Isooktan verhalten.

Es wurde verabredet, dass versucht werden soll, entweder durch weitere Variierung der Versuchsbedingungen bei der Kondensation oder durch Fraktionierung des bisher gelieferten Produktes Proben zu erhalten, die mehr an das Triptan herankommen.

gez. Dr. Krekeler.

Ø Herrn Dir. Dr. Miller-Conrad, Op.,
" Dr. Krekeler II., Op.

Ablage:

Ordner Dehydrierung auf dem
Chlorwege, Diisopropyläther.

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Entwurf 1

Aus flüssigem Propan und flüssigem Chlor wird unter Einwirkung von Licht Propylchlorid hergestellt. Dieses Propylchlorid kann mit Hilfe von Aluminiumchlorid mit Isobutan kondensiert werden. Es entsteht ein Gemisch von verschiedenen Isokohlenwasserstoffen. Durch eingehendes Studium des Kondensationsprozesses gelang es nach längeren Bemühungen, die Kondensation so zu leiten, dass ein Kohlenwasserstoffgemisch mit verhältnismäßig engem Siedebereich von 80 - 130 °C entsteht. Dieses Produkt hatte ein Klopffzahl (KZ) bis zu 98. Das Produkt hatte anfänglich einen wenn auch sehr geringen Chlorgehalt. Durch nachträgliche Hydrierung gelang es, auch diesen geringen Chlorgehalt ganz zu beseitigen. Die Ausbeute bei diesem Verfahren liegt -alle Stufen eingeschlossen- bei rund 90 % der Theorie. Die Kondensation vollzieht sich unter normalem Druck.

Die chemische Grundlage des Prozesses konnte noch nicht eingehender studiert werden, da das Hauptgewicht auf eine praktische Durcharbeitung des Verfahrens gelegt wurde. Immerhin kann man so viel sagen, dass das Aluminiumchlorid bei dem Verfahren nicht nur die Rolle eines Kondensationsmittels spielt, sondern Isomerisationen hervorruft. Aus diesem Grunde hat auch eine eingehende Variation der Bedingungen, unter denen die Kondensation verläuft und ihre sorgfältige Kontrolle bei der Durchführung des Prozesses, der sonst keine besonderen Schwierigkeiten bietet, als wichtig erwiesen.

Die Laboratoriumsarbeiten über diesen Gegenstand, die bisher in Oppau durchgeführt wurden, werden demnächst an einen Ort verlegt, an dem ruhigere Arbeitsbedingungen zu erwarten sind.

Dr. Kreil/Op.105/H, den 23.10.44

von Kreil

Durchschlag

Geheim!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Vermerk

betr. Peroptan-Bleitetraethyl-Entwicklung

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne

des Art. 24, Ziffer 1 des Grundgesetzes

2. Weitergabe nur bei Befehl des Reichswehr-

Ministers als „Einfachbescheid“

3. Weitergabe nur im Rahmen der durch

den Befehl bestimmten Bestimmung

Am 19. 10. 44 suchte ich Herrn Dr. Beyer im RLM auf, um ihm unseren Vorschlag bezüglich der weiteren Behandlung der Peroptan-Angelegenheit zu unterbreiten.

Ich ging aus von dem Wunsch des RLM, grössere Mengen Peroptan zu Motorversuchen zu erhalten und sagte, dass die in Laboratoriumversuchen herstellbaren Mengen naturgemäss begrenzt seien, auch wenn wir durch die beabsichtigte Verlegung dieser Arbeiten an einen weniger gefährdeten Ort ungestört arbeiten könnten. Es sei also die Errichtung einer grösseren Anlage notwendig, um den Wunsch des RLM zu erfüllen. Herr Direktor Dr. Müller-Cunradi stehle auf dem Standpunkt, dass es keinen Sinn hätte, eine halbtägige Versuchsanlage zu errichten, weil dadurch unter den heutigen Bedingungen viel zu viel Zeit verloren ginge. Unser Vorschlag gehe deshalb dahin, gleich einen Schritt weiter zu gehen und aus grösstenteils vorhandenen Apparaturen eine kleinere technische Anlage zu errichten, mit der man etwa 10 tete Peroptan produzieren könnte. Diese Anlage würde zweckmässig im Anschluss an unser Werk Heyderreck errichtet werden. Meine Anfrage ginge dahin, ob das RLM Interesse daran hätte.

Herr Dr. Beyer ging sofort sehr lebhaft auf diesen Vorschlag ein, erkundigte sich nach einigen Einzelheiten und sagte dann, dass er den Vorschlag sehr begrüsse. Wir erörterten dann, wie die Angelegenheit am zweckmässigsten weiter zu betreiben sei. Sie muss natürlich zu irgend einem Zeitpunkt über den Gehechem an den Arbeitsstab Gailenberg herangetragen werden, weil ohne dessen Unterstützung keine vernünftigen Bauzeiten zu erreichen sind. (Übrigens antwortete ich auf Herrn Dr. Beyers Frage nach diesen, dass bei Gailenbergvorhaben meistens mit etwa 6 Monaten Bauzeit gerechnet würde.) Ich sagte Herrn Dr. Beyer dann, dass es mir nicht zweckmässig erschiene, wenn wir von uns den Vorschlag an den Gehechem heranbrächten. Es sei m.E. richtiger, wenn das RLM uns in einem Brief auffordere, diesen Vorschlag näher auszuarbeiten und unsere Ausarbeitung dann von sich aus mit einer Empfehlung des RLM an den Gehechem weitergäbe. Herr Dr. Beyer ging sofort darauf ein und sagte mir, dass, wenn er noch Zeit dazu finden würde, dieser Brief an uns noch am gleichen Tage geschrieben würde.

Im Anschluss daran nahm ich kurz Gelegenheit, die Bleitetraethyl-Situation, wie sie sich aus der Chloräthylknappheit ergibt, zu erörtern.

Ich unterrichtete Herrn Dr. Beyer kurz - wie übrigens auch Herrn Dr. Bordo von der Planungsgruppe - über unsere Bemühungen, die Chloräthylknappheit zu beheben und erwähnte dann, dass wir auch die an uns herangetragene Anregung, auf das Bleitetraethyl auszuweichen, überprüften. Das sei diese Möglichkeit von Amerika her schon früher bekannt gewesen. Ihre Durchführung stiesse aber auf grosse technische Schwierigkeiten, ganz abgesehen von der Frage der Brauchbarkeit dieser Verwendung. Es erschiene uns deshalb der andere Weg, in den Chloräthylanlagen Chloräthyl zu fabrizieren zweckmässiger. Trotzdem wollten wir natürlich auch die Herstellung von Bleitetraethyl noch einmal prüfen, um nichts veräussert zu haben.

D.W.

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A/RH

Stuckstoff-Abteilung

Herr Dr. Meyer, der als Chef der Entwicklungsgruppe die Einföhrung des Methylammoniums zu vertreten hätte, sagte, dass er auch von seinem Gesichtspunkte aus diese Möglichkeit sehr ungünstig beurteilt und sich nicht vorstellen konnte, dass wir während der Kriegsdauer auf diesem Wege eine Lösung der Schwierigkeiten finden würden.

Dr. Kreis/Op. 51/B, Sep. 21. 10. 44

gez. Krekeler

Im Anschluss daran hat Herr Meyer die Möglichkeit der Einföhrung des Methylammoniums zu vertreten hätte, sagte, dass er auch von seinem Gesichtspunkte aus diese Möglichkeit sehr ungünstig beurteilt und sich nicht vorstellen konnte, dass wir während der Kriegsdauer auf diesem Wege eine Lösung der Schwierigkeiten finden würden.

Herr Dr. Meyer, der als Chef der Entwicklungsgruppe die Einföhrung des Methylammoniums zu vertreten hätte, sagte, dass er auch von seinem Gesichtspunkte aus diese Möglichkeit sehr ungünstig beurteilt und sich nicht vorstellen konnte, dass wir während der Kriegsdauer auf diesem Wege eine Lösung der Schwierigkeiten finden würden.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUZIGSHAFEN A. RH.
Ammoniaklaboratorium Oppau

Reichsminister der Luftfahrt
Abt. GL/A-M II(B)

(1) Berlin W 8
Leipzigerstr. 7.

Dr. Nbg/M. 23 Sep. 1944

Perapten.

Wir bitten Sie, den uns erteilten
DS.-Auftrag Nr. 975 L IX/44 anlässlich der Ver-
längerung am 1. Oktober 1944 neben den bisher-
gen Arbeiten zur Herstellung von Peroptan aus
Propylchlorid und Isobutan auszudehnen auf ein
Verfahren zur Herstellung von Sonderkraftstoffen
durch thermische Hochdruckalkylierung von Isobu-
tan mit Propylen und Äthylen.

Die Kosten werden sich durch diese Erwei-
terung etwa verdoppeln.

Heil Hitler!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. L. V. Irgang

gez. ppa. G. Wiestner

G. Wiestner

per Nbg

DURCHSCHLAG

1861-5M-43
P. 2007

6.25.9.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Geheim!

An den
Herrn Reichsminister der Luftfahrt
u. Oberbefehlshaber der Luftwaffe
Abt. GL/A-M z.Hd.v.Herrn
Hauptingenieur Weilner

(1) Berlin W 8
Leipzigerstr. 7

Az. 85g GL/A-M 28.4.44
Nr. 11806/44 geh. II(B)

Dr. Krell/Op. 105/H
4567

6.6.1944

Peroptan.

Bez.: R.d.L.u.Ob.d. GL/A-M Nr. 15630/43 geh. v. 23.7.43.

Über den Stand des Entwicklungsauftrages Peroptan ist folgendes zu sagen:

Es wurde in Laborversuchen bisher festgestellt, dass aus den Komponenten Propylchlorid und Isobutan durch Kondensation ein hochklopffestes Benzingerisch von Siedebereich 80 - 180° (MOZ etwa 95) in guter Ausbeute erhalten werden kann.

Das Propylchlorid wird nach einem neuen Verfahren aus Propen und Chlor hergestellt. Eine grössere Anlage zur Herstellung von Propylchlorid steht im Rahmen eines anderen Bauvorhabens kurz vor der Vollendung. Um eine grössere Menge des vorgenannten Benzingerisches herzustellen und vor allen Dingen zu prüfen, welcher Kohlenwasserstoff in dem Benzingerisch die hohe Klopffestigkeit hervorruft, wurde eine kleine halbtechnische Apparatur angefertigt, mit der im Herbst vorigen Jahres die Versuche begonnen wurden. Leider wurden diese Versuche durch den Fliegerangriff am 23.9.43 für längere Zeit unterbrochen, da Teile dieser Apparatur durch den Angriff in Mitleidenschaft gezogen waren. Nachdem im Januar 1944 die Versuche wieder aufgenommen werden konnten, wurden durch einen neuen Angriff Anfang Februar 1944 sowohl die schon vorhandene Anlage zur Herstellung von Propylchlorid als auch die Versuchsapparatur für die Kondensation durch Völltreffer total vernichtet. Da ausserdem das dazu gehörige Labor mit allem Inventar gleichzeitig zerstört wurde, mussten für einige Zeit auch die Versuche im Kleinen unterbrochen werden.

Inzwischen steht aber eine neue Anlage zur Herstellung von Propylchlorid kurz vor der Vollendung. Auch die erforderlichen Apparate zur Durchführung der Kondensation sind wieder in Vorbereitung. Die Laborversuche konnten nach Neubeschaffung der notwendigen Apparaturen schon vor einiger Zeit wieder aufgenommen werden. Es ist zu hoffen, dass in Kürze Näheres über die weiteren Eigenschaften des Benzingerisches festgestellt werden kann.

In Anbetracht des Vorstehenden beantworten wir die fernmündliche Anfrage Ihres Herrn Hauptingenieurs Weilner, bezüglich der Verlängerung

Durchschlag

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

des Forschungsauftrages, wie folgt:

Wir bitten, den uns erteilten Forschungsauftrag um ein weiteres Jahr zu verlängern.

Die Kosten schätzen wir -entsprechend unseren bereits früher gemachten Angaben- auf insgesamt RM 100 000.-; sie erfahren also keine Erhöhung.

Über den voraussichtlichen Zeitpunkt der Beendigung dieser Arbeiten bedauern wir, Ihnen unter den abwaltenden Verhältnissen keine auch nur einigermaßen zuverlässige Angaben machen zu können. Wir bitten Sie aber versichert zu sein, dass wir sie mit der grössten Beschleunigung vorantreiben werden.

Heil Hitler !

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Göggel

gez. ppa. Winkler

Ø Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi,
" Dr. Krekeler I.,
" Dr. Krekeler II.,
" Obering. Giehne.

Durchschlag

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe

Az.: 85 g GL/A-M II (B)

(In der Antwort bitte vorstehendes Geschäftszeichen,
Datum und kurzen Inhalt angeben)

An die
I.G. Farbenindustrie A.-G.
z.Hd. des Herrn Dr. Krekeler
Berlin NW.7
Unter den Linden 78

Betr.: U.S.A.-Flugbenzin.

In der Anlage wird eine Verlautbarung des Rundfunksenders Wayne (USA)
vom 28.8.43 zur Kenntnisnahme und zum Verbleib übersandt.

1 Anlage

Berlin W 8, den 23.9.1943

Leipziger Straße 7

Tel.-Adr.: Reichsluft Berlin

Fernsprecher: Ortsverkehr: 520034, 218241, 120047

Fernverkehr: 218011

Hausapparat: 4302

Im Auftrag

Abschrift

(Rundfunksender Wayne, 28.8. 16⁰⁰Uhr)

Neuartiges Flugbenzin in den U S A

Amerikanische Chemiker haben eine neue Art Benzin erfunden, das den alliierten Flugzeugen in Schnelligkeit und Aufstiegs-
geschwindigkeit die Überlegenheit über feindliche Flugzeuge geben
wird. Die Erfindung wurde am 27.8. von Dr. Gustav Egloff, dem Prä-
sidenten des amerikanischen chemischen Instituts, der Öffentlich-
keit bekanntgegeben.

Der neue Treibstoff "Triptane" wird, so wurde gesagt, die Ge-
schwindigkeit der Flugzeuge um 25% erhöhen und den Jägern ermög-
lichen, fast senkrecht aufzusteigen. Wie ferner mitgeteilt wird,
war das "Triptane" den Chemikern schon lange bekannt, aber seine
Erzeugung in technischem Maßstabe schien wegen der zu großen
Kosten nicht möglich. Jetzt wurde jedoch eine praktische Methode
der Produktion entwickelt, die keine neuen oder ungewöhnlichen
Rohstoffe benötigt und außerdem noch 2 wertvolle Nebenprodukte
liefert.

F.d.R.d.A.:

Gallner 23/19

Geheim!

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

V e r m e r k:

Peroptan.

Besprechung mit Herrn Fliegerhaupt-Ing. Wallner, Mitarbeiter von Herrn Dr. Beyer in RLM, Abt. GLAM II. B, am 22.7.43. Herr Wallner sagte, dass unser Antrag auf Erteilung eines Entwicklungsauftrages in DE-Dringlichkeit jetzt vom RLM an das Ministerium Speer zur Genehmigung weitergeleitet werden musste. Es seien dazu noch Angaben über den Eisenbedarf und über den Arbeitseinsatz notwendig. Ich sagte Herrn Wallner hierzu, dass wir an sich keinen sofortigen Eisenbedarf in der Sache hätten. Das Propylchlorid würde aus einer Anlage geliefert, in der zur Zeit ein Vorprodukt für unsere Glycerinfabrikation hergestellt würde. Da dieses Verfahren Ende des Jahres auf eine grössere Anlage übertragen würde, stehe die derzeitige Chlorierungsanlage, welche eine Kapazität von zirka 3 tato Chlorid habe, von da ab für Kraftstoffzwecke zur Verfügung. Die eigentlichen Versuche zur Herstellung des Peroptans würden durch Kuppelung von Propylchlorid mit Isobutan ausgeführt. Hierzu sei soeben ein kleineres Autoklav fertig geworden. Es sei selbstverständlich unsere Absicht, falls die Versuche in diesem Autoklav erfolgreich verlaufen, auf eine grössere Einheit überzugehen, um damit dann den Anschluss an die Propylchlorid-Anlage zu gewinnen und in der Lage zu sein, der Luftwaffe gegebenenfalls grössere Mengen des neuen Produktes zu Versuchen zur Verfügung stellen zu können. Wir kamen dann überein, dass es zweckmässig wäre, den hierfür erforderlichen Eisenbedarf schon jetzt zu nennen, da eine Weitergabe des Antrages an das Ministerium Speer ohne Angabe eines Eisenbedarfs wahrscheinlich Schwierigkeiten machen würde.

Nach telefonischer Rücksprache mit Herrn Ob. Ing. Giehne nannte ich Herrn Wallner folgende Bedarfeszahlen:

5 t Eisen,
200 kg Buntmetalle,

voraussichtliche Dauer der Versuche: 1. 8. 43 - 31. 7. 44.
ungefähre Kosten 150.000,- RM.

^{na}
Aufzuwende/Arbeitszeit bei Aufsichtspersonal 4.000 Stunden
(4 Arbeitskräfte 1 Jahr lang zu je 1/3. mit dem Problem beschäftigt).

Von manuellen Arbeitskräften aufzuwendende Arbeitszeit
27.000 Stunden

(6 Schichtleute und 3 Schlosser 1 Jahr lang).

Bln., 22. 7. 43.
Dr. Kre/Bre.-

Ø/ Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi,
" Ob. Ing. Giehne,
" Dr. Krekeler II.

Akte Triptan.

Geheim!

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

V e r m e r k:

Besprechung mit Herrn Dr. Beyer im RLM am 7. Juli 1943.

Herr Dr. Beyer unterrichtete mich über die inzwischen eingetretenen personellen Veränderungen in der Abteilung GLAM (Generalluftzeugmeister Min. 01). Der Leiter der Unterabteilung I, der die Herren Dr. Bordo und Hanicka angehören, ist Herr Dr. List, der früher bei Herrn Mücklich arbeitete, geworden. Diese Abteilung bearbeitet die Mengenplanung der Mineralölversorgung der Luftwaffe.

Leiter der Unterabteilung II ist als Nachfolger von Herrn Mücklich Herr Dr. Beyer selbst geworden. In dieser Unterabteilung werden die Qualitätsfragen bearbeitet, sie ist also eigentlich der Abteilung I vorgeschaltet, da Mengenplanungen naturgemäss erst dann vorgenommen werden können, wenn über die Qualitätsfragen Klarheit herrscht.

Die Unterabteilung III bearbeitet die Durchführung der beschlossenen Projekte und untersteht nach wie vor Herrn Stabsing. Ahrens.

Neu ist, dass, wie Herr Ahrens mir kürzlich schon sagte, die T-Stofffragen jetzt auch von der Abteilung GLAM bearbeitet werden und zwar sind zunächst noch alle 3 Unterabteilungen damit befasst.

Nach dieser Einleitung bot ich Herrn Dr. Beyer im Auftrage von Herrn Dir. Müller-Cunradi unsere guten Dienste zur Untersuchung von Proben feindlicher Kraftstoffe an. Wir hätten hierzu in der Person des Herrn Dr. Stern einen Spezialisten, der über ganz besondere Erfahrungen in der Analyse über Kohlenwasserstoffe verfügt.

Herr Dr. Beyer sagte, dass er von diesem Anerbieten gern Gebrauch machen wollte. Der Fall läge folgendermassen: Vor einiger Zeit habe man aus einer abgeschossenen Feindmaschine eine Kraftstoffprobe entnommen, deren Untersuchung in einem Einzylindermotor eine Überladekurve ergeben hätte, die erheblich über denen der bisherigen Feindkraftstoffe gelegen hätte. Leider sei die verfügbare Menge so klein gewesen, dass sie gerade für diesen einen Versuch ausgereicht hätte. Er wolle aber immerhin nachfragen, ob nicht noch ein Rest von 1 - 2 Liter vorhanden sei, der uns dann zur Verfügung gestellt werden solle. Der Transport nach Oppau wird in diesem Fall dann durch Kurier erfolgen.

Überraschenderweise sei dies der einzige bisher bekannt gewordene Fall, in dem die Feindseite einen Kraftstoff derartig überlegener Qualität benutzt hat. Man habe später nie wieder einen Kraftstoff mit derartigen Eigenschaften in die Hand bekommen. Selbstverständlich sei es aber nach wie vor das Bestreben seiner Dienststelle, die Entwicklung der eigenen Kraftstoffe möglichst weit voranzutreiben. Man habe dazu Zeit, da der Motorenbau mit der Entwicklung der Kraftstoffqualität nicht Schritt gehalten habe, derart, dass es noch keine Motoren gebe, die die derzeit zur Verfügung stehenden Hochleistungskraftstoffe mit Isooktan bzw. Alkylat als Hochleistungs-komponente völlig ausnutzen könnten. Im übrigen seien mit der einen in Vorstehendem

erwähnten Ausnahme alle bisher bekannten Feindkraftstoffproben den deutschen Hochleistungskraftstoffen in der Qualität μ unterlegen. Ich wandte dazu ein, dass mich dies erstaunte, da doch bekannt sei, dass die Gegenseite ihren Kraftstoffen einen erheblich höheren Prozentsatz an Hochleistungskomponenten beimischte als wir und zwar meines Wissens 50% anstelle der bei uns üblichen 20%.

Herr Dr. Beyer sagte darauf, dass man dabei berücksichtigen müsse, dass die Gegenseite als Basiskraftstoff sogenannte straight-run-Benzine benutzte, während wir dafür die viel hochwertigeren aromatisierten Kraftstoffe nehmen. Auf diese Weise sei trotz der geringeren Beimischung an Hochleistungskomponente die Qualität unserer Kraftstoffe höher als die der Feindseite.

Wir sprachen dann noch über Triptan, von dem Herr Dr. Beyer ebenfalls vermutet, dass es der ungewöhnlich guten Kraftstoffprobe der Feindseite zugrunde gelegen hat. Ich sagte Herrn Dr. Beyer, dass wir unsere Arbeiten hierüber inzwischen weiter fortgesetzt hätten, nachdem zunächst einmal auf dem Wege einer Laboratoriumssynthese über die Grignard-Verbindung eine kleine Menge des reinen Stoffes hergestellt worden sei. Mit diesem wären die in dem Bericht 283 des technischen Versuchstandes Oppau niedergelegten Motorversuche durchgeführt worden.

Herr Dr. Beyer bat, ihm ein Exemplar des Berichtes zur Verfügung zu stellen.

Wir hätten dann weiter versucht, zu einer technisch brauchbaren Synthese zu gelangen und seien der Lösung dieser Frage durch unsere Arbeiten über die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen inzwischen erheblich näher gekommen. Man könne sagen, dass es jetzt schon möglich sei, aus Propan und Isobutan eine Hochleistungskomponente von Alkylatqualität zu machen, obwohl die Versuche erst ganz im Anfang ständen.

Dr. Beyer zeigte daran grosses Interesse und sagte, dass er für diese Arbeiten gern einen Entwicklungsauftrag in DE-Stufe geben würde. Es wurde daraufhin ein Briefentwurf abgesprochen, mit dem dieser Auftrag beantragt werden soll. Es wurde auch vereinbart, dass Herr Dr. Beyer Ende August nach Oppau kommt, um sich dort an Ort und Stelle über diese Arbeiten unterrichten zu lassen. Er möchte bei der Gelegenheit übrigens auch die Permalinversuchsanlage sehen.

Es wurde zwischen Herrn Dr. Beyer und mir zum Schluss ein volles Einverständnis darüber festgestellt, dass es zur Zeit nicht richtig wäre, einen grösseren Kreis über die Triptanarbeiten zu unterrichten. Dies hätte schon aus dem Grunde keinen Sinn, weil z. Zt. kein Butan für derartige Zwecke mehr frei ist, während Propan schon jetzt in ausreichender Menge zur Verfügung steht. Es wäre also auf keinen Fall richtig, die Diisopropyläther-Planungen durch vorzeitige Diskussionen des Triptanproblems zu stören, zumal man mit einer Diisopropylätheranlage sicherlich durch sehr einfache Zusatzaggregate auch Triptan herstellen können. Man hat also mit der Errichtung einer Propylätheranlage, auch im Hinblick auf Triptan auf keinen Fall etwas Falsches gemacht, hat aber dabei den Vorteil, dass die Propylätheranlage ohne weiteres auf Butadien umstellbar ist, was bei einer von vornherein auf Triptan geplanten Anlage, bei der die Abspaltung wegfällt, natürlich nicht der Fall ist. Zum anderen aber besteht,

Wie oben aus
den Propyläther
in der
Herr Dr.
Vor ei
die
wo

wie oben ausgeführt, qualitätsmässig kein Bedürfnis, über den Propyläther hinauszugehen, solange der Motorenbau nicht in der Lage ist, derartige Qualitäten auszunutzen.

Herr Dr. Beyer erwähnte übrigens noch, dass er Herrn Dr. Käding vor einiger Zeit wegen des Tuptans befragt hätte und dass dieser aber bezüglich des Ergebnisses der Leunaer Arbeiten, wo man anscheinend versucht, Propylen mittels Schwefelsäure mit Isobutan zu alkylieren, noch sehr skeptisch gewesen sei.

Mit Herrn Dr. Beyer wurde in diesem Sinne vereinbart, den Inhalt der Aussprache streng vertraulich zu behandeln.

Dr. Krekeler.

Bln., 9. 7. 43.
Dr. Kre/Bre.-

Kraftstoffproben
in Qualität & doch
vorher einen erheb-
lichen beimischen
bei uns üblichen
Menge
Light-run-
pro-

oben aus-
Propylä-
der Lar-
Herr Dr.
Vor ei-
dies-
wo

I. G. Ludwigshafen

Technische Abteilung

An

Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi.

G e h e i m !

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

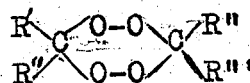
Ludwigshafen a. Rh.

TA/TPr.Op 471.Dr.Ro. 16.3.1942.L.

Betreff Ketonperoxyde.

Fortsetzung des Berichts vom 26.11.1941. -Di-n-propylketonperoxyd-

Die Fortsetzung der Versuche zeigte, daß dieser Stoff gut kristallisiert und durch Übersättigung eine zu hohe Löslichkeit vorgetäuscht war. In Wirklichkeit liegt sie in Schwerbenzin und Dieselöl bei -5° unter 9%. Die Kältebeständigkeit reicht also nicht aus. Dagegen konnte das Gemisch der Ketone (Fraktion 200-225) aus Fettsäure der Paraffin-Oxydation bisher in keinem von drei Schwerbenzinen zur Kristallisation gebracht werden, obwohl man mit dem steigenden Molekulargewicht (die Ketone der Fraktion haben die Durchschnittsformel $C_{10}H_{20}O$) einen höheren Schmelzpunkt und steigende Kristallisationsfähigkeit erwarten sollte. Die Erklärung dürfte der Befund des franz. Patentes 862 070 der Bataaf'schen Petroleum M geben, daß nämlich die Ketonperoxyde gemischte Di- und Trimere, z.B.



bilden können. Beim Vorliegen von $n=4$ verschiedenen Ketonen können also $S_1^n = 4+3+2+1 = 10$ und $S_2^n = n \times (n+1) = 20$ Trimere entstehen. Die Kristallisationsfähigkeit eines solchen Gemischs ist natürlich gering. Von der Keton-Fraktion von $225 - 250^{\circ}$, die vermutlich hauptsächlich die normalen Ketone $C_{10}H_{20}O$ enthält, wurden dagegen aus einer 15% Peroxyd enthaltenden Lösung in Leuna Spezial-Dieselöl D 641 bei etwa -20° eine Kristallisation erhalten. Diese Kristalle schmolzen unscharf bei $45-55^{\circ}$, waren ähnlich unempfindlich gegen Reibung und Stoß wie $(C_7H_{14}O_2)_2$ und sind vermutlich entsprechend der größeren Zahl C-Atome von etwas geringerer Explo-

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi.

16.3.1942.L.

sivkraft als dieses, das bei der Prüfung im Bleiblock dem Ammon-Nitrat entspricht.

Da die Ketone aus der Paraffin-Oxydation noch nicht in genügender Menge greifbar sind, liegt es nahe, wieder auf Butanonperoxyd zurückzugreifen und, wie es auch in dem franz. Patent 862 974 der Bataaf'schen vorgeschlagen wird, es in Lösung zu oxydieren, obwohl wegen der Wasserlöslichkeit der niederen Ketone die Gefahr nachträglicher hochexplosibler Ausscheidungen besteht. Bei aus reinem Butanon in D 641 bei -15° hergestelltem Peroxyd (Ausbeute 72%) konnten wir Kristallisation bei einem Gehalt von 34% Vol bei -75° C nicht erzielen. Die Cetanzahl des auf 25%^(Vol) verdünnten Produkts betrug 260, lag also weit höher als bei Dr. Andrusow's R 130. Verwendet man nach dem Vorschlag von F.P. 862070 ein Gemisch von Butanon und Aceton, so konnten wir eine Lösung von 27% Gehalt und der Cetanzahl 230 (bei 9% 140) in Leuna-Dieselöl D 641 erhalten, die erst bei -15° explosives trimeres Acetonperoxyd auskristallisieren läßt. Da wegen der Kältebeständigkeit des Lösungsmittels man auf verhältnismäßig nieder siedende K.W. angewiesen ist, muß man leider bei allen Ketonen stets (z.B. bei Spritzern) auf Ausscheidung von Kristallen oder Ölen mit explosiven Eigenschaften rechnen, wenn diese auch nicht immer reibempfindlich sind. Ebenso würden natürlich alle Peroxyd-Lösungen beim Erhitzen oder Überhitzen sich unter Energie- u. Druck-Entwicklung zersetzen.

Korrosionsversuche.

Die Fortsetzung der Korrosions-Versuche bei 20, 50 u. 150° ergab auch weiterhin befriedigende Resultate mit den früheren und folgenden neu ausgesuchten Sonder-K.W.:

Öl Nr.	Bezeichnung	Herkunft	Kristall.-Beginn	Siedegrenze 5-95%	Jodzahl	Cetanzahl rein.
D 637	DKI	Leuna	-21	156-296	2,28	38
D 641	Spez. Dieselöl	"	-31	165-264	2,43	45
D 645	" "	Brabag, (Zeit)	-34	163-322	2,74	52
D 656	Ruhrbenzin → A.G.		-31	172-247	2,48	70

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi.

16.3.1942.L.

Sowohl das in Lösung von D 641 hergestellte Butanon-Aceton-peroxyd-Gemisch als auch das reine Butanperoxyd in D 641 zeigten im Gegensatz zu den früheren Andrussow'schen Präparaten bisher keine Korrosion.

Analytisches (vgl. auch Anlage 1)

Eine Methode zur analytischen Bestimmung wurde nicht gefunden. Weder U-V noch Infra-Rot-Spektroskopie erlaubt, auch beim Vorliegen reiner Ketone, bzw. Ketonperoxyde eine Gehaltsbestimmung der CO bzw. Peroxyd-Gruppe.

Explosivstoff-Eigenschaften siehe Anlage von Dr. Stadler.

Motorisches siehe Anlage von Dipl.-Ing. Köhler.

Ergebnis.

Eine technische Darstellung von Mischungen höherer Ketonperoxyde in Lösungen von K.W. bestimmter Anforderungen ist möglich, ebenso von Butanon-peroxyd in Lösung. Es ist die Gefahr bei der Handhabung der niederen reibempfindlichen Peroxyde größer, während die höheren ihre Gefährlichkeit vom Grade des Ammonitrats erst unter ungünstigeren, aber leicht möglichen Bedingungen zeigen. Bei einer Beschränkung der Konzentration auf eine der Cetanzahl 150 entsprechende (etwa $\frac{1}{3}$ der für 200 nötigen) wäre die Gefahr explosiver Ausscheidungen wohl gering. Korrosion von Eisen wurde nicht beobachtet.

Motorisch sind Spitzendruck u. Druckeranstieg bei Dipropyl-Ketonperoxyd schlechter als bei Butanperoxyd und auch schlechter als bei R 200 und 300.

3 Anlagen.

Ø Herrn Prof. Wilke
" Herrn Dr. Wietzel
" HDipl. Ing. Köhler
" Herrn Dr. Roth.

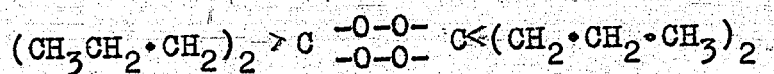
Roth

Anlage 1)

Eigenschaften von Di-n-propylketonperoxyd (C₇H₁₄O₂)₂

Molgewicht kryoskopisch in Benzol gefunden 263.

Es ist also dimolekular (theoretisches M.G. 260)^{x)} und vermutlich



Schmelzpunkt + 53°C.

Verbrennungswärme H_o = 8295

H_n = 7715.

Molekulare Vw. (g Mol = 130) = 1078

Unterschied gegen die molekulare Verbrennungswärme von Heptan -51
von Dipropylketon +24.

Motorisches Verhalten, s. Bericht Dipl.-Ing. Köhler (Anlage 3)

10% erhöhen die Cetanzahl von RCH-Öl von 86 auf 160.

(Die Cetanzahl von reinem Dipropylketon ist richtig 17.)

Gehalt an unverändertem Keton drückt also die Cetanzahl stark herab.

Gehaltsbestimmung.

Eine chemische Methode ist nicht gefunden worden. Ein charakteristisches U.V. Spektrum ist nicht vorhanden. Im Infra-Rot verschwindet die Ketonbande bei 5,7 μ und neue Banden bei 9,9; 10,3; 10,9 treten auf (vgl. Bericht Dr. Luft, Betriebskontrolle Nr. 42001 v. 27.2.42). Eine annähernde Bestimmung ist aber unmöglich, da in den erhaltenen Oxydationsgemischen ein weiteres störendes Produkt enthalten zu sein scheint, vermutlich ein Ketonalkohol, sodaß infolge Verschiebung und Verbreiterung der Ketonbande eine Bestimmung des Ketongehalts und damit auch Ausschaltung der Untergrund-Absorption bei der Peroxyd-Bande unmöglich ist. Möglicherweise ist auch in der Lösung, da nur ein Teil zur Kristallisation zu bringen war, noch ein trimeres Peroxyd in unkristallisierter Mischung mit Dimeren vorhanden.

Anlage 2.

Abschrift.

I.G.Ludwigshafen/Rhein.
Technische Abteilung

An

Herrn Dr. Rudolf R o t h , Analyt.Labor, Op 471.

TA/HV Op. 39.

26.1.1942. St.

Betreff: Die Explosivstoff-Eigenschaften von
n-Dipropylketonperoxyd.

Das zur Untersuchung übergebene Produkt ist nicht reibungs-
empfindlich.

Die Verpuffungstemperatur beträgt ca. 215°C.

Die Schlagempfindlichkeit, gemessen mit dem 2 kg-Fallhammer,
ist größer als 80 cm. Bei dieser Fallhöhe und darüber trat auch bei
Zumischung von Glaspulver keine Explosion ein.

Die Bleiblockausbauchung ist etwa 150 ccm netto. Wegen der
geringen Substanzmenge konnte nur eine Bestimmung gemacht werden.
Bei der Zersetzung des Produkts im Bleiblock und teilweise auch bei
der Fallhammerprobe trat deutlicher Geruch nach Buttersäure auf.
Zum Vergleich sei angeführt, daß die Ausbauchung unter gleichen Be-
dingungen für Ammonsalpeter etwa 150 ccm und für Knallquecksilber et-
wa 125 ccm beträgt.

Im offenen Tiegel erhitzt, schmilzt das n-Dipropylketonperoxyd
zunächst und verpufft dann bei weiterem Erhitzen ohne merkliche Wir-
kung.

Ein abschließendes Urteil, insbesondere über die Brisanz der
Detonation des Peroxyds im abgeschlossenen Volumen, könnte erst nach
Ausführung weiterer Versuche abgegeben werden. Es kann jedoch gesagt
werden, daß das angelieferte Produkt vollkommen handhabungssicher ist.

gez. Stadler.

Anlage 3.

Untersuchung der Verbrennungseigenschaften
von Dipropylketonperoxyd.

Das uns zugegangene RCH-Dieselöl mit Di-propylketonperoxyd wurde mit R-CH-Dieselöl noch etwas weiter verdünnt, bis es die gleiche Cetanzahl von CaZ 185 wie der bisher hauptsächlich verwendete Zündkraftstoff R 300 besaß. Die Mischung bestand damit aus:

18,5 Vol% Di-propyl-keton-peroxyd + 81,5 Vol% RCH-Dieselöl
R 300

Heizwert	H _u = 9700 kcal.
"	" = 6900 "

Damit konnten nunmehr beide Zündkraftstoffe bei gleicher Verdichtung = 7,1 und gleichem Zündverzug auf ihre Zünd- und Verbrennungsgeschwindigkeiten, gekennzeichnet durch die Steilheit des Druckanstieges und die Höhe des Spitzendrucks untersucht werden. Der Einfluß der verschiedenen Heizwerte der beiden Zündkraftstoffe wurde durch verschieden große Einspritzmengen ausgeglichen, sodaß also jeweils der gleiche Energiegehalt in den Motor eingespritzt wurde. Die Versuche wurden am I.G.-Prüfdiesel durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in ^{beiliegender} ~~nachstehender~~ Abbildung wieder gegeben. Das RCH-Dieselöl mit 18,5 Vol% Dipropylketonperoxyd hat den etwas flacheren Druckanstieg und den kleineren Spitzendruck gegenüber Zündkraftstoff R 300. Dies bedeutet, daß die Zündgeschwindigkeit und der Verbrennungsablauf etwas langsamer sind wie mit Zündkraftstoff R 300. Auf der gleichen Abb. sind von früheren Versuchen (siehe Bericht Nr.467) die Druckanstieg und Spitzendruckwerte von R 200, R 300 und R 110 (R 110 = RCH-Dieselöl + 10 Vol% Butanonperoxyd von Dr. Andrussow) wieder gegeben. Für R 110 wurden damals steilerer Druckanstieg und höherer Spitzendruck als für R 300 und R 200, die beide gleich waren, gemessen. RCH-Dieselöl mit Dipropylketonperoxyd ist hingegen träger in der Verbrennung.

Es ist jedoch erwünscht, daß der Zündkraftstoff bei seiner Entzündung möglichst rasch verbrennt und auf kleinem Raum eine hohe Flammentemperatur entwickelt, um der Wirkung der Zündkerze, die er ersetzt, gleichzukommen. Diketonperoxyd scheint hierfür weniger geeignet zu sein wie R 200, R 300 und Butanonperoxyd.

gez. Köhler.

Anlage:
I Abbildung.

Techn. Prüfstand
Optikon

Relativ

Druckanstieg und Spitzendruck der geprüften Stoffe

Kraftstoff	CaZ	Druckanstieg auf °KW			Spitzendruck atü					
		0	1	2	0	5	10	15	20	25
R 300		—————			—————					
R 200		—————			—————					
R 110		—————			—————					
R 300		—————			—————					
Dipropylketender- oxyd 18% ₁₀₀ C ₁₂ H ₂₆		—————			—————					

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Zum Schreiben an Herrn
Dr. Müller-Cunradi v. 16.3.42

TP-S 2031

Oppau, den 12. Februar 43/Ka.

Herrn
Direktor Dr. Müller-Cunradi,
Oppau.

Betr.: Graphitoxyd. *(als Zufolg zu Brief)*

Die Bezeichnung "Graphitoxyd" wurde von Ulrich Hofmann an der Stelle der bekannteren "Graphitsäure" eingeführt. Zur Herstellung des Graphitoxyps wird Graphit mit $KClO_3$ in einem Gemisch von konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 oder mit $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$ in konzentrierter Schwefelsäure oxydiert. Es ergeben sich Produkte, die ein C:O-Verhältnis von 2,5-3,5 aufweisen. Hofmann nimmt an, daß Sauerstoff sich an die durch die Oxydation freigelegten 4. Valenzen des C anlagert. Er schlägt eine äthylenoxydähnliche Grundstruktur vor:



Der echte saure Charakter des Graphitoxyps ließe sich so erklären, daß am Rand und in Löchern der Graphitoxypsichten oxydativ gebildete COOH-Gruppen sitzen.

Graphitoxyd zerfällt bei schnellem Erhitzen unter Verpuffen und steter Wärmeentwicklung in CO, CO_2 und sauerstoffhaltige kohlenstoffähnliche Verbindungen. Bei langsamem Erhitzen wird O_2 als CO, CO_2 abgespalten unter Übergang des Graphitoxyps in Graphit.

Technisch wichtig erscheint das Verhalten des Graphitoxyps gegen Flüssigkeiten:

	polare Flüssigkeiten	unpolare Flüssigkeiten
Graphit	hydrophob	hydrophil
Graphitoxyd	hydrophil	hydrophob

In Wasser oder anderen polaren Flüssigkeiten zeigt Graphitoxyd eindimensionale Quellung. Es tritt eine Aufteilung der Graphitoxyd-kristalle in einzelne Schichtebenen, die nur durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden, ein. Die so entstehenden Schichtebenen von Graphitoxyd lassen sich so zwanglos als zweidimensionale Riesenzellen deuten.

Suspensionen von Graphitoxyd in Wasser zeigen, vor allem in Gegenwart von etwas Alkali, erhöhte Viskosität und setzen sich auch bei wochenlangem Stehen nicht ab.

Hofmann

Literatur: U. Hofmann u. Mitarbeiter, Lieb. Ann. 510, 1 (1934); Z. anorg. u. allg. Chemie 234, 311 (1937); B. 72, 754 (1939).
Thiele, Kolloidzeitschrift 80, 1 (1937).

Ø H. Dipl. Ing. Penzig.

I. G. Ludwigshafen

Besuchs-Bericht

den 4. Februar 1943.L.

Ort der Besprechung Berlin

G e h e i m!

Anwesend waren

Von der Firma Oberkommando der Marine: Herr Baurat R a u

Von der I. G. Herr Obering. Penzig

Betreff Graphit-Oxyd.

Unter der etwas irreführenden Bezeichnung „Graphit-Oxyd“ wird eine Anlagerung von Sauerstoff an feinverteiltem Kohlenstoff verstanden. Das Verhältnis Kohlenstoff zu Sauerstoff entspricht etwa der Formel C_2O .

Gemeinsam mit der Luftwaffe (LG 1, Dr. Hertel) befaßt sich die Marine mit der Herstellung dieses Stoffes. Er wurde vorgeschlagen von einem Herrn Freytag, der auch kleinere Mengen bereits herstellte. Freytag ist Elektrotechniker, Spezialist für Bestrahlungsgeräte. Er soll auch ein wirksames Krebs-Heilmittel erfunden haben. Er wird als außerordentlich vielseitig und sehr bescheiden geschildert.

Die Herstellung des Graphit-Oxyds ist der Firma Schering übertragen worden. An der Entwicklung ist weiterhin Prof. Massura in Breslau beteiligt.

Graphit-Oxyd soll als Zusatzmittel zu Dieselöl verwendet werden. Es hat die Wirkung, den Zündverzug zu vermindern, ein Sauerstoffträger zu sein und restlos zu verbrennen. Der pulverförmige Stoff soll auch bis zu 20% in Heizölen aufgenommen werden können und man hofft, eine Verkürzung der Flammen und damit eine Verkleinerung der Kessel zu erzielen. Ähnliche Vorteile ergaben sich bei den TL-Triebwerken der Luftwaffe. Eine Probe des Graphit-Oxyds ist noch nicht erhältlich. Baurat Rau will uns davon unterrichten, sobald es verfügbar ist.

✓ Herr Dir. Dr. Müller-Cunradi
Ø Herr Dr. Wietzel

Angew.

Firma IG. Farben A.G., Oppau, Herrn Speyerer

Geheime Kommandosache

Der Reichsminister der Luftfahrt
und Oberbefehlshaber der Luftwaffe

Berlin, den 19. November 1941

LC 3 II D
LC 3 Nr. 1330/43 g. Kdod.

18 Ausfertigungen

10 Ausfertigung.

Wiedervorlage	
Zu den Akten	<i>SW/ln</i>

N i e d e r s c h r i f t

über die Besprechung im R.L.M. am 29.10.1941.

A n w e s e n d

die Herren:

Jellinghaus	}	LC 3
Dr. Schlupp Mann		
Haspel	}	LC 2
Bohrmann		
Briskens		LC 1
Christensen	}	LC 5
Vetterlein		
Heike		
Klein	}	E' Stelle Rechlin
Keller		
Putz		
Beyer	}	GL 5
Reyher		
Russwurm	}	Schraubenkolben-Ges.
Dr. Lieb		
Herold		Dornier-Werke
Speyerer		IG Farben, Oppau
Diekmann		IG Farben, Berlin
Urban		Henschel-Flugzeugwerke
Pauling		Daimler-Benz
Prof. Lutz		Luftfahrtforschungsanstalt
Brecht		Forschungsinstitut für Kraft- fahrwesen und Fahrzeugmotoren

Betr.: GM 1 Anlagen

I. GM 1 Hochdruckanlage 109 F.

1.) Unzulängliche Förderung infolge Abkühlung des Behälterinhaltes.

Die Erprobung der Anlage 109 F in Rechlin hat nach Angaben des Herrn Klein (E 3) ergeben, daß die GM 1 Förderung zum Motor infolge Abkühlung der Flügelbehälter mit der Flugzeit schnell zunimmt. Hinzu kommt noch die bei niedriger Außentemperatur auftretende Abkühlung der Behälter abgestellter betankter Flugzeuge. Nur bei im Anschluß an Start und Steigflug auf Höhe eingeschalteter GM 1-Förderung ist eine befriedigende Leistungsausbeute von etwa 5 Min. erzielbar. Schon nach 20 Min. Flugdauer ist jedoch die Abkühlung der Behälter soweit fortgeschritten, daß nur eine unbefriedigende Leistungsausbeute von 1 bis 2 Min. Dauer erreichbar ist. Ein nennenswerter Vorteil der Lutzflasche (Rüstsatz G 5) gegenüber den Ringbehältern (Rüstsatz G 6) trat wegen des ungünstigeren Formverhältnisses der Lutzflaschen nicht in Erscheinung. Die Ursache für die nicht vorhergesehene Abkühlung der Behälter im Flügel, ist in der lebhaften Belüftung des Behälterraumes im Flügel zuzufinden. Während die Lufttemperatur im Ring-Behälter der 109 E-Anlage mit 40°C über Außentemperatur gemessen wurde, liegt die Temperatur im Flügel-Behälterraum der 109 F-Anlage nur 10°C über der Außentemperatur im Zusammenwirken mit der starken Luftbewegung im Flügelinnern, entsteht eine spezifische Abkühlung des Behälterinhaltes bei der 109 F von $1,1^{\circ}\text{C}/\text{t.h}$ gegenüber einer spezifischen Abkühlung von $0,3^{\circ}\text{C}/\text{t.h}$ bei der 109 E-Anlage. Zur Behebung der auftretenden Behälterabkühlung wurden folgende Maßnahmen beschlossen:

- a) Die normalen Behälter und Rüstsätze G 5 und G 6 der Anlage 109 F erhalten eine Isolation mit Iporka unter möglicher Ausnutzung des gesamtverfügbaren Luftraumes. Der Einbau der Isolation an den Rüstsätzen der Rechliner Versuchsmaschinen und an weiteren Rüstsätzen erfolgt bei der Firma Mako bei Erfurt ab 3.11.1941.
- b) Ferner werden Ringbehälter mit Lutz-Inneneinrichtung bei der Schraubenkolben-Gesellschaft entwickelt.
- c) Sollten die Maßnahmen unter Pos. a) zu keinem ausreichenden Erfolg führen, so sollen Rüstsätze mit zwei Lutzflaschen bzw. vier kleineren Lutzflaschen und entsprechend erweiterter Isolation untersucht werden. Eine Anordnung mit drei Flaschen wäre nur möglich, wenn die Mittelrippe des Behälterraumes in Fortfall kommen könnte. Zwecks beschleunigter Durchführung der Flugprobung durch die E-Stelle Rechlin ist als Erprobungsplatz ein Flugplatz in Mittelitalien in Aussicht genommen.

2.) Betätigung des
elektromotorischen

Anstelle
Drehw.
Presch.
109 F
110 F
111 F

3.)

2.) Betätigung der GM 1-Förderung durch ferngesteuertes elektromagnetisches Ventil.

Anstelle des handbetätigten Steuerungsventils mit $2 \times 360^\circ$ Drehwinkel, wird für die Anlage 109 G das ferngesteuerte Preschona Ventil Serienmuster eingebaut. Die Nachrüstung des 109 F Einbausatzes mit diesem Ventil erfolgt voraussichtlich ab November mit je 40 Stück monatlich. Der Mustereinbau erfolgt am 29. Oktober bei Messerschmitt in Regensburg; der Betätigungsknopf wird am Gashebel vorgesehen.

3.) Hochdruck GM 1-Anlage für FW 190.

Bei dem Mustereinbau der GM 1-Anlage für FW 190 sollen alle Erprobungserfahrungen von der 109 Anlage berücksichtigt werden. Die Behälteranlage soll durch Isolation oder Beheizung mit Motor-Kühlluft vor Abkühlung geschützt werden. Das fernbetätigte Steuer Ventil von Preschona wird vorgesehen. Motorseitig ist die Frage der besseren Zylinder-Kühlung noch ungeklärt. Nach Angaben von BMW soll bei unveränderter Kühlung durch GM 1 Zusatz eine Erhöhung der Zylindertemperatur um 20 bis 30°C eintreten.

II. Anlagen mit GM 1 Niederdruck - unterkühlt.

Wegen seiner grundsätzlichen Vorteile gegenüber den Hochdruckanlagen hinsichtlich Einheitsgewicht (50% Gewichtsersparnis) und Beschussicherheit wurde von allen beteiligten Stellen die Notwendigkeit einer beschleunigten Entwicklung der Niederdruck-Anlagen neben der Fertigentwicklung der Hochdruckanlagen herausgestellt.

Im einzelnen läuft für die Teile der Gesamtanlage die Entwicklung wie folgt:

1.) Behälter (LC 5).

Die Isolation-Versuche für die zur Zeit vor der Fertigstellung bestehenden Versuchsbehälter werden demnächst in Gattow fortgeführt. Anschließend erfolgen die Beschuss-Versuche bei verschiedenen Drücken von 1 bis 8 atü.

2.) Förderung.

Da die Entwicklung einer geeigneten Förderpumpe eine längere Entwicklungszeit beanspruchen wird und die Förderung durch innere elektrische Beheizung des Behälterinhalts wegen ihrer großen Anlaufzeit nicht geeignet erscheint, wird von allen beteiligten Stellen eine Förderung mit Pressgas als der zunächst gangbare Weg angesehen. Das Fördersystem mit Pressluft umfaßt eine Preßluftflasche oder einen Luftkompressor, welcher über einen Windkessel von etwa 5 bis 8 atü und ein Druckminder Ventil mit 3 bis 5 atü auf die GM 1 Behälteranlage geschaltet wird. Als Luftkompressor ist ein Kolben-Stern-Kompressor der Askania-Eholot Anlage von 630 W Antriebsleistung in Erprobung der bei 0,5 atü Ansaugdruck noch eine Förderung bis zu 180 gr/GM 1/Sec. ergibt. Die Aufladung eines 6D 1 Windkessels von 5 atü nimmt hierbei nach

des Behälter-

nach Angaben
Förderung zum
der Flugzeit
ger Außen-
gestellter
und Steig-
ine be-
lbar. be-
s der
edi-
bar
z
en
t
Ab-

Versuchsergebnissen von Rechlin eine Zeitdauer von 8 Min. in Anspruch, während bei der Hochdruckanlage die Einspritzung des Stoffes in die Ladeleitung sofort nach Betätigung des Steuerventils erfolgt ist bei der Niederdruckanlage mit einer wäichen, verzögerten Wirkung zu rechnen. Diese Verzögerung ist von der Temperatur der Leitung sowie deren Querschnitt und Länge abhängig; für die vorgesehenen Leitungsquerschnitte bei 8 mtr. Länge ist auf Grund Rechliner Versuche bei einer Förderung von 5 Atmosphären Luftdruck mit einer Verzögerung von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ min. bis zur maximalen Wirkung zu rechnen.

3.) Motorisches Verhalten mit Hochdruck GM 1-Anlage.

- a) Nach Angaben von DB ist bis zu 13 km Höhe am 601 Q mit Hochdruck GM 1 Zusatz (Ausbeute 3,0 PS/l Sec.) weder eine Anreicherung noch eine Zündverstellung noch eine Kerzenänderung erforderlich, soweit die Zugabe von 100 Gr/Sec. nicht überschritten wird. Für die Kerzen ist hierbei eine Gesamtbetriebszeit mit GM 1 von vier Stunden zulässig. Daimler Benz wird beauftragt, eine eingehende Vermessung der Kurve der Kühlflüssigkeitswärme der Motorenmuster in Abhängigkeit von der Flughöhe ohne GM 1-Zugabe und mit GM 1 Zugabe bei vorgeschriebenem Kühlflüssigkeits-Temperaturverlauf durchzuführen.

Nach Messung der FKFS wurde am Muster 601 F bei $= 70 - 75^{\circ} \text{C}$ in 10 km Höhe 690 PS ohne GM 1 erzielt und hierbei eine Flüssigkeitswärme von 145 000 kcal/h abgeführt. Mit 100/Sec. GM 1 waren es rund 1 000 PS - 197 000 kcal/h. Die mittlere Temperatur des Verbrennungsraumes betrug hierbei ohne GM 1 375°C , mit GM 1 540°C . Die Auspufftemperatur lag bei GM 1 Betrieb um 60°C höher, bei gleicher Leistung und reinem Aufladebetrieb nur 10°C höher.

b) Niederdruck GM 1 Anlage (unterkühlter Stoff)

Bei Betrieb mit unterkühltem Stoff wurde von FKFS eine Ausbeute von 3,2 bis 3,4 PS/gr. Sec. gemessen. Anreicherung des Gemisches wird hierbei notwendig sein; ob eine Zündpunktverstellung erforderlich wird, ist noch nicht erwiesen, die Versuche werden fortgesetzt.

4.) Prüfungs- bzw. Abnahmebedingungen für GM 1 Qualität.

Von DB wird darauf hingewiesen, daß mitunter die normal erzielte Leistungsausbeute um 20 bis 30% unterschritten wird. Die IG Farbenindustrie wird beauftragt, die Abnahmebedingungen zu überprüfen und bei Neubetankung der Tankbehälter nur vollwertiges GM 1 zum Versand zu bringen.

Alle Bestellungen von GM 1 sollen über das Amt (GL 5 III, Herrn Reyher) laufen.

5.) Weiteres Arbeitsprogramm.

Die Schraubenkolben-Gesellschaft übernimmt die Aufstellung eines Arbeitsprogrammes, auf Grund dessen die Arbeiten von LC 3 auf die einzelnen beteiligten Entwicklungsstellen verteilt werden sollen, um Doppelarbeit und jeden Zeitverlust zu vermeiden.

Als nächster Besprechungstermin ist vorerst der 20.11.1941 in Aussicht genommen.

V e r t e i l e r :

1. Ausfertigung Generaling.
2. Ausfertigung LC 1
3. Ausfertigung LC 2
4. Ausfertigung LC 3
5. Ausfertigung LC 5
6. Ausfertigung E' Stelle Rechlin
7. Ausfertigung Schraubenkolben-Ges.
8. Ausfertigung Forschungsinstitut f. Kraftfahrwesen
9. Ausfertigung Dornier-Werke
10. Ausfertigung IG Farbenindustrie, Oppau
11. Ausfertigung IG Farbenindustrie, Berlin
12. Ausfertigung Henschel Flugzeugwerke
13. Ausfertigung Luftfahrtforschungsanstalt
14. Ausfertigung Daimler-Benz A.G., Stuttgart
15. Ausfertigung BMW, München
16. Ausfertigung Jumo, Dessau
17. Ausfertigung GL 5
18. Ausfertigung LC 3 II D

Im Auftrag

[Handwritten signature]

Dauer von 8 Min.
nach Befähigung
Anlage mit
diese Ver-
dieren
teil-
Dornier

Geheim!

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

Exemplar Nr. 11

Herrn Dr. Glaser z. H. H.
" Dr. Schütz z. H. H.
" Dr. Samich zum Weiblich
für Ihre Gruppe!

PROTOKOLL

der

Besprechung über Gasverarbeitung
in Ludwigshafen am 16./17. März 1942

Herrn Dr. Bertram
" Dr. Linke
" Dr. Vogel
Zurück an
Dr. Blümel

Themen:

Butan-Dehydrierung
Butylen-Konzentrierung
Isomerisierung
Alkylierung
Polymerbenzin

ABTEILUNG MINERALÖL

Berlin, August 1942

Bitte zurück an
Vorzimmer:
Dr. Wietzel

Anwesenheitsliste

Leuna

Oppau

Hochdruckversuche

Abt. Mineralöl

Herold
Käding
Kaufmann
Nowotny
Pohl
Weidmann

Blümel
Conrad
Drexler(16.3.)
Häuber
Hegelmann
Hummel
Jannak
Klein
Kreyer(17.3.)
Kuhn
Schulz
Schütze
Wietzel
Winkler

Bähr
Corr
Donath(16.3.)
Free
v.Füner
Nonnenmacher(16.3.)
Peters

Ringer
Schellmann

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vornotiz zum Protokoll	1
Dehydrierung von i-Butan (Leuna) Stand der technischen Anlage	" 3
Dehydrierung von n-Butan (Leuna) Stand der Laboratoriumsversuche Stand der halbtechnischen Versuche Zusammensetzung des Dehydrierbutylens	" 3
Dehydrierung von n-Butan (Oppau)	" 5
Dehydrierung von n-Butan unter Gasumwälzung (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 7
Herstellung von Dehydrierkontakt (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 8
Dehydrierung von n-Butan nach dem Chlorierungsverfahren (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 8
Butylenkonzentrierung durch AgNO_3 -Wäsche (Leuna)	" 9
Isomerisierung von n-Butan (Leuna)	" 10
Alkylierung von Isobutan + Butylen (Leuna)	" 10
Alkylierung (Oppau)	" 11
Isobutan + Butylen	" 12
Isobutan + Butylenpolymerisat	" 13
Isobutan + Diisobutylene	" 13
Isobutan + Propylenpolymerisat	" 14
Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol	" 14
Isobutan + Butylen in Anwesenheit von n-Butan	" 15
Alkylierung von Isobutan + Propylen mit Borfluorid-Flußsäure-Katalysator (Oppau)	" 16
Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 17
Alkylierung von Benzol (Hochdruckversuche Ludwigshafen)	" 18
Polymerbenzin (Oppau)	" 18

Vornotiz zum Protokoll

10. April 1942

Vorgängig zu dem Protokoll über die letzte Besprechung sind im folgenden diejenigen Punkte der Aussprache zusammengestellt, die möglichst bald erledigt werden sollen.

1. Herr Dr. Strätz, der bei der Besprechung nicht anwesend war, wird gebeten, die bei der iC_4 -Dehydrierung im technischen Betrieb erhaltenen Ausbeutezahlen soweit möglich bei verschiedenen Belastungen und Temperaturen mitzuteilen unter gleichzeitiger Angabe der Verweilzeit des Kontakts im Dehydrierofen.
2. Der Oppauer Schleuderkontakt 967K ist in Leuna noch nicht ausgeprüft worden, da die bisher übersandte Menge hierfür nicht ausreichte, Oppau wird daher noch 150 ltr. dieses Kontakts an Leuna nachliefern. Außerdem hat Oppau die Übersendung von 250 ltr. des auf trockenem Wege hergestellten Linsenkontaktes T 9 zur Ausprüfung im Leunaer Betrieb zugesagt. Die Tränkung des Kontakts soll in Leuna erfolgen.
3. Es wurde abgesprochen, daß Leuna $\frac{1}{2}$ ltr. Kontakt 3675 an Oppau zur Nachprüfung schickt.

Es wäre erwünscht, möglichst bald den neuen Kontakt 5530 technisch zu erproben und, falls er sich bewähren sollte, schon jetzt für die iC_4 -Dehydrierung einzusetzen. In der Besprechung bestand Unklarheit darüber, ob der Kontakt 5530 in Leuna technisch in ausreichender Menge hergestellt werden kann. Nach Mitteilung von Herrn Dr. Giesen scheint dies möglich zu sein, und Leuna hat bereits erwogen, den Kontakt technisch zu erproben, jedoch muß zunächst abgewartet werden, bis die Kontaktfabrik einen genügenden Vorrat an altem Dehydrierkontakt hergestellt hat, bevor die Herstellung der erforderlichen Menge des neuen Kontakts aufgenommen werden kann. Die Ausprüfung des neuen Kontakts soll dann in einem besonderen Aggregat erfolgen, und zwar zunächst mit iC_4 allein.

Weiterhin wird dann zu klären sein, ob der Kontakt gleichzeitig neben iC_4 bestimmte Mengen nC_4 mithydrieren kann. Voraussetzung hierfür wäre, daß die iC_4 -Dehydrierung bei einer so tiefen Temperatur durchgeführt werden kann, daß bei der gleichzeitigen Dehydrierung von nC_4 keine allzu großen Verluste auftreten, und ferner, daß das dann anfallende Gemisch von Isobutyl- und Normalbutylen mit ausreichendem Umsatz in der bestehenden Polymerisationsapparatur verarbeitet werden kann.

Diese Frage wäre vordringlich von dem Sachbearbeiter in Oppau, Herrn Dr. Schütze, zu klären. Es wurde abgesprochen, daß Herr Dr. Schütze umgehend Versuche aufnimmt, um festzustellen, welcher maximale Prozentsatz an Normalbutylen in der Polymerisationsapparatur mitverarbeitet werden kann unter gleichzeitiger Beachtung der Oktanzahl des hierbei erhaltenen Mischoktans. Das Restgas aus der Polymerisation dürfte bei diesen Versuchen allenfalls noch einen Gehalt von 1-2% Olefin aufweisen.

4. Auf Anregung von Herrn Dr. Herold werden Oppau und Leuna gemeinsam eine Prüfungsmethode für kleine Kontaktmengen ausarbeiten.
5. Das Kontaktdehydrierungsverfahren und das Verfahren zur Dehydrierung von Butan durch Chlorierung nach Dr. B ä h r sollen kalkulatorisch durch die AWP miteinander verglichen werden. Herr Dr. Bähr und Sachbearbeiter der AWP werden sich möglichst bald wegen der für die Kalkulation erforderlichen technischen Unterlagen miteinander in Verbindung setzen.
6. Hinsichtlich der motorischen Beurteilung des AT 244 bestehen noch Unklarheiten. Es liegen die Ergebnisse von Versuchen im Leunaer Überlademotor, jedoch keine endgültige Beurteilung von niedrig abgeschnittenen AT 244-Produkten durch die DVL vor. Leuna wird daher entsprechende Proben an die DVL senden.

Dehydri

Stand o

Apparat
daß die
gehalte
getrete
Kontakt
in let
zeiten
Angest
in Sch
schäde
Sicrom
als be

Die Of
i-Buta
arbeit
18-20%
des Ko
hierfü
im Of
615-63

Die Ve
2-3 St
des Ko
kataly
nicht

Dehydr

Für di
entwic
unpept
mit Sa
Kneten
Kontak
währen
von Ko

Dehydrierung von i-Butan (Leuna)

D.I. Weidmann

Stand der technischen Anlage

Apparativ ist die Anlage heute so weit durchentwickelt, daß die erforderliche Anzahl von Öfen betriebsbereit gehalten werden kann. Die beim Einfahren der Anlage aufgetretenen Störungen (Rohrreißer, Schweißnahtbrüche, Kontaktbrücken im Rohr und Fremdkörper im Kontakt) sind in letzter Zeit nicht mehr aufgetreten. Es sind Betriebszeiten von 60 Tagen ohne Störungen erreicht worden. Angestrebt wird eine Betriebszeit von etwa 100 Tagen. Die in Scholven mit FF 30-Werkstoff beobachteten Werkstoffschäden sind in Leuna durch die Wahl des Werkstoffes Sicromal 8 nicht vorgekommen. Die Schleusen können heute als betriebssicher angesehen werden.

Die Öfen (4 Öfen im Betrieb) werden mit je $1500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ i-Butan bei Kontaktbelastung 1:1000 beschickt. Das verarbeitete Butan enthält 85-88% Isobutan. Der Umsatz beträgt 18-20% bei einer Ausbeute von 80%. Leichtes Hängenbleiben des Kontaktes tritt zwar noch vereinzelt auf, die Gründe hierfür werden z.Zt. noch untersucht. Das Wälzgas tritt im Ofenkopf mit $780-800^\circ$ ein und am Rohrbündelende mit $615-630^\circ$ aus.

Die Verweilzeit des Kontaktes 5063 im Dehydrierofen beträgt 2-3 Stunden, seine Lebensdauer 500-600 Stunden. Der Abrieb des Kontaktes erfolgt schneller als das Abklingen seiner katalytischen Wirksamkeit. Spez.Verbrauchszahlen liegen noch nicht vor.

Dehydrierung von n-Butan (Leuna)

Dr. Nowotny

Für die n-Butan-Dehydrierung wurden in Leuna 2 Kontakte entwickelt, und zwar Kontakt 5530 auf Basis Aluminattonerde unpeptisiert und Kontakt 3675 auf Basis Aluminattonerde mit Salpetersäure peptisiert. Beide Kontakte werden im Knetter hergestellt und enthalten 10% Cr_2O_3 und 2% K_2O . Kontakt 5530 ist schon jetzt großtechnisch herstellbar, während die Arbeiten für die großtechnische Herstellung von Kontakt 3675 noch im Gange sind.

Stand der Laboratoriumsversuche

In dem Laborversuchsofen mit 14 mm \varnothing und 25 cm³ Kontaktvolumen wurden bei einer Belastung von 1:1000 während einer Laufzeit von 400 Dehydrierstunden mit den beiden Kontakten folgende Ergebnisse erhalten:

Kontakt %	Umsatz %	Ausbeute %	C-Abscheidung % bzg. auf umgesetztes n-Butan
5530	30	88-90	1-1,2
3675	33	92-94	1

Die Anfangstemperatur bei beiden Kontakten betrug 520°C, bei Kontakt 5530 mußte die Temperatur bereits nach 30 bis 60 Dehydrierstunden auf über 560°C gesteigert werden, um den Umsatz auf 30% zu halten, während bei Kontakt 3675 eine Temperatursteigerung auf über 560°C erst nach 300 Stunden notwendig wurde, wodurch die Ausbeute sehr günstig beeinflußt wird.

Stand der halbtechnischen Versuche

Im halbtechnischen Versuchsofen (60 mm Rohr, gasbeheizt) wurden mit Kontakt 5530 bei Belastung 1:650/700 ein Umsatz von 25-27% und eine Ausbeute von 81-82% erreicht. Der Abrieb war sehr gering und betrug nur 0,2% pro Schleusung. Der Kontakt hat etwa 300 Stunden Lebensdauer und lieferte pro kg 160-170 kg Butylen.

Im technischen Betrieb wird für Kontakt 5530 mit 25% Umsatz und 80% Ausbeute bei Belastung 1:650 gerechnet, für Kontakt 3675 mit 25% Umsatz und 85-88% Ausbeute bei Belastung 1:800.

Zusammensetzung des Dehydrier-Butylens

Zur Bestimmung des α - und β -Butylengehaltes des bei der Dehydrierung erhaltenen Butylens wurde aus dem Dehydrier- gas nach Abtreiben der niedrigsiedenden Anteile das Butylen mit AgNO₃ ausgewaschen. Die Siedeanalyse des nunmehr reinen Butylens ergab in einer Tieftemperaturkolonne nach Koch und Hilberath 43% α - und 57% β -Butylen. Diese Zusammensetzung des Dehydrier-Butylens erwies sich unabhängig von der Dehydriertemperatur. Diese Werte stimmen mit den aus den theoretischen Gleichgewichten errechneten ungefähr überein.

Dehydrierung v

Gemäß Beschluß vom 29./30.2.4. beibehaltungsversuch Kugelform-Mas Chrom-Tonerde- formen, wogegen wegen der seit herstellen lie als Peptisatio bare Tonerde- Verformungsma suchen hervorg und Alkali ver nung K 445.

Von Dr. Drexl stellung nach ten zu einem weitere 150 L

Kugeln aus Op hergestellt w gut, zerspran Versuche, die in angenähert verschiedener Kontakt (T 9)

hergestellt w gut schleusen nach Leuna ge

Nach Mitteilu von einer Trä Chrom-Tonerde

Eine vergleic ratorium zur dingungen

Rob
Kon
Bel
Tem
Fab

Dehydrierung von n-Butan (Oppau)

Dr. Conrad

Gemäß Beschluß der Kohlenwasserstoffbesprechung in Leuna vom 29./30.2.41 (vergl. Protokoll S. 9 unten) wurden Verarbeitungsversuche mit Oppauer Aktiv-Tonerde auf Leunaer Kugelform-Maschinen ("Frankoma") vorgenommen. Oppauer Chrom-Tonerde-Paste ließ sich ohne Schwierigkeiten verformen, wogegen aus reiner Tonerde-Paste sich zunächst wegen der seifigen Beschaffenheit der Paste keine Kugeln herstellen ließen. Unter Verwendung von Aluminiumnitrat als Peptisationsmittel gelang es schließlich, eine brauchbare Tonerde-Paste herzustellen, die sich auf den Leunaer Verformungsmaschinen verarbeiten ließ. Der aus diesen Versuchen hervorgegangene, auf dem Tränkungswege mit Chrom und Alkali versehene Kontakt trägt die Oppauer Bezeichnung K 445.

Von Dr. Drexler wieder aufgenommene Versuche zur Kugelherstellung nach dem Stöwenerschen Schleuderrohrverfahren führten zu einem brauchbaren Kugelkontakt (967 K), von dem noch weitere 150 Liter nach Leuna geschickt werden sollen.

Kugeln aus Oppauer Aktiv-Tonerde, die in einer Märbelfabrik hergestellt wurden, waren zwar hart und katalytisch sehr gut, zersprangen aber sämtlich nach 2-3 Fahrperioden.

Versuche, die nicht peptisierte Tonerde auf Kilian-Pressen in angenäherte Kugelform zu pressen, führten nach Überwindung verschiedener Schwierigkeiten zu einem recht brauchbaren Kontakt (T 9), von dem augenblicklich eine größere Charge hergestellt wird. Dieser Kontakt ließ sich im Kleinversuch gut schleusen. Absprachegemäß sollen 250 ltr. des Kontaktes nach Leuna gesandt und im Betrieb ausgeprüft werden.

Nach Mitteilung von Dr. Langheinrich wird Leuna neuerdings von einer Tränkung der Tonerde abgehen und wie Oppau die Chrom-Tonerde-Paste verarbeiten.

Eine vergleichende Prüfung verschiedener Kontakte im Laboratorium zur Dehydrierung von n-Butan unter folgenden Bedingungen

Rohrdurchmesser mm	30
Kontaktschicht mm	70
Belastung	1:1000
Temperatur	510° auf 580°C ansteigend
Fahrperiode	5 Std.

ergab über 4 Fahrperioden folgende Mittelwerte:

Kontakt	Festigkeit +) kg	Schüttgew. gr/l	%C ₄ H ₈ im Abgas	Umsatz Vol. % C ₄ H ₈ bzw. auf Einsatz C ₄ H ₁₀	% C auf Kontakt bzw. auf erhaltenes C ₄ H ₈
Leuna 5063	29	798	14,1	17,5	1,5
Leuna 5530/ S 18	25	948	17,3	22,5	1,8
K 445	21	690	18,5	25	1,9
T 9	30 ⁺⁺)	848	18,7	25	1,3

Unter nicht ganz vergleichbaren Bedingungen wurden in Leuna (Dr. Nowotny) mit Kontakt 3675 bei Belastung 1:1000, einer Fahrperiode von 4 Std. und nach 25 Regenerationen des Kontaktes folgende Werte gefunden:

Leuna 3675	20		20,5-22	28,5	1,0
---------------	----	--	---------	------	-----

Oppau und Leuna haben übereinstimmend festgestellt, daß bei Erhöhung der Chrommenge im Kontakt die Kohlenstoffabscheidung auf dem Kontakt zunimmt.

+) Druckfestigkeit ist kein Maßstab für Schleusfestigkeit.

++) auf flacher Seite gepreßt.

Dehydrie

Auf Vera
Dehydrie
technisc
reich er
und die
Zu den D
diglich
brachten
n-Butan
wurden (
Im folge
Kontakt

Die Arbe
wärme du
bracht w
Katalysa
gebaut w
umgewälz
dann wie
bett hat
von 60 m
ein Tone
8 mm ver
geliefere

Die erha
gestellt
gleicher
ohne Gas

Ofengrö
Ltr Buta
Ltr F

Tempera
Durchsa
Ltr K

Umsatz %
Selekti

Bei hal
Umsatz
erreicht
mit Sti
zugefüg

werte:

atz	% C auf
%	Kontakt
B	bzg. auf
auf	erhal-
atz	tenes
10	C ₄ H ₈

5 1,5

5 1,8

1,9

1,3

wurden in
elastung
ach 25 Rege-
unden:

1,0

estellt,
die
mmt.

Dehydrierung von n-Butan unter Gasumwälzung

Dr. Donath

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Pier sollten Versuche zur Dehydrierung von Butan auf anderen Wegen als den bisher technisch angewendeten durchgeführt werden. Als aussichtsreich erschienen die Dehydrierung mit staubförmigem Kontakt und die Dehydrierung mit festem Kontakt und Gasumwälzung. Zu den Dehydrierversuchen mit staubförmigem Kontakt sei lediglich bemerkt, daß bei Anwendung eines in Staubform gebrachten Kontaktes von Dr. Conrad bei Verarbeitung von n-Butan anfänglich vielversprechende Ergebnisse erhalten wurden (40% Umsatz und eine Ausbeute von 88% Butylen). Im folgenden wird jedoch nur über die Versuche mit festem Kontakt berichtet werden.

Die Arbeitsweise beruht darauf, daß die negative Reaktionswärme durch Heißumwälzung der Reaktionsteilnehmer aufgebracht wird. Die Versuche wurden in einem Ofen mit 1 Liter Katalysator durchgeführt, in den ein Kreiselgebläse eingebaut war. Dieses Gebläse förderte etwa 10 m³/Std. Die umgewälzten Gase wurden an der Außenwand aufgeheizt und dann wieder durch die Kontaktschicht geführt. Das Kontaktbett hatte einen Durchmesser von 150 mm und eine Länge von 60 mm, das Apparatur-Material war V₂A. Als Kontakt wurde ein Tonerde-Kaliumbichromat-Kontakt in der Körnung 4 auf 8 mm verwendet, der in seiner Aktivität dem von Dr. Conrad gelieferten entsprach.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei zum Vergleich Versuchsergebnisse, die mit dem gleichen Kontakt in einem 100 cm³ Ofen mit Außenbeheizung ohne Gasumwälzung erhalten wurden, angegeben sind.

	<u>Mit Gasumwälzung</u>	<u>Ohne Gasumwälzung</u>
Ofengröße cm ³	1000	100
Ltr Butan umgewälzt/ Ltr Frischbutan	40	0
Temperatur °C	530	535
Durchsatz Ltr n-Butan/ Ltr Kontakt/Std.	250	500
Umsatz %	35	35
Selektivität %	94	94

Bei halbem Durchsatz wurde also mit Gasumwälzung der gleiche Umsatz und die gleiche Selektivität wie ohne Gasumwälzung erreicht. Zur Regeneration des Kontaktes wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült und bei laufendem Umlaufgebläse Luft zugefügt. Die Abfuhr der Verbrennungswärme erfolgt ebenfalls

durch die Umwälzung. Die Gefahr einer Verzunderung von Vorheizer und Gebläse dürfte nicht bestehen, da die Sauerstoffzugabe unmittelbar vor dem Kontakt erfolgen kann, und die Regeneration beendet werden kann, wenn der Sauerstoff durchzubrechen beginnt (Schwarzkern-Regeneration).

Eine Durchrechnung der technischen Verhältnisse, insbesondere des Druckabfalls zeigt, daß mit den jetzt vorhandenen technischen Mitteln (z.B. Umwälzgebläse für Hydr. Vorheizer) die Reaktion in technischem Maßstabe bewältigt werden kann, ohne daß eine Neuentwicklung von Maschinen notwendig wäre.

Herstellung von Dehydrierkontakt

Dr. v. Fünser

Die Hochdruckversuche richten in Zusammenarbeit mit Leuna in Oppau 802 eine Anlage zur Herstellung von Kugelkontakt aus aktiver Tonerde ein. Die Fabrikation soll Mitte 1943 beginnen. Aus Sicherheitsgründen wird die Herstellung nach dem in Leuna ausgearbeiteten Verfahren ohne Abänderungen erfolgen. Die aktive Tonerde wird von Oppau (Dr. Drexler) bezogen. Anfängliche Schwierigkeiten, die in Leuna zu Beginn der Entwicklung bei der Verformung auftraten, sind jetzt vollständig überwunden.

Herr Dr. Wietzel stellte die Forderung auf, daß, falls es dem Ammonlabor gelingen sollte, die Kugelverformung der Tonerde nach einem einfacheren Verfahren durchzuführen (Verformen in Kiliapresse oder durch Schleudern im Rohr), die Herstellung des Kontaktes durch das Ammonlabor erfolgen soll. Zur Frage der nachträglichen Tränkung des bereits zu Kugeln verformten Kontaktes wurde von Herrn Dr. Drexler bemerkt, daß die zur Zeit in Oppau entwickelte mehr kreidige Tonerde sich gleichmäßiger tränken läßt als die früher ausschließlich hergestellte körnige Modifikation der Tonerde.

Dehydrierung von n-Butan nach dem Chlorierungsverfahren

Dr. Bähr

Seit 1937 wurde in Leuna das Chlordehydrierungsverfahren zur Herstellung von Butadien und auch von Butylen aus n-Butan in einer größeren halbtechnischen Apparatur ausgearbeitet. Die Dehydrierung wurde bei 400-600°C durchgeführt. Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde mit 20%iger wässriger Salzsäure ausgewaschen. Zunächst wurde aus der etwa 36%igen ablaufenden Säure der Chlorwasserstoff durch Destillation abgetrieben und nach dem Deaconverfahren über Kupferkontakt zu Chlor regeneriert. Später wurde in Zusammenarbeit mit Bitterfeld die wirtschaftlichere und zuverlässigere Wiedergewinnung des Chlors durch elektrolytische Zerlegung der etwa 35%igen Salzsäure in Chlor, Wasserstoff und 15-20%ige Salzsäure durchgeführt.

In Lud
fortge
Umsatz

Aus 10

Eine
preis
RM 0,
RM 0,
beträ
Butad
Strom

Butyl

Es wu
der B
Geset
stat
miger
wurde
Phase
gemis
verda
AgNO
als
inter
(100
Lösun
von
nahe
wurd
Temp
auf
die
Für
wurd
tech
und
gene
gege

In Ludwigshafen wurden die Versuche mit Propan und n-Butan fortgesetzt, und zwar in einer Apparatur, die bei einem Umsatz von 50% stündlich 10 kg Butylen lieferte.

Aus 100 Teilen Butan wurden erhalten

70 Teile Butylen (95-98%ig)
25 " Butadien(98-100%ig)
5 " höhere Chloride.

Eine Kalkulation des Verfahrens ergab bei einem Einstandspreis von RM 0,25/kg Butan und einem Strompreis von RM 0,02/kWh Gestehpreise von RM 0,80/kg Butadien und RM 0,46/kg Butylen. Die Anlagekosten pro Jahrestonne Butylen betragen ohne Berücksichtigung des gleichzeitig anfallenden Butadiens RM 500. Ein Drittel der Verarbeitungskosten sind Stromkosten.

Butylenkonzentrierung durch AgNO_3 -Wäsche (Leuna)

Dr. Pohl

Es wurden Isothermen, Isobaren und Gleichgewichtskurven der Butylenaufnahme und -abgabe gezeigt. Das Henry'sche Gesetz wird weitgehend befolgt. Eingehende Versuche in statischen und dynamischen Systemen, in denen mit gasförmigen und flüssigen Butan- β -Butylengemischen gearbeitet wurde, ergaben als günstigste Arbeitsweise die in flüssiger Phase. Das Arbeiten in Gasphase hat, da das Butan-Butylengemisch flüssig anfällt, den Nachteil, daß große Mengen verdampft werden müssen. Eine 50%ige (praktisch gesättigte) AgNO_3 -Lösung wurde bei einer Temperatur von 0 bis -30°C , die als optimale Arbeitstemperatur festgestellt wurde, möglichst intensiv mit den Kohlenwasserstoffen in einem Rührbehälter (1000 ccm Inhalt) vermischt, und zwar im Verhältnis AgNO_3 -Lösung:Kohlenwasserstoff wie 5:1. Bei einer Verweilzeit von 5 Sekunden im Rührbehälter konnte ein Wirkungsgrad von nahezu 100% erreicht werden, d.h. innerhalb von 5 Sekunden wurde das statische Gleichgewicht erreicht. Bei der gleichen Temperatur konnte das Butylen mit Hilfe von Isobutan bis auf einen Rest von 0,1-0,3% wieder extrahiert werden, wozu die dreifache Menge Isobutan erforderlich war.

Für die technische Durchführung der Butylenkonzentrierung wurde die Kaskadenanordnung gewählt. Es wurde eine halbertechnische Anlage mit 10 Kaskaden (5 zur Butylenaufnahme und 5 zur Butylenabgabe) gebaut, die in Kürze in Betrieb genommen wird. Die Extraktion von Butylen in Türmen erfordert gegenüber der Kaskadenanordnung längere Verweilzeiten.

nderung von Vor-
a die Sauerstoff-
kann, und die
Sauerstoff durch-
).

isse, insbesondere
vorhandenen tech-
.Vorheizern) die
werden kann, ohne
ndig wäre.

Dr. v. Fünor

beit mit Leuna
n Kugelkontakt
ll Mitte 1943
erstellung nach
Abänderungen er-
Dr. Drexler) bezogen.
u Beginn der Ent-
jetzt vollständig

daß, falls es dem
mung der Tonerde
ren (Verformen in
die Herstellung
soll. Zur Frage
Kugeln verformten
t, daß die zur
erde sich gleich-
ießlich hergestellte

ngsverfahren Dr. Bähr

ngsverfahren
utylen aus n-Butan
ausgearbeitet.
eführt. Der ent-
wässriger Salz-
etwa 36%igen ab-
Destillation ab-
Kupferkontakt zu
arbeit mit Bitter-
re Wiedergewinnung
der etwa 35%igen
ge Salzsäure

Eine nochmals durchgeführte Rechnung ergab, daß eine teilweise Aufkonzentrierung des Butylens in der AgNO_3 -Wäsche bei gleichzeitiger Verkleinerung des Destillationsvolumens keine Erhöhung der Isobutankonzentration bringt.

Isomerisierung von n-Butan (Leuna)

Dr. Pohl

Die chemischen und technischen Unterlagen zum Bau der Isomerisierungsanlagen wurden vorgetragen. Die Isomerisierung arbeitet mit einem Umsatz von 30% bei einer Ausbeute von 95-98%, wobei etwa 2% Propan entstehen. Der AlCl_3 -Verbrauch beträgt 0,5-0,7%, bezogen auf hergestelltes Isobutan, sofern das Eingangsbutan frei von Olefinen und höheren Kohlenwasserstoffen ist. Der Wassergehalt des Eingangsbutans soll nicht über 0,02 Gew.% liegen. Der HCl -Gehalt im Ofeneinspritzprodukt beträgt 10-15%. Der Isomerisierungs-ofen, der als Schachtofen ausgebildet ist, wird bei 100°C unter einem Druck von 16 atm und einer Belastung von 3 Vol.flüssiges Gesamtprodukt:Vol. des vom Kontakt eingenommenen Raumes betrieben. Der bisher benutzte Ofen hatte einen Durchmesser von 250 mm. Die Betriebsöfen sollen einen Durchmesser von 1.100 mm erhalten. Bei einer Kontakt-Füllhöhe von 1.000 mm beträgt die darunter liegende Füllkörperhöhe 2.000 mm. Als Kontakt wird eisenhaltiges AlCl_3 verwendet, das gegenüber dem eisenfreien wesentlich aktiver ist. Versetzungen durch AlCl_3 konnten durch einen über dem Kontakt gelegenen freien Ofenraum vollständig vermieden werden. Anfängliche Schwierigkeiten in der Förderung des HCl -Gemisches und in der HCl -Destillation konnten behoben werden. Der Wärmehaushalt wurde nochmals in einem Ofen von 500 mm Durchmesser geprüft. Hierbei wurde festgestellt, daß zwischen Ofeneingang und der Höchsttemperaturzone (in der untersten Kontaktschicht oberhalb der Füllkörper) ein Temperaturunterschied von $5-10^\circ\text{C}$ besteht und daß die Temperatur der Ofenmitte etwa $1-2^\circ\text{C}$ höher liegt als die Kontakttemperatur an der Ofenwand. Da Differenzen bis zu 5°C ohne wesentlichen Einfluß sind, steht daher nichts im Wege, für die Isomerisierungsanlage Schachtofen mit beliebigem Durchmesser zu verwenden.

Alkylierung (Leuna)

Dr. Pohl

Die Reaktionsbedingungen und deren Einflüsse auf Ausbeute, Qualität des Alkylats sowie auf den Säureverbrauch wurden nochmals an Hand von Tabellen und Kurven im Lichtbild gezeigt und besprochen. Unter technischen Bedingungen werden Ausbeuten von 220%, bezogen auf n-Butylen, erreicht bei einem Schwefelsäureverbrauch von 6-10%, bezogen auf Rohalkylat. Die Kohlenwasserstoffbilanz in der großen Anlage gab über eine längere Zeit eine Rohalkylatausbeute von 97% der Theorie. Der AT-Spiegel im Mischer wird unter 25%, meistens bei 15-18 Gew.% gehalten, weil die Reaktion unter diesen Bedingungen sowohl chemisch wie wirtschaftlich noch günstig verläuft, und andernfalls die Stabilisationsanlage zu große Dimensionen annehmen müßte. Die i-Butan-Konzentration liegt praktisch bei 40-45%.

Unter
erhält
kylat

Die M
94-95
0.2.9
und P
zentr
und d
von P
ringe
Alkyl
Propy
Desti
bei M
Schwe
beoba
Schwe

Alkyl

Der f
einem
Das G
ca 70
gunge

Tempe
Schwe
Schwe
Olefi
Verhä
In 55
205 G
1850C
lat.

Unter diesen Bedingungen und bei Einsatz von n-Butylen erhält man folgende Siedekurve des redestillierten Alkylats:

Unter diesen Bedingungen und bei Einsatz von n-Butylen erhält man folgende Siedekurve des redestillierten Alkylats:

Engler-Analyse des redestillierten Alkylats

°C	%
bis 98	3 - 4
bis 120	86
bis 170	94,8
190 bis 200	Siedeende

Dr. Pohl

Die Motor-O.Z. (C.F.R.) des technischen Produktes beträgt 94-95. Bei höherem Isobutanspiegel wurde in Leuna maximal O.Z. 97 erhalten. Anwesenheit von größeren Mengen n-Butan und Propan im Mischer ergibt eine niedrige Isobutan-Konzentration, wodurch die Alkylatqualität vermindert wird und der Schwefelsäureverbrauch steigt. Eine Mitverarbeitung von Propylen bis zu 10% der Gesamtolefine ergibt eine geringe Änderung der O.Z. und des Dampfdrucks des erhaltenen Alkylats, während im motorischen Verhalten ein Einfluß des Propylengehaltes nicht festgestellt werden konnte. Bei der Destillation wird die Vorlaufmenge etwas größer. Auch wurde bei Mitverarbeitung von 10% Propylen ein Ansteigen des Schwefelsäureverbrauchs auf etwa 12%, bezogen auf Rohalkylat, beobachtet. Bei Verarbeitung von 15% Propylen steigt der Schwefelsäureverbrauch auf 15%.

Die Motor-O.Z. (C.F.R.) des technischen Produktes beträgt 94-95. Bei höherem Isobutanspiegel wurde in Leuna maximal O.Z. 97 erhalten. Anwesenheit von größeren Mengen n-Butan und Propan im Mischer ergibt eine niedrige Isobutan-Konzentration, wodurch die Alkylatqualität vermindert wird und der Schwefelsäureverbrauch steigt. Eine Mitverarbeitung von Propylen bis zu 10% der Gesamtolefine ergibt eine geringe Änderung der O.Z. und des Dampfdrucks des erhaltenen Alkylats, während im motorischen Verhalten ein Einfluß des Propylengehaltes nicht festgestellt werden konnte. Bei der Destillation wird die Vorlaufmenge etwas größer. Auch wurde bei Mitverarbeitung von 10% Propylen ein Ansteigen des Schwefelsäureverbrauchs auf etwa 12%, bezogen auf Rohalkylat, beobachtet. Bei Verarbeitung von 15% Propylen steigt der Schwefelsäureverbrauch auf 15%.

Alkylierung (Oppau) und der Höchstwert oberhalb der 100°C besteht und höher liegt als Referenzen bis zu 100°C. Der f... in einem Gefäß mit ca 700 Umdr./min. Es wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten:

Alkylierung (Oppau)

Dr. Blümel

Halbtechnischer Versuch

Isobutan + n-Butylen

Der folgende Alkylierungsversuch wurde durchgeführt in einem 80 l-Gefäß mit 0,25 m Durchmesser und 1,6 m Höhe. Das Gefäß war mit einem Hoeschrührer ausgerüstet, der ca 700 Umdr./min macht. Es wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten:

Dr. Pohl

Temperatur °C	0+2
Schwefelsäurekonzentration %	96
Schwefelsäuremenge l	30
Olefendurchsatz l/h/1 Säure	0,42
Verhältnis C ₄ : iC ₄	1:14

auf Ausbeute, Schwefelsäureverbrauch wurden nichtbild gezeigt werden Ausbeuten in einem Schwefelalkylat. Die Kohlenhydrate eine längere Zeit. Der AT-Gehalt bei 15-18 Gew.-%. Bedingungen sowohl in der Luft, und andern-herum annehmen. Die Ausbeute bei 40-45%.

In 55 Std. wurden erhalten 840 kg Rohalkylat entsprechend 205 Gew.-% bzg. auf Olefin. 90% des Rohalkylats sieden bis 185°C. Der Säureverbrauch betrug 6,5 Gew.-% bzg. auf Rohalkylat. Das Reinalkylat war vollkommen gesättigt, schwefelfrei

und hatte folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht	0,703
Harz (B.V.M.) mg/100 ccm	1,6
M.O.Z.	94
Bleiempfindlichkeit	14-15
Dampfdruck atm	ca. 0,17
Siedekurve	

	<u>%</u>	<u>M.O.Z.</u>		
bis 98°C	12			
98-130°C	67			
130-185°C	12			
185-225°C	6	86		
Siedekurve des Produktes über 185°C bei 5 mm Vakuum	<u>%</u>	<u>M.O.Z.</u>	<u>Hydrier- zahl</u>	<u>Flammpkt- °C</u>
23-60°C	ca 70	87	0	63
60-110°C	ca 30	70	7-8	87

Raman-Analyse des Reinalkylats

	<u>%</u>	
2,3-Dimethylbutan	6	} 12
2,4-Dimethylpentan	6	
2,2,4-	20	} 78
2,3,4-Trimethylpentan	30	
2,3,3-	28	

Isoparaffine (C₉ und
höher) 10

Laboratoriumsversuche

Isobutan + α-Butylenpolymerisat

Das Alkylierungsgefäß hatte einen Inhalt von 1600 ccm. Für die Alkylierbarkeit des Butylenpolymerisats ist von ausschlaggebender Bedeutung, unter welchen Bedingungen das Polymerisat hergestellt wurde. Im allgemeinen ist bei der Alkylierung von Polymerisat ein höherer Isobutanüberschuß erforderlich als bei der Alkylierung von Monoolefin. Zum Vergleich sind im folgenden auch die Versuchsbedingungen, die Ausbeuten und die Eigenschaften der Produkte aus der Butylenalkylierung mitaufgeführt.

Versuchsbe-
Temperat
H₂SO₄-Ko-
Olefin
Verhältnis

Ausbeuten
Rohalkyl
Reinalkyl
bzw. an

Eigenschaf-
M.O.Z.

Siedeku-
bis 98°C
98-120
120-185
185-280

Raman-A-
2,3-Dim-
2,4-Dim-
2,2,4-
2,3,4-
2,3,3-
Isopar-

Versuchs-
Temper-
H₂SO₄-
Olefin
Verhältnis

Ausbeute
Rohalkyl
Reinalkyl
% b

Eigenschaf-
M.O.Z.

Siede-
bis 9
98-12
120-18
185-25

Zum Ver-
die en

Olefinkomponente

	- C ₄ =	- C ₄ = Polyme- risat
Versuchsbedingungen:		
Temperatur °C	0	0
H ₂ SO ₄ -Konzentration %	96	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,42	0,16
Verhältnis Olefin: iC ₄	1:14	1:13
Ausbeuten:		
Rohalkylat % bzg. auf Olefin	205	157,5
Reinalkylat (bis 185°C) bzg. auf Rohalkylat	90	77
Eigenschaften des Reinalkylats:		
M.O.Z.	94	88
Siedekurve	%	%
bis 98°C	12	7
98-120°C	55	42
120-185°C	24	32
185-280°C	6 (Siedeende 225°)	16
Raman-Analyse		
2,3-Dimethylbutan	6) 12	3) 9
2,4-Dimethylpentan	6) 12	6) 9
2,2,4-)	21) 78	22) 73
2,3,4-) Trimethylpentan	29)	19)
2,3,3-)	28)	32)
Isoparaffine (C ₉ und höher)	10	18

Isobutan + Diisobutylen

Versuchsbedingungen:		
Temperatur °C		+ 10
H ₂ SO ₄ -Konzentration %		96
Olefindurchsatz l/h/l Säure		0,17
Verhältnis Olefin: iC ₄		1:18
Ausbeute:		
Rohalkylat % bzg. auf Olefin		175
Reinalkylat (bis 185°C) % bzg. auf Rohalkylat		87
Eigenschaften des Reinalkylats:		
M.O.Z.		92
Siedekurve		%
bis 98°C		9
98-120°C		55
120-185°C		23
185-250°C		8

Isobutan + Propylenpolymerisat

Zum Vergleich sind in der folgenden Zusammenstellung auch die entsprechenden Zahlen bei Anwendung von Propylen als

Flammpkt-
°C
63
87

0 ccm. Für
von aus-
gen das
t bei der
überschuß
fin. Zum
ingungen,
aus der

Olefinkomponente mitaufgeführt.

	<u>Olefinkomponente</u>	
	<u>C₃</u>	<u>C₃ Polymerisat</u>
Versuchsbedingungen:		
Temperatur °C	+ 27	+ 27
H ₂ SO ₄ -Konzentration %	96	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,17	0,17
Verhältnis Olefin:iC ₄	1:10	1:17
Ausbeuten:		
Rohalkylat % bezg. auf Olefin	244	168
Reinalkylat (bis 185°C) % bezg. auf Rohalkylat	97	84
Eigenschaften des Reinalkylats:		
M.O.Z.	89	78,5
Siedekurve	4	4
bis 90°C	40	4,5
90-98°C	31	1,5
98-120°C	15	33
120-185°C	11 (Siede- ende 186°)	46
185-250°C		10

Alkylierung von Propylenpolymerisat bei niedriger Temperatur ergibt eine höhere M.O.Z. des Reinalkylats (M.O.Z. 84,5 bei Alkylierungstemperatur +8°C).

Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol

Das Fischer-Gasol stammte aus einer 30 atü-Syntheseanlage und war bei 200°C abgeschnitten. Auch hier haben die Polymerisationsbedingungen sehr großen Einfluß auf die Alkylierbarkeit des Polymerisats.

Versuchsbedingungen:		
Temperatur °C	+10 (Optimum)	
H ₂ SO ₄ -Konzentration %	96	
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,17	
Verhältnis Olefin:iC ₄	1:9-10	
Ausbeuten:		
Rohalkylat % bezg. auf Olefin	179	
Reinalkylat (bis 185°C) % bezg. auf Rohalkylat	85,5	
Eigenschaften des Reinalkylats:		
M.O.Z.	85 (bei anderen Versuchen bis 88)	

komponente
Polymerisat

Siedekurve	%
bis 98°C	12
98-120°C	39
120-185°C	35
185-256°C	11

Raman-Analyse	%
2,3-Dimethylbutan	6
2,4-Dimethylpentan	7,5
2,2,4-)	} 13,5
2,3,4-} Trimethylpentan	
2,3,3-)	} 51,5
3,4-Dimethylhexan	
Isoparaffine(C ₉ und höher)	14,5
	vorhanden
	35

Isobutan + n-Butylen in Anwesenheit von n-Butan

Temperatur °C	0
Schwefelsäurekonzentration %	96
Olefindurchsatz l/h/l Säure	0,11
Verhältnis Olefin:iC ₄	ca 1:10

Vers. Nr.	Zusammensetzung des Eingangsgases			Ausbeuten		M.O.Z. des Reinalkyl.
	% C ₄ =	% iC ₄	% nC ₄	Rohalkylat % bez. auf Olefin	Reinalkylat (bis 185°C) % bez. auf Rohalkylat	
1	8,2	79,5	12,3	196	92,5	95
2	8	77	15,1	200	90	
3	7,8	74,5	17,5	193	87,5	95
4	7,2	71,2	21,8	184	88	
5	7	70	24,0	185	89	
6	6,6	66,5	27,8	182	90	
7	6,3	62	31,6	167	90	94
8	10,2	53	36,7	148	86	

Siedekurve	Versuch 1	Versuch 5	Versuch 8
bis 98°C	5,5	6	9
98-120°C	73,5	67	53
120-185°C	13,5	16	24
über 185°C	6,5	7	10
Siedeende °C	230	240	240

iger Temperatur
O.Z. 84,5 bei

Gasol
Anthesenanlage
ben die
3 auf die

eren Versuchen

Alkylierung von Propylen + Isobutan
mit Borfluorid-Flußsäure-Katalysator
(Oppau)

Versuche von Dr. Bertram
(verlesen von Dr. Jannek)

Die Versuche wurden ausgeführt, um die Wirkungsdauer von Katalysatoren festzustellen, die durch Sättigung von 40%iger Flußsäure mit Borfluorid hergestellt werden.

Die Versuchsapparatur bestand aus einem verkupferten Rührautoklav von 1,7 l Inhalt, der mit ca 1 l der Katalysatorlösung beschickt war. Außerdem wurden 500 bis 600 g über 185°C siedenden Produktes aus früheren Versuchen eingefüllt, um die Alkylierungsreaktion zu begünstigen und die Polymerisationsreaktion zurückzudrängen. Das verflüssigte KW-Gemisch trat unter Eigendruck von unten durch ein Kupfersieb in den Autoklav ein, passierte die stark gerührte, auf Raumtemperatur gehaltene Katalysatorlösung und wurde oben durch ein Überlaufrohr abgezogen, das zur Regulierung der Durchsatzgeschwindigkeit mit einem Entspannungsventil versehen war. Das gebildete Rohalkylat wurde dann in Abscheidern von den nicht umgesetzten KW getrennt, die gemessen und nach Kondensation wieder verwendet wurden.

Das Volum-Verhältnis der Eingangsgase $C_3H_6 : iC_4H_{10}$ betrug 1:10 (Mol.-Verh. 1:7,8). Um im Restgas weniger als 1% Olefin zu erhalten, mußte die Durchsatzgeschwindigkeit klein gehalten werden, da sonst die Ausbeute stark abfiel. Der Durchsatz betrug etwa 360 ccm KW-Gemisch bzw. 36 ccm Olefine/l Katalysator/Std., also 0,36 bzw. 0,036.

Nach Durchleiten von etwa 20 l flüssigen KW-Gemischs fiel die Alkylatausbeute infolge Nachlassens der Katalysatorwirkung stark ab. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes wurde darauf abgezogen und die darin vorhandenen KW von der Katalysatorlösung abgetrennt. Die Katalysatorlösung, aus der zunächst die festen Abscheidungen durch Absitzenlassen entfernt wurden, wurde neu mit Borfluorid gesättigt, und zwar möglichst wieder bis zu ihrer ursprünglichen Dichte von 1,74, um bei dem jeweils folgenden Versuch Verwendung zu finden. Die erhaltenen Rohalkylate wurden stabilisiert und anschließend gewaschen und getrocknet.

Während 5 Versuchsreihen der beschriebenen Art wurde ein Abklingen der Katalysatorwirkung nicht festgestellt.

Die Ausbeuten an stabilisiertem Roh-Alkylat betragen 199 bis 255% des eingesetzten Propylens bzw. 159 bis 208% der eingesetzten Gesamtolefine. Das verwendete Propylen enthielt nämlich 4,4% gesättigte und das Isobutan 2,1 bis 2,8% ungesättigte Anteile.

Aus dem
185°C
ca. 0,7
von 81

Insgesamt
273 Std
40%iger
von 4,
von 5,
10,18

Aus dem
185°C
Sieht
von dem
unten
stabil

264%

190%

195%

Zusammen
gehalt
werde
hochs

Eine
Appar
fluor
des P

Alky
(

In d
stel
In e
Isob

the von Dr. Bertram
esen von Dr. Jannek)

ungsdauer von
igung von 40%iger

kupferten Rührauto-
atalysatorlösung
g über 185°C siedend-
üllt, um die Alky-
merisationsreaktion
h trat unter Eigen-
Autoklav ein,
ratur gehaltene
Überlaufrohr abge-
chwindigkeit mit
gebildete Rohalkylat
esetzten KW getrennt,
erwendet wurden.

C₄ betrug 1:10 (Mol.-
Olefin zu erhalten,
halten werden, da
atz betrug etwa
alysator/Std., also

-Gemischs fiel die
alysatorwirkung
wurde darauf abgezogen
satorlösung abge-
chst die festen Ab-
urden, wurde neu
st wieder bis zu
ei dem jeweils fol-
haltenen Rohalkylate
chen und getrocknet.
Art wurde ein Ab-
estellt.

betragen 199 bis
208% der einge-
len enthielt nämlich
8% ungesättigte Anteile.

Aus dem stabilisierten Rohalkylat wurden 67 bis 77 % bis 185°C siedendes Reinalkylat erhalten mit einer Dichte von ca. 0,7, einer Bromzahl kleiner als 1 und einer M.O.Z. von 81,5 bis 85.

Insgesamt wurden in 5 Versuchen während einer Dauer von 273 Stunden mit einer Katalysatorlösung, bestehend aus 550 g 40%iger Flußsäure und 2.000 g Borfluorid, aus einem Gemisch von 4,30 kg Propylen und 51,71 kg Isobutan mit einem Gehalt von 5,87 kg Gesamtolefinen erhalten:

10,18 kg stabilisiertes Rohalkylat oder 237% bezogen auf eingesetztes Propylen

oder 174% bezogen auf eingesetztes Gesamt-olefin

oder 181% bezogen auf umgesetztes Gesamt-olefin.

Aus dem gesamten stabilisierten Rohalkylat wurden 71% bis 185°C siedendes Reinalkylat erhalten.

Sieht man von den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe, die von den Ergebnissen der übrigen Versuchsreihen stark nach unten abweichen, ab, so ergeben sich folgende Ausbeuten an stabilisiertem Rohalkylat:

264% bezogen auf eingesetztes Propylen

190% bezogen auf eingesetzte Gesamtolefine

195% bezogen auf umgesetzte Gesamtolefine.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Durchsatz klein gehalten werden muß, wenn annehmbare Ausbeuten erhalten werden sollen. Das Rohalkylat enthält relativ große Mengen hochsiedendes Produkt (Polymerisat).

Eine Verbesserung der Ergebnisse durch Vervollkommnungen der Apparatur erscheint möglich. Insbesondere müßte auch das Borfluorid kontinuierlich eingeleitet werden, um ein Abklingen des Katalysators zu vermeiden.

Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren (Hochdruckversuche Ludwigshafen)

Dr. Bähr/Dr. Corr

In den beigefügten Schemata 1 und 2 ist der Kreislauf dargestellt durch die Leitungen und Apparateile 4, 2, 1, 3, 1, 4. In einem Abscheider (6) wird ein den eingebrachten Mengen Isobutan, n-Butylen und Schwefelsäure entsprechender Teil der

Emulsion geschieden. Die untere aus Schwefelsäure bestehende Schicht kehrt über Leitung (9) in den Kreislauf zurück. Durch Ventil (10) kann verbrauchte Säure abgezogen, durch Ventil (11) Frischsäure eingeführt werden. Die obere aus Alkylat und Isobutan bestehende Schicht wird nach der üblichen Laugewäsche in einer Kolonne (7) in Isobutan und Alkylat getrennt. Das Alkylat wird durch Ventil (13) entfernt, das Isobutan durch Leitung (8) entweder mit der Rückschwefelsäure durch Leitung (9) oder mit den durch Ventil (12) eintretenden Frischkohlenwasserstoffen in den Kreislauf zurückgeführt. (2) und (3) sind Emulgierpumpen, (4) und (5) stellen Kühler dar, mit denen die Reaktionstemperatur geregelt wird.

Bei Anwendung des Kreislaufverfahrens fallen große Rühr- und Trenngefäße fort. Als notwendige Reaktionszeit wurden etwa 30 Sekunden festgestellt gegenüber sonst angenommenen 30-60 Minuten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß durch eine große Menge im Kreislauf geführten und gekühlten Reaktionsgemisches eine genügende Menge Reaktionswärme abgeführt wird. Ferner ist die Konzentration an Alkylat in dem die Reaktionszone verlassenden Gemisch verhältnismäßig hoch, wodurch erhebliche Destillationskosten vermieden werden.

Die in den Hochdruckversuchen erstellte Apparatur liefert 15 kg Alkylat pro Stunde bei einer Ausbeute von 200-205% bezogen auf Olefine. Die Oktanzahl beträgt 94 (mit Pb 108 bis 109). Vom Alkylat sieden

	%
bis 98°C	8
bis 170°C	89
über 170°C	11

Ein besonderer Vorteil der Verfahrensweise besteht darin, daß hochprozentiges Butylen verwendet werden kann. Das Verfahren ist durchkalkuliert und gilt als abgeschlossen.

Benzol-Alkylierung

Dr. Bähr

Es wurden einige Angaben über die Herstellung der verschiedenen Alkyl-Benzole gemacht. Kybol wird bereits an drei verschiedenen Stellen technisch hergestellt.

Polymerbenzin (Oppau)

Dr. Schütze

Die 30 at Mitteldruckanlage Schwarzheide ist jetzt über 2 Jahre in Betrieb, ohne daß irgendwelche Störungen oder Korrosionen aufgetreten sind.

Die 200 at Hochdruckanlage Schwarzheide, die zuerst einwandfrei gelaufen ist, führte in zunehmendem Maße zu Reklamationen von seiten der Brabag. Von dem hier verwendeten Kohle-Hochdruckkontakt fließt bei der Polymerisation Phosphorsäure ab, die durch Nichtbeachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen zu

Säure bestehende
 auf zurück. Durch
 durch Ventil
 aus Alkylat
 üblichen Lau-
 Alkylat ge-
 fernt, das
 Schwefel-
 til (12)
 Kreislauf
 , (4) und (5)
 peratur ge-

große Rühr-
 zeit wurden
 angenommenen
 rin, daß
 und gekühlten
 onswärme ab-
 Alkylat in
 hältnismäßig
 ermieden

ur liefert
 200-205%
 mit Pb 108

eht darin, daß
 Das Verfahren

Dr. Bähr

r verschie-
 an drei

Dr. Schütze

zt über 2 Jahre
 Korrosionen

rst einwandfrei
 amationen von
 Hochdruck-
 re ab, die
 Maßnahmen zu

Fig. 1

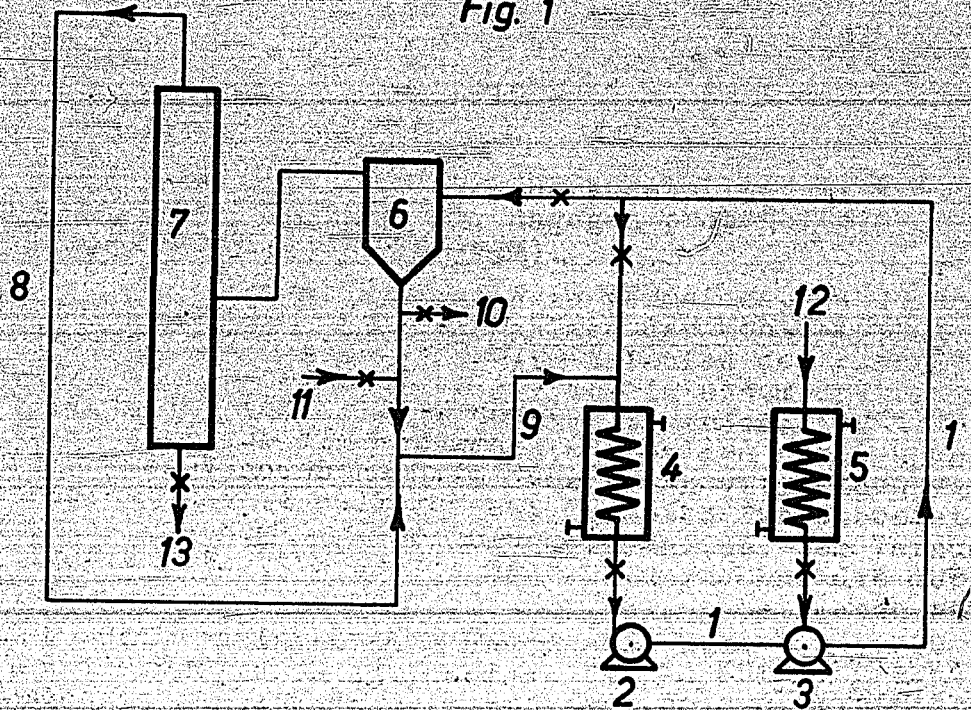
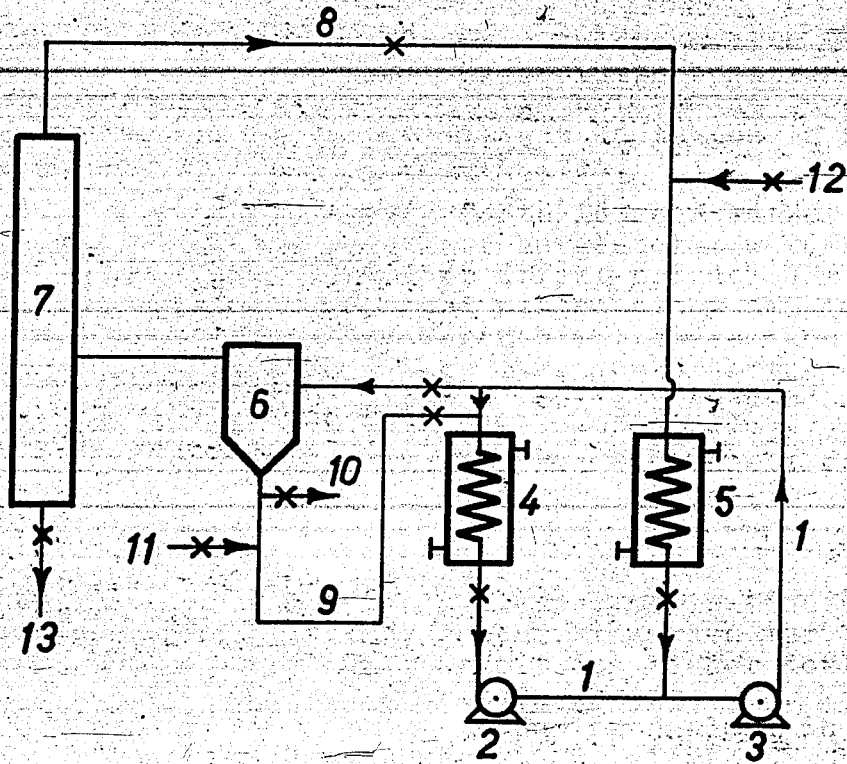


Fig. 2



Alkylierung nach dem Kreislaufverfahren

Korrosionen führt. Wie sich herausstellte, werden V2A-Ventile nicht angegriffen, dagegen probeweise eingebaute Chromstahlventile (V5M).

Um Störungen durch Korrosion zu vermeiden, wurde versuchsweise in die Hochdruckanlage der Kohle-Mitteldruckkontakt eingebaut, bei dem ein Ablaufen der Phosphorsäure vom Kontakt nicht eintritt. In einem dreimonatigen Versuch konnte festgestellt werden, daß der Mitteldruckkontakt in jeder Hinsicht den Hochdruckkontakt zu ersetzen vermag, abgesehen vielleicht von einer nicht nachgeprüften, das normale Maß übersteigenden Belastbarkeit des Hochdruckkontaktes. Der Versuch zeigte ferner, daß die Hochdruckanlage ohne die für die Wärmeabführung vorgesehene Luftkühlung betrieben werden kann. Die Polymerisationswärme soll nochmals genau bestimmt werden. Sollte sich bei der in Kürze zu erwartenden Inbetriebnahme der Rauxeler Anlage (Mitteldruckkontakt) ebenfalls die Luftkühlung als überflüssig herausstellen, so würde dies zusammen mit einigen anderen als nicht notwendig erkannten Vorrichtungen in Zukunft zu einer wesentlichen Vereinfachung und Verbilligung der Polymerbenzinanlagen führen.

Vor der Inbetriebnahme der Rauxeler Anlage sollte ein Großversuch zur Ausprüfung des Magnesiumphosphatkontaktes in der Schwarzheider Hochdruckanlage bei 200 at durchgeführt werden, um durch Einsatz dieses Kontaktes in Rauxel Korrosionsschwierigkeiten auszuschalten.

Die erforderliche Kontaktmenge mußte in sehr kurzer Zeit in einer behelfsmäßigen Apparatur hergestellt werden. Die Verformung des Kontaktes und der Effekt bei der Wärmebehandlung entsprachen daher bei weitem nicht dem im Laboratorium Erreichten. Der Versuch mit diesem Kontakt in Schwarzheide entsprach 3 Tage lang den Erwartungen, dann trat aus ungeklärter Ursache Verstopfung des Entspannungsventils ein, die zu Druckschwankungen in der Anlage bis zu 100 at Differenz führte. Dies hielt der Kontakt nicht aus. Beim Ausbau war etwa die Hälfte zerfallen.

Kontakt aus der gleichen Charge, der zur selben Zeit nach Leuna zur Prüfung bei der Isobutylpolymerisation (ebenfalls in einem 200 Etr.-Ofen) geschickt worden war, hat sich gerade wegen seiner Haltbarkeit dem bisher dort verwendeten Asbest-Kontakt überlegen gezeigt. Der Magnesiumphosphatkontakt soll jetzt in der Großanlage in Leuna eingesetzt werden und wird zunächst für diesen Zweck von der Kontaktmassefabrik Ludwigshafen hergestellt. Zum Vergleich sind im folgenden die Betriebsbedingungen der

Polymerisationsanlagen Leuna und Schwarzheide einander gegenübergestellt.

	Fahrweise	Gas	Phase	Temperatur °C	Druck atü
Leuna	von unten nach oben	i-Butylen	flüssig	80-110	50
Schwarzheide	von oben nach unten	Propylen- Butylen	Gas	190-200	200

Obwohl die Versuchsbedingungen in Leuna und Schwarzheide nicht die gleichen waren, wurde der Einsatz des Mg-Kontaktes für die Gasolpolymerisation nicht aufgegeben. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Mg- und Original U.O.P.-Kontakt fast in jeder Hinsicht als gleich zu betrachten sind wie Vergleichsversuche, allerdings im Laboratoriumsmaßstabe, bei der Gasolpolymerisation und bei der selektiven Polymerisation gezeigt haben. Auch der U.O.P.-Kontakt wird beim Polymerisieren weich, und es ist anzunehmen, daß er unter den Betriebsbedingungen in Schwarzheide sich ebenso wie der Mg-Kontakt verhalten hätte. Durch zweckmäßige Verformung des Mg-Kontaktes und evtl. durch eine andere Fahrweise der Anlage wird dieser Kontakt wohl auch mit Vorteil bei der Polymerbenzinherstellung eingesetzt werden können.

Eigenschaften des hydrierten Polymerbenzins

Durch Hydrierung geht die Motoroktanzahl des Polymerbenzins zurück, und zwar die des Hochdruckbenzins von 81 auf 77, und die des Mitteldruckbenzins von 81 auf 62; die Bleiempfindlichkeit beträgt 13,5 bzw. 14. Der Vergleich bezieht sich auf technische Produkte, die mit demselben Kontakt erhalten wurden.

Bei den vielen bei 200 at durchgeführten Polymerisationsversuchen wurde die höchste Motoroktanzahl mit 79 (+ 0,1 % Pb = 95,5) bei einem Magnesiumphosphatkontakt-Polymerisat, die niedrigste dagegen mit 72 (+ 0,1 % Pb = 91,5) bei einem U.O.P.-Kontakt-Polymerisat gefunden; zwischen diesen beiden Werten liegen unter anderem die Oktanzahlen von Kohlekontakt-Polymerisaten. Ob U.O.P.- und Magnesiumphosphat-Kontakt-Polymerisate bei Mitteldruck denselben Rückgang der M.O.Z. nach dem Hydrieren zeigen wie der Kohle-Mitteldruckkontakt wurde noch nicht geprüft.

Die höher siedenden jeweils 5 Celsiusgrade umfassenden Fraktionen hydrierter Polymerbenzine aus 200 at-Versuchen mit verschiedenen Kontakten wurden auf ihr Klopfverhalten untersucht, wobei die Fraktion 185-190°C die höchste M.O.Z.,

nämlich
160-200
Oktanz
siedend
Wegen
mengen
Ing. W
durchg
teilun
bei U
Polyme
stoff
überst
einen

Siede
O.Z.
O.Z.

Die U
heide
Kurve

2 at

polym
gleich

polym
meris

209°C

von B

Kraft

sämtl

gleich

gegen

Kurve

der

der

Bei

Über

zusa

über

tier

Erge

nämlich 75, zeigte. Bei den übrigen Fraktionen zwischen 160-205°C konnten keine wesentlichen Unterschiede in den Oktanzahlen festgestellt werden. Eine zwischen 230-250° siedende Fraktion ergab M.O.Z.68.

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Polymerbenzinmengen wurden die Überladekurven in einem von Herrn Dipl. Ing. Witschakowski in Oppau entwickelten kleineren Motor durchgeführt. Dieser Motor ermöglicht eine gleiche Beurteilung von Flugkraftstoffen hinsichtlich Klopfverhalten bei Überladung wie der B.M.W.-Flugmotor. Die hydrierten Polymerbenzine wurden mit dem gebräuchlichen B₄-Flugkraftstoff verglichen, der allerdings, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, gegenüber den hydrierten Polymerbenzinen einen anderen Siedepunkt aufweist.

	<u>Hydriertes Polymerbenzin</u>	<u>B₄-Kraftstoff</u>
Sieverhalten	90% bis 140°C	Endpkt.145°C
O.Z. ohne Pb	77	74-77
O.Z. mit 0,12% Pb	94	87

Die Überladekurven von B₄-Kraftstoffen und hydriertem Schwarzheider Hochdruckpolymerisat fallen ungefähr zusammen; die Kurve für Schwarzheider Mitteldruckpolymerisat liegt 1,5 bis 2 at tiefer. Während von den im Laboratorium unter Hochdruck polymerisierten Benzinen das U.O.P.-Produkt ungefähr die gleiche Überladekurve ergibt wie das Schwarzheider Hochdruckpolymerisat, liegt die Kurve für das Magnesiumkontakt-Polymerisat 1/2 at höher; das gleiche gilt für ein von 170 bis 209°C siedendes Magnesiumkontakt-Polymerisat. Bei Mischungen von Hochdruckpolymerisat, Mitteldruckpolymerisat und B₄-Kraftstoff mit ET 110 im Verhältnis 1:1 verschieben sich sämtliche Kurven nach oben, das Gesamtbild bleibt aber das gleiche wie ohne Zumischungen von ET 110. Mischt man dagegen anstelle von ET 110 Diäthylbenzol zu, so liegt die Kurve der Hochdruckpolymerisatmischung 2-3 at und die Kurve der Mitteldruckpolymerisatmischung bis zu 1 at über der Kurve der B₄-Mischung.

Bei Zusatz von 20% Benzol zum Hochdruckpolymerisat fällt die Überladekurve noch ungefähr mit der entsprechenden B₄-Mischung zusammen, bei 40% Benzolzusatz liegt sie bereits (~1 at) über der entsprechenden B₄-Kurve. Diese Versuche waren orientierender Art. Es ist beabsichtigt, im B.M.W.-Flugmotor die Ergebnisse nachzuprüfen.

Druck
atü

50

200

ide
n-
Es
en
ms-
ek-
on-
ehmen,
sich
mäßige

erden

enzins
77,

zieht
kt

ns-
,1 %
sat,
einem
beiden
ontakt-
t-
O.Z.
takt

Frak-
mit
unter-

Büro Sparte I

Vertraulich

Oppen, den 18. Mai 1943 Dr. Hg/So.

Aktennotiz

Betrifft: Gewinnung von Propylen in ca. 30%igem Flüssiggasgemisch durch katalytische Stufendehydrierung nach dem Verfahren Dr. Wietzel, Dr. Conrad.

Kalkulation

Produktion ca. 23 000 Tons Propylen.

Die nachstehende Kalkulation stützt sich auf halbertechnische Versuche, die von Dr. Conrad im Anschluß an die Dehydrierung von 1- und 2-Butan in Op 339 durchgeführt wurden. Der Durchsatz betrug dabei 25 m³ Gas pro Stunde bei bisher ca. 100 Dehydrierstunden. Die von Dr. Conrad erhaltenen Ergebnisse wurden der anliegenden Stoffbilanz zugrundegelegt.

Aus Vergleichsgründen und zwecks teilweiser Benützung früher ermittelter Anlagekosten der 1-Butan-Dehydrierstufe aus unserer Aktennotiz vom 22.10.42 wird die nachstehende Kalkulation für einen jährlichen Durchsatz von 50 Mio Nm³ Gasgemisch mit 68,5% Propan (Analyse siehe Stoffbilanz) durchgeführt, von welchem 28,3% umgesetzt werden. Damit ergibt sich eine Produktion von 23 130 Tons neu erzeugtem Propylen bzw. 24 130 Tons C₃ und C₄-Olefinen.

Bei der kalkulierten Anlage wurde angenommen, daß das Eingangsgas verflüssigt über ein kleines Lager (Tagesvorrat) bei ca. 10 bis 15 atü angeliefert wird und nach Entspannungsverdampfung und Vorheizung auf ca. 600°C in die aus 4 Stufen bestehende Dehydrierung mit einem Druck von 2,5-3 atü eintritt. Der Olefingehalt im ungesetzten Gas beträgt ca. 24 Vol %. Zur Abtrennung des beim Dehydrieren gebildeten H₂ und CH₄ wird das Gas nach Vorkühlung auf ca. 40°C auf etwa 30 atü komprimiert und durch Kühlung mit Flußwasser verflüssigt. Eine nachgeschaltete Tiefkühlung auf -5°C und eine Ölwäsche befreien das Dehydrierabgas von mitgetragenen C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen. Die gesamte bei der Tiefkühlung benötigte Kälte kann bei der Entspannungsverdampfung des flüssigen Eingangsgases vor der Dehydrierung gewonnen werden.

Die obengenannten C₃ und C₄-Olefine werden in der Verflüssigungsanlage in 30,26%igem Gemisch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten. Die Trennung der Olefine von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch eine Silber- oder Kupferwäsche bzw. eine Destillation wurde nicht mitkalkuliert. Nach einem Merseburger Bericht (Dr. Orlicek) vom 15.3.43 wird für diese Trennung wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte der Komponenten (ca. 7,5°C bei 20 atü) eine Destillation mit Wärmepumpe vorgeschlagen, wobei die Trennungsspesen bei einem Energiepreis von 1,2 Pf/kWh, RM 2.80/t Dampf und 3% Reparaturkosten zu nur RM 0.82 % kg Propylen errechnet werden. Dabei ist ein 35%iges Ausgangsgas und eine Reinheit von 99,5% für das abgetrennte Propylen vorausgesetzt. Selbst wenn sich infolge höherer Energiekosten und Spesen die Trennungsspesen um 100% verteuern, so könnten dieselben noch als angemessen betrachtet werden.

Bei diesen Destillationskosten müssen allerdings z.Zt. mangels genügender Erfahrungen noch Vorbehalte gemacht werden, auf die der Merseburger Bericht hinsichtlich der Belastbarkeit der Kolonnen unter Druck selbst hinweist (S.7 d. Berichtes, Fußnote). In den Trennungskosten des Berichtes, die mehr die Bedeutung theoretischer Vergleichszahlen haben, fehlen überdies die Bedienungskosten.

Ergebnis der Kalkulation

Anlagekosten: Einschließlich Gebäude und allgemeiner Anlagen (Geländeaufschluß usw.), jedoch ohne Energieanlagen betragen die Anlagekosten für die genannte Leistung ca. 6,66 Mio RM. Hiervon treffen etwa 73% auf die Dehydrierung und 27% auf die Kompression, Tiefkühlung und Ölwäsche.

Umarbeitungskosten und Gestehtpreis: Je 100 kg erzeugter Olefine in 30,26%igem Flüssiggasgemisch sind zu rechnen für

Kontakt- und Waschölverbrauch	RM / kg	2.40
Fabrikationsspesen	"	<u>13.34</u>
Umarbeitungskosten je 100 kg Olefine, ohne Propan	RM	15.74 .

Nimmt man den Preis des Propan's beispielsweise wie den Butanpreis in unserer Aktennotiz vom 22.10.42 mit RM 32.80 / kg an, so kommen hierzu bei einer Ausbeute von 94,35 % der Theorie bzw. 87,3 Gew.% bezogen auf das eingesetzte Propan folgende Rohstoffkosten:

Propankosten	114,5 kg à RM 32.80	RM 37.56
--------------	---------------------	----------

somit beträgt der Gestehtpreis je 100 kg Olefin in 30,26%igem Gasgemisch, flüssig	RM	<u>53.30.</u>
-----------------------------------------------------------------------------------	----	---------------

Hierzu kommen noch gegebenenfalls die schon genannten Trennungskosten, sofern das Propylen in konzentrierter Form benötigt wird.

Hagedorn

Ø Herrn Dir. Dr. Müller-Conrad
" Dir. Dr. Goldberg
" Dr. Wietzel
" Dr. Conrad

Propylen aus Propan durch katalytische Stufendehydrrierung

(Dr. Wietzel, Dr. Conrad)

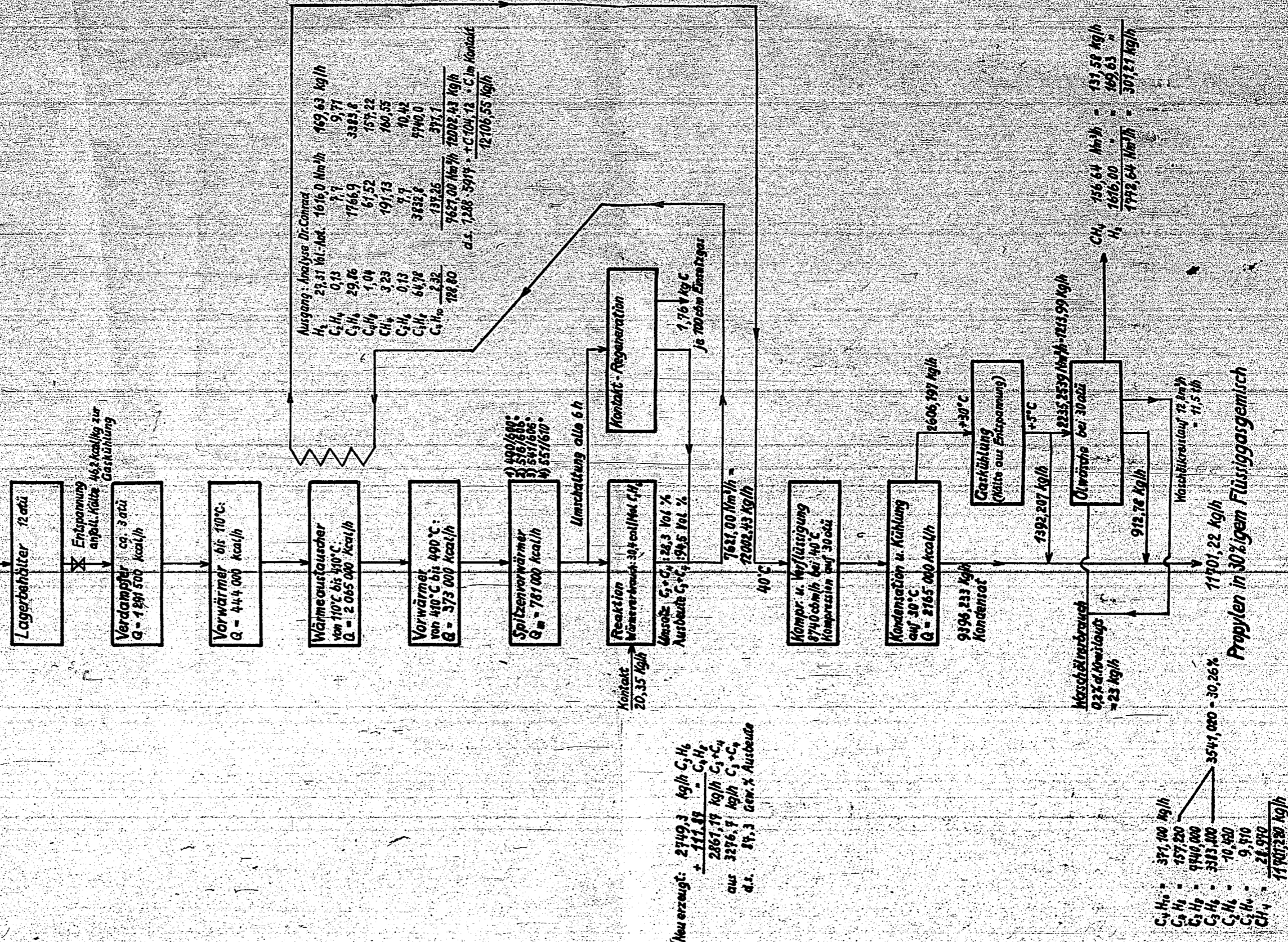
Eingang: Analyse Dr. Conrad

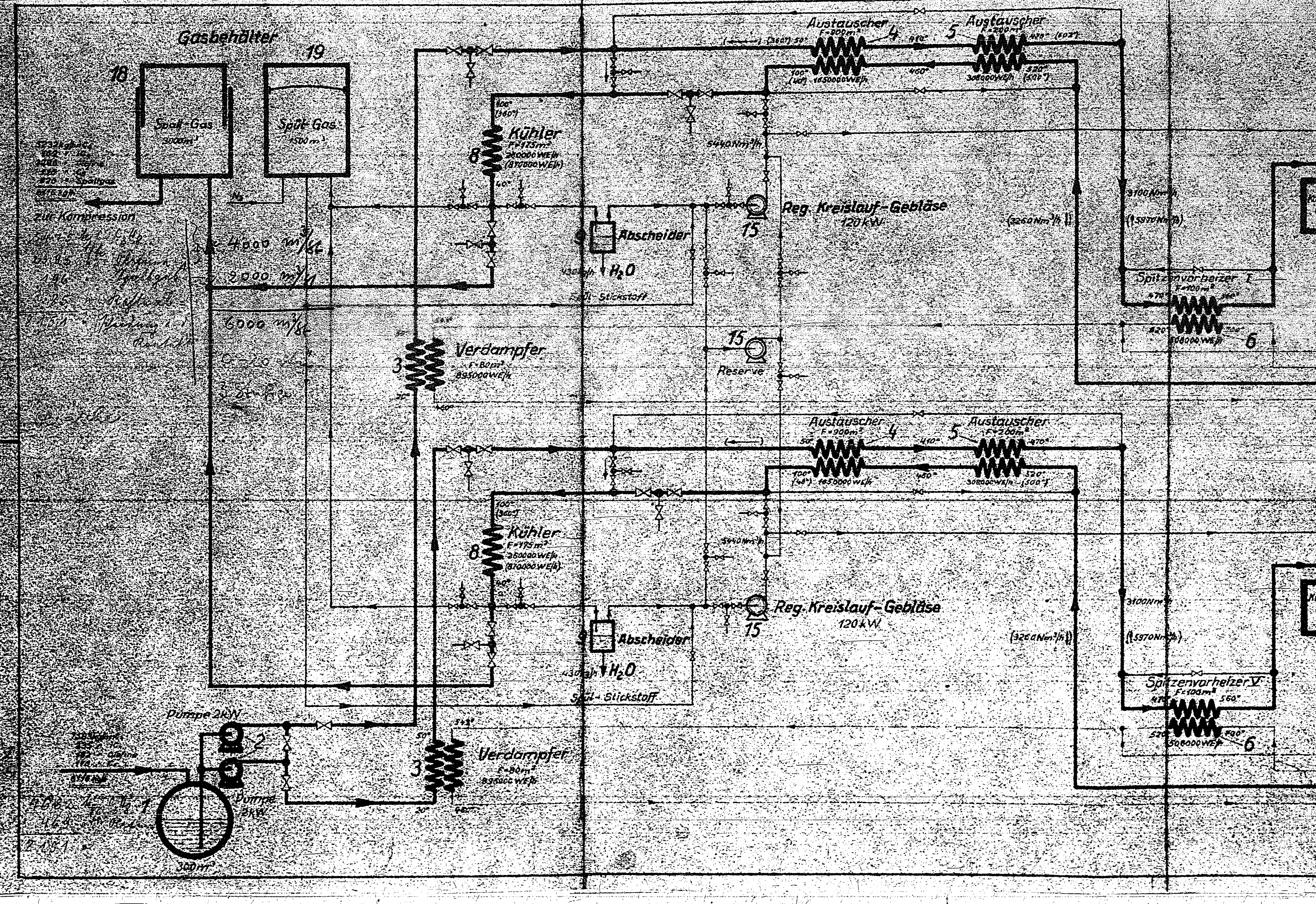
C ₃ H ₈	0,2	11,83 Nm ³ /h	14,92 kg/h
C ₂ H ₆	5,6	377,35	634,5
C ₄ H ₁₀	0,3	19,95	45,35
C ₃ H ₆	0,3	19,95	24,08
C ₂ H ₄	11,5	3236,6	40572,0
C ₂ H ₂	5,1	301,72	815,3

5917 Nm³/h (Menge wie bei katalyt. Dehydrrierung von i-Butan zur Gewinnung von ET-10)

- 12107 kg/h

Sp. 100,0% 5917,10 Nm³/h 12106,55 kg/h



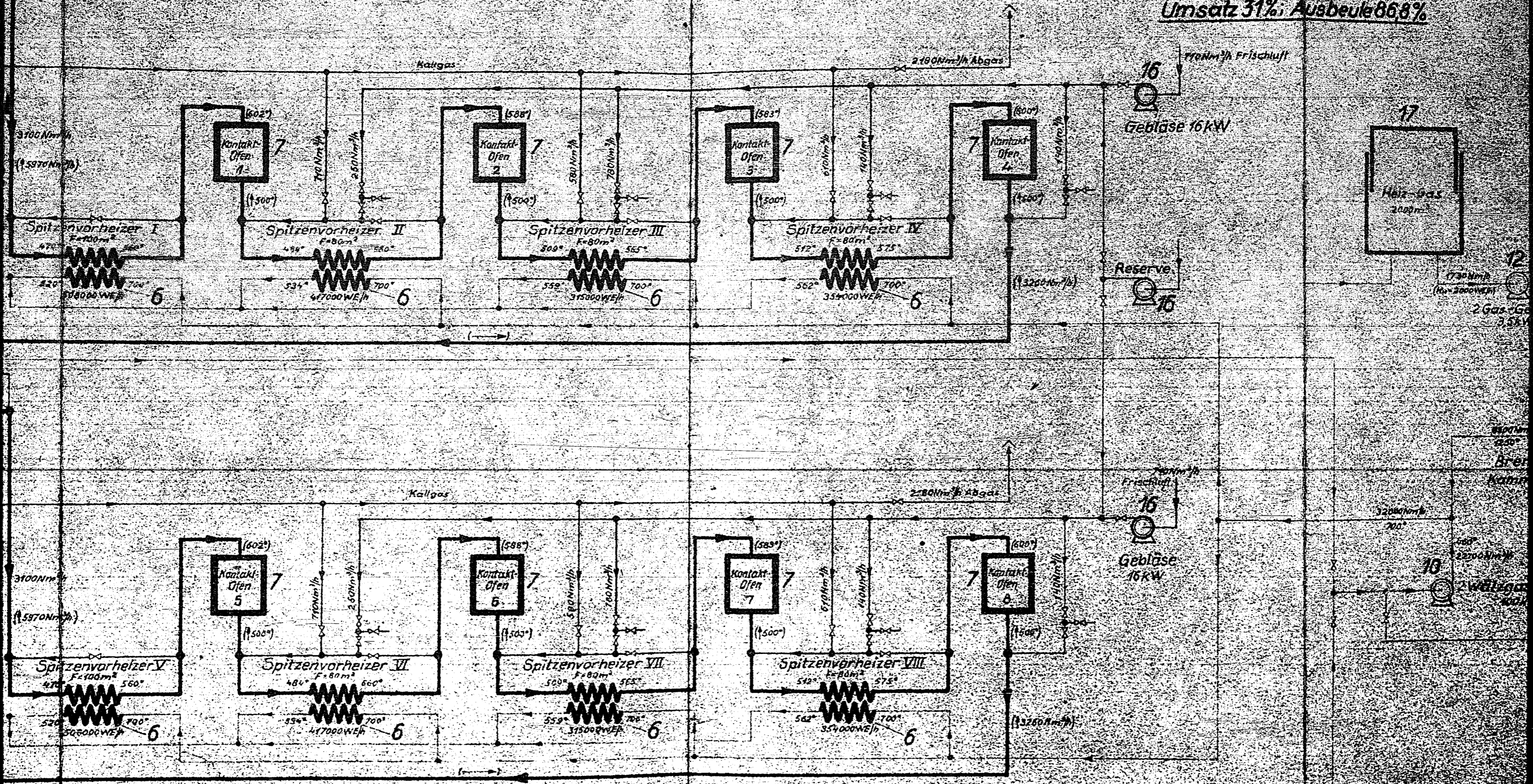


Handwritten notes:
 zur Kompression
 4000 m³/h
 2000 m³/h
 6000 m³/h
 120
 100
 120
 100
 120
 100

Handwritten notes:
 Pumpe 2kN
 2
 2
 300 m³

Katalytische Dehydrierung nach

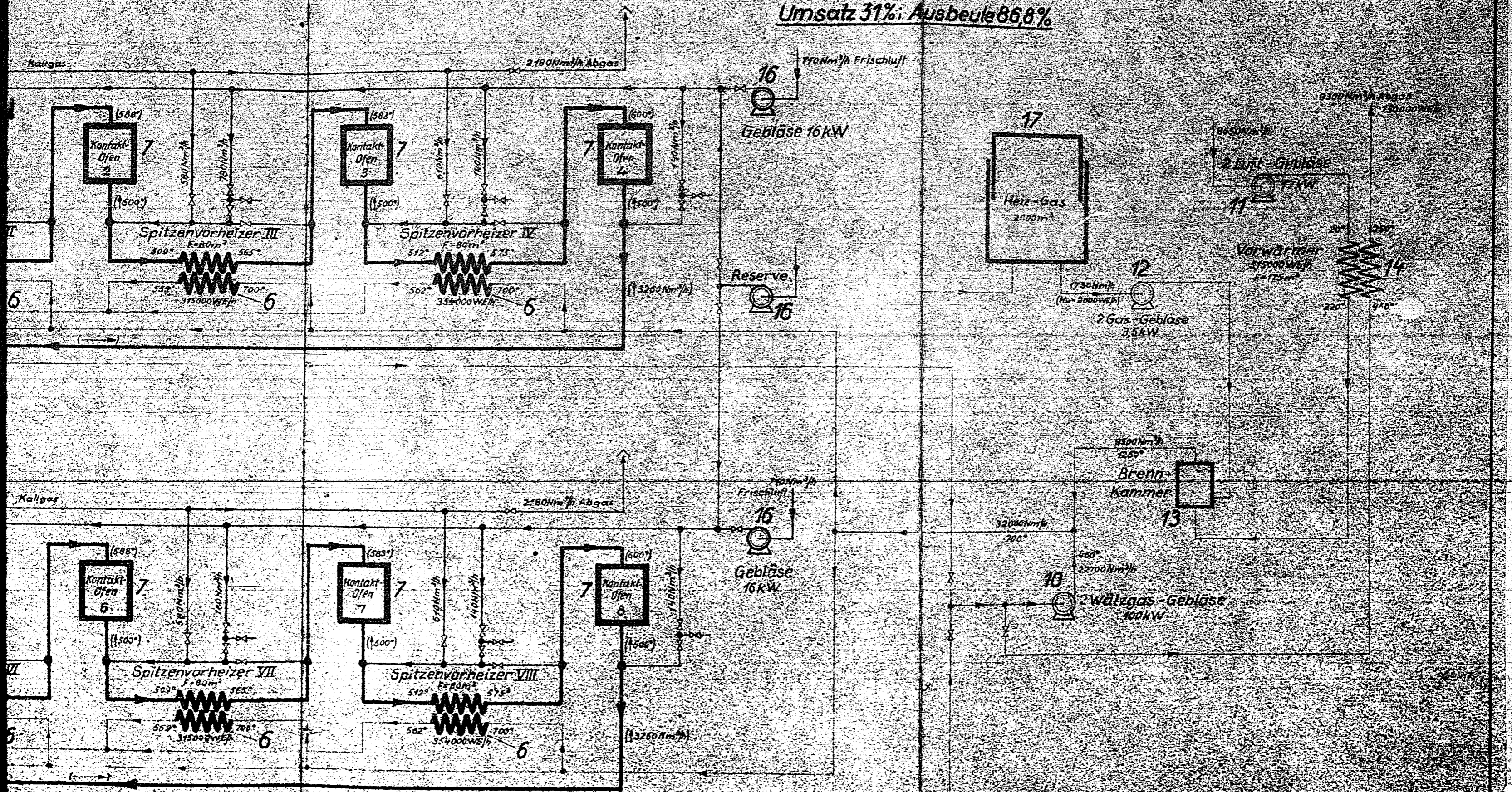
Umsatz 31%; Ausbeute 86,8%



Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Regeneratoren

Katalytische Dehydrierung nach Dr. Conrad

Umsatz 31%; Ausbeute 86,8%



Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Regeneration

B. Sk. 30a

Technische Unterlagen
zur Bauteilung des AT244 - Verfahrens
aus den Besprechungen in Leuna am 8. - 10.6.42

Teilnehmer:

von Leuna: O.I. Kainke
Dr. Kading
Dr. Orlicek
Dr. Schmidt zeitweise
Dr. Fischer
Ing. Weith

von Oppau: O.I. Glenne
O.I. Schröder
Dr. Hegelmann

Ein Protokoll über das Ergebnis der Besprechung wurde bereits in Leuna aufgestellt. Die nachfolgenden Notizen sollen einige der besprochenen technischen Daten wiedergeben.

Dehydrierung. Das flüssige Notan wird in 2 Verdampfern unter ca. 3 atm Druck verdampft und über Wärmetauscher und Spitzenwärmer der Ofenanlage zugeleitet. Die Verdampfer sind mit Tauchrohren versehen, so daß bei ansteigendem Druck im Verdampfer der Niveauspiegel gesenkt und die Heizfläche verringert bzw. ausgeschaltet wird. Die Leunener Ofenanlage (5 Ofen + 2 in Reserve) ist für 70 - 80 000 tato Alkylat betriebsfertig erstellt. Wegen knapper Gasbelieferung fährt z. Zt. nur 1 Ofen, der nach Angabe von Obering. Kainke seit 10 Tagen mit 85 % Ausbeute fährt.

Leistung: 1 Ofen leistet 6 500 tato Olefine, entsprechend 14 000 " Alkylat.

Für Blechhammer seien demnach 3 + 1 Ofen erforderlich. Das Konstruktionsbüro Leuna rechnet mit 20 % Umsatz.

Die Ausbeute sei im Laboratorium 90 - 93 %.

Beim Anfahren habe man in den Ofen 60 - 65 % erhalten.

Heute könne man bestimmt über 82 % erreichen,

praktisch könne man mit 85 % rechnen, man hoffe noch höher zu kommen.

Konstruktives: 1 Ofen besteht aus 3 Bündeln mit je 16 Rohren von 76 mm äußeren Durchmesser und 3 mm Wandstärke, jedes Kontaktrohr hat seine eigene Schleuse. Im Feuergasraum jedes Kontaktrohrbündels sitzt zentral ein Verdränger zur Erhöhung der Gasgeschwindigkeit. Jede Gruppe aus 16 Rohren ist mit einem im Gasraum liegenden Zahnkranz angetrieben. Es hat sich als sehr wesentlich herausgestellt, diesen Zahnkranz vor Kontaktstaub zu schützen um ein Fressen der Zahnräder zu verhindern.

*) Schleusen-Gruppe

dann, es wird demnach ein kleiner Strom Spülwasser eingeführt. Die Kontrolle des Kontaktflusses unter jedem Kontaktrohr erfolgt mit Strömungsbein, die Schienebanker werden mit Isolierkabel kontrolliert.

Jeder Ofen besitzt 3 Bündelverbürmer von je $1,97 \text{ m}^2$; 2 davon sind aus Schmiedeeisen, der 3te aus Stahlguss. Dazu kommt ein Spitzenverbürmer von 39 m^2 , der auf eine Temperatur von 490 bis 530° (heute 500°) erhitzt. Der äußere Ofendruckwasser beträgt oben $4,4 \text{ m}$, unten 5 m , die Ofenhöhe ohne Bunker $6,25 \text{ m}$.

Die mit ca. 650° anfallenden Abgase dienen zur Batauvorwärmung im Spitzgenofenizer und anschließend zur Luftvorwärmung. Der Ofenwirkungsgrad soll 66 bis 72 % betragen.

Bemerkenswert ist, dass der kugelförmige Kontakt zur Brückenbildung und damit zur Verstopfung neigt, wenn das Verhältnis von Kontaktdurchmesser zum Rohrdurchmesser $1 : 10$ überschritten. Zu große Kontaktanfangung auf also vermieden werden.

Der Betrieb wird nicht direkt nach den Temperaturen geregelt, sondern es haben sich als zuverlässiger erwiesen, nach der Gasdichte zu lenken.

Der Kontakt beflusst sich im Ofen 2-5 h auf Reaktions Temperatur. Die Schmelzzeit beträgt 2,5 bis 6 h. (Die Haltbarkeit des Kontaktes wurde im Jan. 42 mit 300 bis 500 h angegeben.)

Die Kontaktregeneration vollzieht sich in einem regenerativen Gasofen bei $400 - 450^\circ$. In einem ringförmigen Schacht wird der Kontakt durch ein Walzgebläse radial mit Stickstoff und 2 % Sauerstoff durchblasen. 2 bis 3 Ofen besitzen einen Regenerator.

Um das weiche dehydrierte Gas von Kontaktschmutz, Ruß, etc. zu reinigen, wird in die Abgasleitung bei etwa 130° Gastemperatur Wasser eingespritzt und das Gas 2-4t. mit etwa $70 - 80^\circ$ in eine Filteranlage mit Filtersäcken geleitet. Man glaubt die Filteranlage für zukünftige Anlagen durch ein Ölwaschermachen ersetzen zu können.

Die sehr umfangreiche Mes- und Regelanlage hat sich nach Angaben des Betriebs (Dr. Fischer) bisher sehr gut bewährt.

Kondensation und Ölwasche. Zum Abtrennen des gebildeten Wasserstoffs und Methans wird das Gas in der Kompressorenanlage in 3 vertikalen Kompressoren je $3.430 \text{ m}^3/\text{h}$ verdichtet u. die C_2 Anteile mit Wasserkühlern herauskondensiert. Die Verdichtung wird auf 10 atü durchgeführt, weil die Kompressoren für diesen Druck vorhanden waren, obwohl ein geringerer Druck ausreicht. Es hat sich herausgestellt, dass es wirtschaftlicher ist, das Gas vor der Ölwasche mit Sole in Nachkühlern auf etwa 5 bis 6° zu kühlen. Die Temperaturgrenze ist durch die Bildung von Gashydraten gegeben, da andernfalls Eisbildung auftritt.

Das gekühlte Gas durchströmt dann mit 9 atü die Ölwasche, um den Wasserstoff noch weiter von C_2 zu befreien. Die Ölwascher bestehen aus

(1) um die C_2 Kohlenwasserstoffe abtrennen zu konzentrieren

1 + 1 Rohrbündeln mit je 55 Röhren von je 100 mm Durchmesser die mit 15 mm Maschenringen gefüllt sind. Das Öl wird durch eine Spinne über die Ringfüllung in den Röhren geleitet, die außen mit 25%iger Methanollösung auf 5°C gekühlt sind.

Nachdem das beladene Öl in 1 + 1 liegenden Röhren mit Hochdruckdampf erhitzt ist, erfolgt die Entspannung und Entgasung in 1 + 1 Entspannungstürmen von ca 1 m Durchmesser. Der Umlauf beträgt 8 bis 16 m/h je nach Belastung.

Isomerisierung. Das Verfahrensschema für die Isomerisierung wurde von Dr. Pohl bei einer Besprechung am 17.3.42 in Leuna mitgeteilt. (s. Anlage 1) Die für Leuna vorgesehene Apparatur ist nach Angabe von Herrn Dr. Orlicsek aus Anlage 2 zu errichten. Eine Kühlwasserführung soll in der warmen Jahreszeit die HCl-Abscheidung mit größerer Sicherheit ermöglichen. Der Umsatz an C_4 im Ofen beträgt höchstens 30 %. Als Füllung eines Ofens sind 750 kg Al_2O_3 über einer Maschenringfüllung vorgesehen. Der Kontakt sei 3 Wochen brauchbar. Die Gasströmung erfolgt von oben nach unten. Die Anlage in Leuna soll ca 4.000 t/a C_4 umsetzen.

Alkylierung. Erfahrungsgemäß setzen sich 1 t Olefin mit 1,2 t C_4 zu 2,2 t Alkylat um. Diese Zahlen sind höher als die theoretische Ausbeute, entsprechen aber der Erfahrung in der Versuchsanlage in Leuna. Der Prozeß spielt sich am vorteilhaftesten bei 0°C ab.

Für die Mischeranlage sind Mischer von je 12 cbm Inhalt mit Rührwerken von 18 kW vorgesehen (16 kW sind ausreichend). Die Versuchsanlage in Leuna besitzt einen Alkylierbehälter von 3 m³ Inhalt, die Vergrößerung auf das 4-fache bedeutet kein Risiko. Vorgesaltet sind 2 Behälter von je 100 m³, als Zwischenbehälter sind 3 Behälter von je 100 m³ vorgesehen. Im Mischer befinden sich gleiche Raumteile Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffgemisch. Für jeden Behälter ist eine H_2SO_4 -Dosierung vorgesehen. Ein Rührbehälter setzt 5 cbm/h Rohalkylat einschließlich Ethanüberschuss, jedoch ohne den Kältekreislauf und ohne H_2SO_4 durch. Die Verweilzeit im Mischer beträgt 50 min.

Im austretenden Gemisch befinden sich etwa 16 - 18 % Alkylat. Dr. Pohl äußerte sich auf Anfrage hierzu, daß er in dieser Konzentration keine Grenze nach unten sehe, wenn es sich - wie bei einer etwaigen Voralkylierung - um das Alkylieren von Olefinen in Gemischen mit sehr viel gesättigten K₄ handelt. Die Alkylierung sei zum Entolefinieren hervorragend geeignet. Mit nicht umgesetzten Olefinen im Alkylat ist nicht zu rechnen.

Für die Eigenschaften des Alkylats hat sich als vorteilhaft gezeigt nach der Vorschrift zu arbeiten, daß wenigstens 50 Raumteile der

flüssigen Mischung hinter den Wischern aus C_4 bestehen muß. Wenn der Anteil an C_4 größer ist, so ist es noch vorteilhafter, da weniger H_2 -Butan im Rohalkolat vorhanden ist, umso besser wird das Alkylat.

Die Reaktionswärme wird von Leona mit 850 kcal je 1 kg Alkylat angegeben. Diese Wärmemenge ist im Salzkreislauf abzuführen.

Das Alkylat - C_4 - Gemisch hat ein spezifisches Gewicht von 0,76 bis 0,57 (bei ca. 15° C_4).

Feinabscheidung. Um die Schwefelsäure weitgehend aus dem Alkylat - C_4 - Gemisch zu entfernen wird in der Feinabscheidung nach der groben Abscheidung der Säure auf 20 bis 40° erwärmt. In den Feinabscheidebehältern sei für einen Umlauf von 11 t ein Fassungsvermögen von 77 cbm vorgesehen. Man habe zuerst mit einer Verweilzeit von 1 bis 2 h in der Feinabscheidung gerechnet, die man aber auf 3 bis 4 h erhöhen wolle.

Laugewäsche. Hinter der Feinabscheidung ist eine zweistufige Laugewäsche vorgesehen, in welcher das Alkylat - C_4 - Gemisch mit 20%iger Natronlauge behandelt wird.

Alkylat-Trennung und Destillationen. In der Vortrennung (Stabilisierung) werden bei etwa 0,4 bis 0,5 fachen Rücklauf die C_4 - und C_5 -Bestandteile aus dem Alkylat abgetrieben.

Die abgetriebenen Kohlenwasserstoffe werden in der 1. C_4 - C_5 - Kolonne getrennt. Eine vollständige Trennung beider Bestandteile durch Destillation ist wegen des sehr stark ansteigenden Energiebedarfs nicht möglich. Man begnügt sich deshalb mit einer unvollkommenen Trennung. Eine Reinheit von 85% C_4 im Destillat und 3% C_4 im Sumpf kann mit einem fachen Rücklaufverhältnis erreicht werden. Etwas Wasser aus der Laugewäsche geht aprotrop mit der C_4 über. Der Sumpf ist trocken. Von Herrn Dr. Orlicek wurden aufgrund eingehender rechnerischer Ermittlungen die aus Anlage 2 ersichtlichen Verbrauchsdaten an Dampf, Wasser, sowie die Kolonnenquerschnitte je 1 Stute C_4 im Destillat bei verschiedenen Trennungsgraden erhalten. Die Einsparungen, die in den übrigen Verfahrensstufen durch höhere Reinheit des C_4 erhalten werden, sind über 85% C_4 -Gehalt so gering, daß sie durch die höheren Trennkosten der Destillation übertroffen werden. Bezüglich der Belastung der Kolonne teilte Herr Reinke in diesem Zusammenhang mit, daß Dr. Eberhard Vollen, in einer Siebbodenkolonne mit Butan bei 10 at Dampfgeschwindigkeiten von 16 bis 26 cm/sec erreicht habe. Die Untersuchungen von Dr. Orlicek beziehen sich auf 50 theor. Böden, was etwa 80 effektiven Kolonnenböden entspricht. Bei 85% C_4 -Gehalt sind je 1 t rein C_4 im Kopf ca. 0,82 t Dampf, 5,5 m³ Rückkühlwasser bei ca. 7° Temperaturerhöhung des Abwassers und ca. 0,5 m³ Kolonnenquerschnitt erforderlich.

1) Diese Zahlen sind wohl etwas zu hoch, da die Werte für C_4 bei 25° berechnet sind.

Bei 95% $i C_4$ im Kopf steigt das erforderliche Rücklaufverhältnis auf 10, bei ca 70% $i C_4$ sinkt es auf etwa 2,1.

Für die Produktion von 70 000 t Jato Alkylat sind zur $i C_4$ -Trennung 3 Kolonnen vorgesehen, eine Raschigring-Kolonne von 2,4 m Durchmesser und 20 m Höhe und zwei Glockennodenkolonnen von 2,4 bzw. 2,8 m Durchmesser und 75 Böden. Eine der drei Kolonnen gilt als Reserve. Herr Keinke hofft, daß die größte Kolonne allein schon die ganze Produktion bewältigt.

Das hauptsächlich bei der Isomerisierung entstehende Propan muß aus dem i -Butan durch eine Propankolonne abgetrieben werden. Leuna rechnet dabei wegen der geringen Propanmengen mit einem Rücklaufverhältnis von 20 bis 50.

Das aus der Vortrennung kommende n-Alkylat wird einer Redestillation unterworfen, wobei die Anteile über 190° abgeschnitten werden. Man rechnet damit, daß nur 2% über 197° Siedendes verhanden sind. Will man auf besonderen Wunsch des RM noch eine Hochstabilisierung für das Reinalkylat anschließen. Dr. Keding glaubt, daß dies wahrscheinlich überflüssig ist.

Schwefelsäure-Regeneration. Der garantierte Verbrauch an Schwefelsäure in der Alkylierung beträgt 12-15% bezogen auf Alkylat. Die in der Alkylierung verbrauchte Schwefelsäure wird mit Wasser auf 50 Gew.% verdünnt. Dabei fallen die Verunreinigungen (Harze) aus. Die 50%ige Schwefelsäure wird dann in Bleirohrverdampfern und anschließend in Fading-Kesseln auf bekannte Weise wieder auf 95-96% konzentriert. Die weitere Konzentrierung auf 98% geschieht durch Zugabe von Oleum.

Silberwäsche. Für eine etwaige Silberwäsche zur Konzentrierung des Butylens wurde folgendes bemerkt: Herr Keinke glaubt, daß für eine Silberwäsche eine Investierung von 30 t Silber notwendig wäre. Da die Verweilzeit der Silberlösung von Dr. Pohl bei der Auswaschung nur mit 5 sec. und bei der Austreibung mit 10 sec. angegeben wurde, erscheint Capau diese Investierung zu hoch.

Dr. Orlicek glaubt, daß bei einer etwaigen Entolefinierung für das Butan von Gleichhammer ein Herausholen der Olefine bis auf 0,1% gut erreichbar sei. Dies sei nur eine Frage der Reinheit der auflaufenden Silbernitratlösung, die aber notwendigenfalls durch Ausblasen mittels Stickstoff stets erreicht werden könne. Zu beachten sei, daß sich auch etwas Butan (ca 1%) in der Silberlösung löst.

Es wurde von Leuna noch darauf aufmerksam gemacht, daß die Apparatur mit Silber ausgekleidet sein müßte, da nach Angabe der A.S.P. Gummiierung nicht haltbar sei.

+ bzw. ...

Allgemeine Bemerkungen über die Anlagekosten. Herr Keinke bemerkt, daß seit 1958 für die Apparaturen Verteuerungen eingetreten seien, die 40 % und teilweise sogar bis 50 % betragen. Für Montagen sei mit 22 bis 25 % des Apparatwertes zu rechnen. Nach Angaben unserer techn. Abteilung (Herrn S.I. Forsthoff und D.J. Venus) sind die angegebenen Verteuerungen für die Apparaturen zu hoch und können mit höchstens 20-30 % in Anspruch gestellt werden. Allerdings sei man heute mitunter gezwungen, abnormale Apparate, die gerade greifbar sind, zu bestellen. Die Verteuerungen hinsichtlich der Montagen und Bauvorbereitungen werden auch von T.A.Lu bestätigt. Für Gebäude rechnet Herr Keinke heute mit rd 40 bis 45 je 1 m² umbautem Raum. Ähnliche Zahlen werden auch von T.A.Lu bestätigt. Infolge der Unsicherheit der Preise erscheint es auch berechtigt für Unvorhergesehenes heute 12 bis 15 % gegenüber 10 % der Kriegszeit einzusetzen.

Für eine Anlage mit einer Leistung von 70 000 bis 80 000 jato - Äquivalent wurden von Seuna zusammen mit Lu bei der Kostenüberprüfung folgende Anlagekosten, fertig montiert, einschl. Gebäude, jedoch ohne allgemeine Anlagen und ohne Energieanlagen erhalten.

Mischeranlage	ca	2.23	Mill. RM	
Kaltkreislauf u. Maschinenbau	"	0.78	" "	3.87
Feinabscheidung u. Laugewasche	"	0.86	" "	
Stabilisierung	"	0.55	" "	
i - n - Trennung	"	1.80	" "	
Propankolonne	"	0.27	" "	3.33
Rekristillation	"	0.35	" "	
Nachstabilisierung	"	0.26	" "	
Sa		7.20	Mill. RM	

auf dieser Grundlage wurden die aus Anlage 4 ersichtlichen voraussichtlichen Anlagekosten und Energien etc. für eine AT - Anlage mit 47 500 jato Butangemisch geschätzt. Unter Mitbenutzung von Unterlagen von Obering. Siempe wurde zum Vergleich eine Anlage für den gleichen Einsatz, jedoch mit Dehydrierung über den Chlorweg geschätzt. (Vgl. Anlage 5)

Verteiler:

- Herrn Dir. Dr. Müller-Sunradi
- " Dir. Dr. Goldberg
- " Dr. Witsol
- " Obering. Siempe
- " Dipl. Ing. Schröder

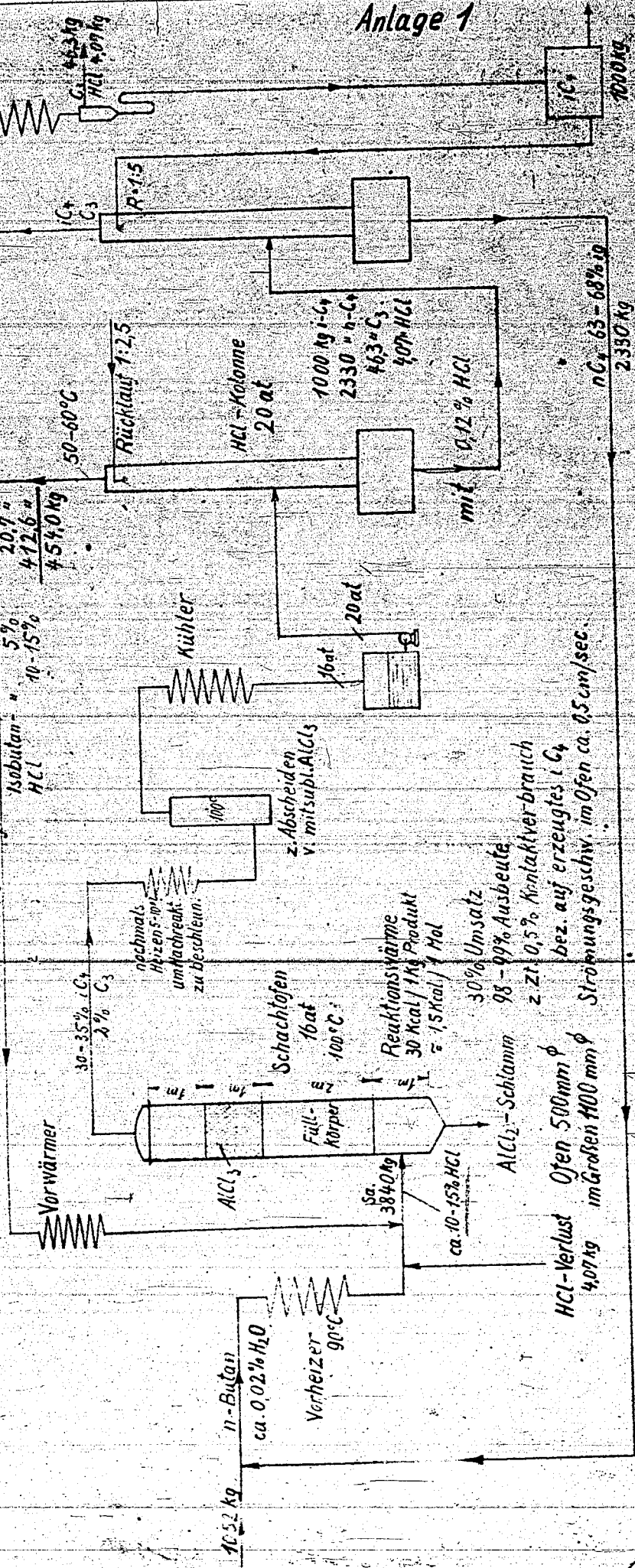
Isomerisierung

nach Referat Dr. Pohl
am 17.3.42

(Zahlen für 1000 kg i-Butan)
u. 95% Ausbeute

von uns ergänzt

Kreislauf = Propanspiegel 5%
Isobutan " 5%
HCl " 10-15%
~ 20,7 kg
20,7 kg
412,6 kg
454,0 kg



Material: Eisen, da kein H₂O

Buro Sparte I

NB Zahlen für Durchsätze
nicht ganz sicher!

Isomerisierungsanlage

für eine stündliche Verarbeitung von 1,56 t n C₄

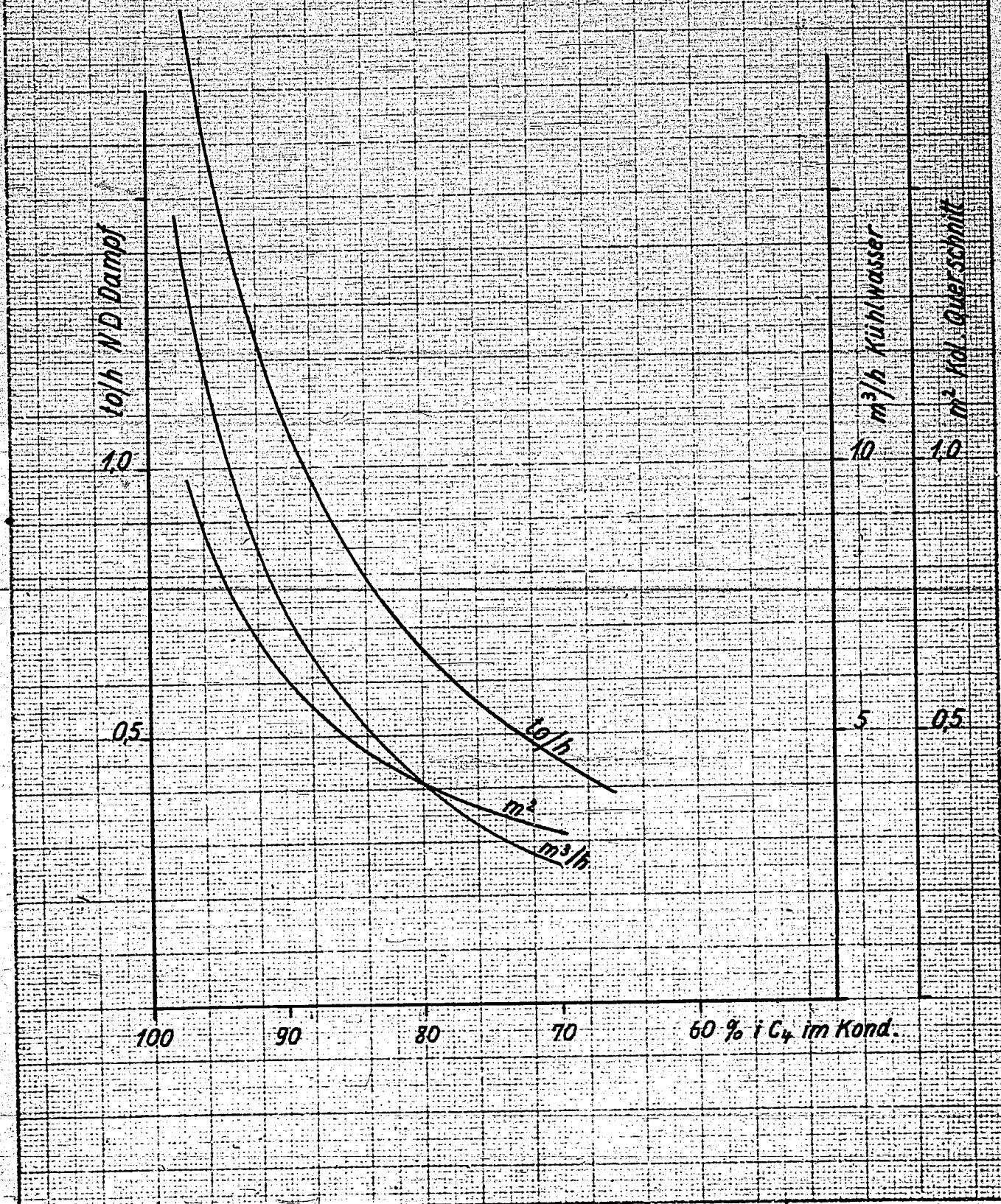
Apparateverzeichnis nach Angaben von Leuna am 8.6.1942.

- 1 + 1 Pumpen je 5 m³/h, 4-23 atü
 - 1 Verdampfer 8,7 m², bei 102° C
 - 1 Mischkürting für H Cl
 - 1 Türmchen mit Prallblechen:
 - 3 Öfen je 1 m Ø mit Mantelheizung, 2 m Raschigringfüllung, im Kontakt,
 - 3 Abscheider, geheizt
 - 2 Kühler (zu Al Cl₃-Abscheidung) bis 30° C
 - Verflüssigung
 - 2 Lagertanks je 7,5 m³
 - 1 + 1 Pumpen je 6 m³/h, 15-30 atü
 - 2 Schlangenvorheizer 23 m²
 - 1 H Cl-Kolonne 1000 mm Ø
 - 2 hochgestellte Kondensatoren je 75 m²
 - 1 Kaltwasserkühler für Butankreislauf (Kältekreislauf)
 - 1 Kühlwasserbehälter
 - 2 Kaltwasserpumpen je 80 m³/h
 - Einrichtung zum Spülen der Sicherheitsventile mit trockenem Stickstoff
 - " " " " Pumpenstopfbüchsen mit Benzin,
 - zur Vermeidung von H Cl-Anfressungen.
- Die Rohrleitungen zwischen Verdampfer, Öfen und Abscheidern sind geheizt.

Anlage 3

Aufwand f. d. Erzeugung v. 1 Stuto
 iC_4 (70 ÷ 95%) aus 56% igen.

Kolonne mit 50 th. Böden $\Delta = 1,27$



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Nach Leuna BSk 15 (Dr. Orlicek)

VERLEBENDE IN A-BEDIEFUNG FÜR 1950

in Prozent der Gesamtzahl

ANLAGE MIT KUNSTSTOFF-DECKUNG, BEWEISUNG, AB UND BEI EINER STUNDENLOHNSHÖHE

nach erzieltem Lohnniveau

	Anlagekosten Mill. RM	Anlagen brutto t	Sonder t/a	Strom kW	Wasser m ³ /a	Wärme 10 ³ kWh/a	Masse t/a	10 ³ m ³ /a
Katalytische Zehydroxylierung	4.2	4.200	4,5	450	290	1.500		
Kontraktion u. Verflüssigung	1.118	1.100	0,5	920	500			
Mischbildung u. Alkohole	0.230	300	1,5	35	20			
Trichteranlage	1.93	1.700	1,0	250	5			
Kühlanlage	0.65	670	20,0	20	300			
H ₂ SO ₄ -Konzentration	0.54	550	0,5	27	105			
Parasubstanz u. Isoketone	0.64	720	1,5	125	10			
Stabilisierung	0.27	450	15,0	50	110			
Isomerisierung	0.85	730	4,0	40	300			
Vorfraktion	0.20	300						
u. n. Trennung	1.6	1.500	25,0	200	2.200			
Propankolonne	0.24	230						
Rekristallisation	0.30	250						
Wachstabilisierung	0.23	220						
Gesamte Anlage	13.578	13.000	75,4	2.120	3.980	2.700		
mit Wachstabilisierung								
ohne Alkohole, Alkohole und ohne Isoketone-Anlagen								

22.6.1942

Wird Sparte I
 Verbrauchs- u. Bedarfswerten für 1.1.1. - Periode, Chlorierung etc. mit Angaben
 Quantitäten aufgeführt

Anlage mit Chlor-Verfahren, 45.000 Liter, 1.1.1. - Periode, Chlorierung etc. nach an-
 liegender Konzeptions- u. Anlage- u. Anlagenveranschlagung als Kalkül- u. Exekutivierung.

Anlagekosten Mill. RM	Eisenbedarf t	Dampf t/h	Strom KW	Wasser m ³ /h	Heizwert 10 ³ kWh	Oz m ³ /h
1.4	1.500	6.2	260	475	-	-
2.9	1.900	2.6	320	155	1.600	-
2.5	2.200	2.6	600	250	-	500
1.65	1.450	0.7	175	4	-	-
0.68	670	20.0	26	300	-	-
0.54	550	0.5	27	195	900	-
0.55	620	1.2	30	8	-	-
0.48	350	2.5	60	60	-	-
0.85	780	6.0	40	300	-	-
1.26	1.300	-	-	-	-	-
0.22	210	25.0	120	1.600	-	-
0.30	250	-	-	-	-	-
0.25	220	-	-	-	-	-
12.76	12.060	66.3	1.712	3.337	2.500	500

Gesamte Anlage
 mit Nachstabilisierung
 ohne allgem. Anlagen
 u. ohne Energie-Anlagen

12.76
 Mill. RM

12.76
 Mill. RM

Anlage 5

Dampf 5.5. Nestl.

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Labor-Bericht Nr. 1723
28.10.43

Herrn Dr. Schütze
z. Verbleib

Dr. Blümel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-
bezw. N-Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

Inhaltsverzeichnis

Übersicht

Beschreibung der Versuchsanlage

Alkylierung von Isobutan mit einem
Isobutan-Dehydriergemisch

Alkylierung von Isobutan mit einem
N-Butan-Dehydriergemisch

Gewinnung von olefinfreiem N-Butan
aus Roh-N-Butan

Zusammenfassung.

Gez. G. Wietzel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-
bezw. n-Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

Übersicht

Die Versuche zur Alkylierung von Isobutan mit den Butenen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator lieferten sowohl bei den Laborversuchen als auch in einer halbertechnischen Versuchsanlage in Op. 195 sehr gute Ergebnisse.

Die in Oppau (Dr. Conrad-Dr. Häuber) in halbertechnischem Maßstab durchgeführten Versuche zur Dehydrierung von Isobutan und n-Butan lieferten größere Mengen an Gasgemischen, welche in Op. 195 teilweise der Polymerisation (Dr. Schütze), teilweise der Alkylierung zugeführt wurden.

In der vollkommen kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage wurde die für die Alkylierung günstigste Temperatur von $0,2^{\circ}\text{C}$ durch Verdampfen eines Isobutanüberschusses in der Reaktionszone erreicht. Mit 21 Liter Schwefelsäure-Katalysator konnte eine Dauerleistung bis $0,15$ tete Rohalkylat erzielt werden.

AMMONTAKLABORATORIUM OPPAU

28.10.43
Dr. Bl/S.

Gez. G. Wietzel

Alkylierung von Isobutan mit Isobutan-
bezw. N-Butan-Dehydriergemischen in einer Versuchsanlage.

Übersicht

Die Versuche zur Alkylierung von Isobutan mit den Butenen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator lieferten sowohl bei den Laborversuchen als auch in einer halbtechnischen Versuchsanlage in Op. 195 sehr gute Ergebnisse.

Die in Oppau (Dr. Conrad-Dr. Häuber) in halbtechnischem Maßstab durchgeführten Versuche zur Dehydrierung von Isobutan und n-Butan lieferten größere Mengen an Gasgemischen, welche in Op. 195 teilweise der Polymerisation (Dr. Schütze), teilweise der Alkylierung zugeführt wurden.

In der vollkommen kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage wurde die für die Alkylierung günstigste Temperatur von $0-2^{\circ}$ durch Verdampfen eines Isobutanüberschusses in der Reaktionszone erreicht. Mit 20 Liter Schwefelsäure-Katalysator konnte eine Dauerleistung bis 0,35 tato Rohalkylat erzielt werden.

Beschreibung der Versuchsanlage in Op. 195.
(siehe Schema und Lichtbild)

Die Anlage ist für eine vollkommen kontinuierliche Arbeitsweise geeignet. Das von der Dehydrieranlage kommende Gemisch aus Paraffin und Olefin ist ebenso wie das Isobutan aus dem Tanklager in flüssigem Zustande. Da die Mengemessung mit Hilfe von Meßscheiben, Meßscheibe Nr. 2 für Dehydriergas, Meßscheibe Nr. 3 für Isobutan, erfolgte, so wurde vor jede Meßstelle ein Druckkühler gesetzt, damit auch bei höheren Außentemperaturen die Ausgangsstoffe flüssig sein können. Nach den Meßscheiben wurden die beiden Ströme vereint und gut gemischt (Plattenmischer). Die folgenden, auswechselbaren Chlorcalciumtürme sollen vorhandenes Wasser aus dem Gemisch entfernen. Hierauf tritt das Kohlenwasserstoffgemisch von unten nach oben in das Reaktionsgefäß (250x1600 mm) ein, wobei es mit der Kontakt-Schwefelsäure in Berührung kommt. Ein Hörschrührer mit ca. 650 Umdrehungen pro Minute sorgt für eine gute Emulsionsbildung. Die Meßstellen für die Temperaturen sind in einem Abstand von 250, 650 und 1250 mm von unten nach oben angebracht.

Der Druck im Reaktionsgefäß wird durch die Einstellung des Entspannungsventiles so niedrig gehalten, daß ein Teil des flüssigen Isobutans schon in der Reaktionszone verdampft, so daß die gewünschte Temperatur mit dem Druck eingestellt werden kann (z.B. 0° bei einem Druck von ca. 0,4 atü). Mit Hilfe einer Pumpe kann jederzeit frische konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgefäß gebracht werden, nachdem die verbrauchte Säure vorher entfernt wurde. Die zur Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge Isobutan ist nach der Entspannung gasförmig, wird mit Hilfe eines Kompressors wieder verflüssigt und kann nach dem Druckbehälter 2 oder 3 geleitet werden. Im Nebenschluß zu dieser Leitung ist ein ca. 20 cbm fassender Gasometer als Puffer eingesetzt, da mit dem Kompressor wegen seiner zu großen Leistung nur periodisch gefahren werden konnte.

Aus dem Reaktionsgefäß tritt nun ein Gemisch von Rohalkylat und nicht umgesetzten Bestandteilen (n-Butan und überschüssiges Isobutan) mit etwas mitgerissener Schwefelsäure in den ersten Abscheider (200x3300). Von hier aus in den zweiten Abscheider (250x1600 mm), an dem ein Hampsometer angebracht ist, das die Höhe der Flüssigkeit im Abscheider anzeigt. Im zweiten Abscheider ist unter normalen Verhältnissen keine Schwefelsäure abzulassen. Damit aber auch keine Spuren freier Schwefelsäure in die Druck-

kolonnen gelangen können, wird dieses Kohlenwasserstoffgemisch mittels einer Kreiselpumpe auf Druck gebracht und mit ca. 10%iger Natronlauge gewaschen. Durch den großen Wichteunterschied ist eine Trennung der beiden Flüssigkeiten in einem Turm (200x3300 mm) möglich und so wird am oberen Turmende das neutralisierte Kohlenwasserstoffgemisch abgeleitet, während die sich am Boden sammelnde Laugelösung abgezogen und wieder mit Benzin gemischt über einen Mischer umgepumpt wird. Das neutralisierte Kohlenwasserstoffgemisch gelangt nun in eine Stabilkolonne, mit Dephlegmator (150x12000 mm), in der unter Druck die Trennung des Rohalkylates und der Butane vor sich geht. Das aus dem Sumpf austretende Rohalkylat wird entspannt und in einem Meßgefäß aufgefangen. Das über Kopf gehende Gemisch aus Iso- und Normal-Butan tritt in eine zweite Druckkolonne (200x14000 mm) ein, um seinerseits getrennt zu werden. Diese Kolonne besitzt keinen Dephlegmator, sondern ist im Kopf mit einer Einspritzvorrichtung für Isobutan ausgestattet. Durch die Einspritzung einer ca. 5-6fachen Menge an Isobutan ist es möglich fast reines Isobutan zu bekommen. Das Isobutan, welches am Kopf der Kolonne austritt, wird in einem Druckkühler verflüssigt und gelangt über einen kleinen Zwischenbehälter zu einer Pumpe, von der aus ein Teil über die Meßscheibe Nr. 1 zur Einspritzstelle, der andere Teil in den Druckbehälter 2 oder 3 gebracht werden kann. Das N-Butan, welches den Sumpf der Kolonne bildet, wird über das Bodenventil in den Druckbehälter 1 geleitet. Von Druckbehälter 1 kann das N-Butan mit Hilfe einer Pumpe zur Dehydrier- oder zur Isomerisierungsanlage gepreßt werden. Von Druckbehälter 2 und 3 kommt das Isobutan mittels einer Pumpe zur Alkylierungsanlage.

Alkylierung von Isobutan mit einem Isobutan-Dehydriergemisch.

Schon bei den Laborversuchen zeigte es sich, daß bei der Alkylierung mit Isobuten in flüssiger Phase gegenüber der Alkylierung mit n-Buten etwas schlechtere Ergebnisse erhalten wurden. Dieser Umstand ist auf die starke Polymerisationsneigung des Isobutens zurückzuführen. Die Polymerisation des Isobutens kann aber durch einen entsprechend großen Überschuß an Isobutan weitgehend zurückgedrängt werden. Die Versuche in größerem Maßstabe wurden in der beschriebenen Anlage durchgeführt. Ein von der Dehydrierung von Isobutan (Dr. Conrad) anfallendes Gemisch wurde als Basis für Isobuten verwendet.

Das angewandte Isobutan hatte folgende Zusammensetzung:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

C_3H_8	2,6 %	C_3H_6	0,2 %
i- C_4H_{10}	87,1 %	C_4H_8	0,7 %
n- C_4H_{10}	9,2 %		
C_5H_{12}	0,2 %		

Das Isobutan-Dehydriergas (Dr. Conrad) hatte folgende Bestandteile:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

C_3H_6	0,4 %	C_3H_8	1,8 %
C_4H_8	31,8 %	i- C_4H_{10}	59,5 %
		n- C_4H_{10}	6,3 %
		C_5H_{12}	0,1 %

Zur Aufrechterhaltung eines großen Isobutanüberschusses wurden stündlich 111 kg Isobutan und 19 kg Dehydriergemisch durch das Reaktionsgefäß, in dem sich 25 Liter 96%iger Schwefelsäure als Katalysator befanden, geschickt. Um die für die Reaktion vorteilhafte Temperatur von 0° halten zu können, mußte der Druck im Reaktionsgefäß durch die Gasentspannung auf 0,5 atü vermindert werden. Das nun verbleibende Gemisch von Isobutan und Rohalkylat wurde durch die Pumpe auf 4 atü gebracht und nach der Wasche im Laugeturm in der Stabilkolonne in Rohalkylat und Isobutan zerlegt. Die Kolonne arbeitete bei 4 atü und hatte im Sumpf 140-145°C, während die Kopftemperatur bei 34°C lag.

Folgendes Ergebnis wurde bei einer 24stündigen Fahrzeit erhalten:

Durch die Anlage gingen:	Isobutan	2580 kg
	Propylen + Isobuten	172 kg
	n-Butan	290 kg
	Propan	78 kg
		<u>3120 kg</u>

Das Isobutan ist also bei Eintritt in das Reaktionsgefäß in einem 15fachen Überschuß gegenüber den Olefinen vorhanden. Durch die Entspannung werden 1160 kg Isobutan, der Olefingehalt dieses Abgases ist nur 0,005% - vergast und nach der Verflüssigung dem Ausgangsisobutan zugeführt, so daß in dem flüssigen Gemisch der Isobutanüberschuß von 17,5 auf 10,2 herabgesunken ist. Zur Bindung der bei der Bildung von Alkylat frei werdenden Reaktionswärme war die 3,3fache Gewichtsmenge Isobutan notwendig, oder es müssen 6,6 Mole

Isobutan für 1 Mol Alkylat verdampft werden, um die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 0° zu halten.

Der Durchsatz an Olefin war 0,49 (Vol. Olefin/Vol. Schwefelsäure/h.)

Nach der Stabilisierung konnten 302 kg Rohalkylat erhalten werden, d.h. 175 % Ausbeute auf eingesetztes Olefin bezogen. Dieses Rohalkylat hatte ein spez. Gewicht von 0,713, der Siedebeginn war 60°C und das Siedende lag bei 265°.

Es gingen über:

10 % bis 85°	60 % bis 155°
20 % " 100°	70 % " 183°
30 % " 113°	80 % " 205°
40 % " 125°	90 % " 250°
50 % " 136°	

Das Molekulargewicht war im Mittel 116.

Der bis 185°C siedende Anteil - Benzinfraktion - hatte ein Molekulargewicht von 114. Der Schwefelgehalt war < 0,01, der Olefinanteil zwischen 3-6,5 %, die Motoroctanzahl lag bei 91-92 Punkten. Der Dampfdruck nach Reid war 0,15-0,16 atü. Das Siedeverhalten des Rohalkylates nach der ASTM-Methode und die Siedekurve des Benzins nach einer 10-Bödenkolonne ist auf Blatt 1 zu sehen.

Im Technischen Prüfstand wurden die Octanzahlen, die Bleiempfindlichkeiten und die Überladekurven einiger Fraktionen bestimmt.

Fraktion bis °C	Schwefel in %	Mol. Gew.	% Olefin	Motoroctanzahl		Bleiempfindlichkeit
				unverbleit	+ 0,12 Vol % BTÄ	
120	< 0,01	101	1	91,5	110,9	16,5
135		101	2,1	91,5	110,7	16,5
150		104	1,7	91,2	110,4	16,3
165		108	1	91,0	109,7	15,9
185		114	0,6	90,7	108,9	15,2

Die Überladekurven sind aus dem Blatt 3 zu sehen.

Das bei der Stabilisierung anfallende Isobutan war ebenfalls praktisch olefinfrei (0,007 %).

Als Katalysator kamen 25 Liter 96%iger Schwefelsäure zur Anwendung. Die Säurekonzentration darf, was schon bei den Laborversuchen gezeigt werden

konnte, nicht unter 90 % sinken, da sonst ein immer größer werdender Anteil an Isobuten nicht an Isobutan gebunden wird und die Polymerisation daher immer stärker auftreten kann.

Alkylierung von Isobutan mit einem N-Butan-Dehydriergemisch.

Die bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butan ohne N-Butan-Zusatz erhaltenen Ergebnisse waren sowohl bei den Versuchen im Labor als auch in der halbertechnischen Anlage günstig. Das in größerer Menge anfallende Gas von der Dehydrierung von N-Butan sollte mit Isobutan alkyliert werden, wobei gleichzeitig ein N-Butan hergestellt werden sollte, welches die für die Isomerisierung notwendige Olefinfreiheit besitzt. Die Fahrweise der Anlage war wie bei der Isobutan-Isobuten-Alkylierung, nur mußte an die Stabilkolonne eine zweite Druckkolonne zur Trennung des Isobutan-N-Butan-Gemisches angeschlossen werden.

Das Dehydriergemisch hatte folgende Zusammensetzung:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

Äthan	0,2 %	Äthylen	0,1 %	
Propan	1,3 %	Propylen	0,7 %	
N-Butan	55,0 %	N-Buten	25,1 %	} 28,6 %
J-Butan	12,5 %	J-Buten	3,5 %	
Pentane	0,2 %	Amylene	0,2 %	
		Butadien	1,2 %	

Nach Betriebsanalysen von Dr. Conrad ist aber der Butadiengehalt etwa 1,5-2,0 %.

In 12000 kg Isobutan aus Leuna waren folgende Bestandteile:

(Gasanalytisches Labor Oppau)

Propan	0,8 %	Propylen	Spuren
J-Butan	87,1 %	Butene	2,0 %
N-Butan	8,3 %		
Rückstand	1,8 % (Mol. Gew. 74,2)		

Die für die Reaktion günstigste Temperatur von 0°C konnte durch die Minderung des Druckes im Reaktionsgefäß auf 0,4 atü und die dadurch bedingte Vergasung eines Teiles des flüssigen Gemisches in der Reaktionszone auf 0°+1° gehalten werden.

Der Olefindurchsatz wurde bei verschiedenen Versuchen von 0,43 bis auf 0,25 (Vol Olefin/Vol Schwefelsäure/h) herabgesetzt. Die Verminderung des Olefindurchsatzes hatte auch bei Erhöhung des Isobutanüberschusses keinen Einfluß auf die Klopfestigkeit des Benzin, doch war ein Ansteigen des Benzinanteiles im Rohalkylat unter gleichzeitiger Verkleinerung des ungesättigten Anteiles zu bemerken.

In einem Dauerversuch von 304 Stunden gingen folgende Mengen durch die Anlage, wobei 600 Liter = 1100 kg 96%ige Schwefelsäure als Katalysator verbraucht wurden:

	kg	%		kg	%
Äthan	9	-	Äthylen	4	-
Propan	279	0,89	Propylen	1568	4,97
Isobutan	24343	77,5	Butene		
N-Butan	4745	15,1	Amylene		
Pentane	499	1,59	Butadien	54	0,17
	29875	95,08		1626	5,14

Im Gesamten also: 31501 kg oder 103,5 kg/h = ca. 173 Liter Flüssigkeit/h. (spez. Gew. 0,6).

Der Olefindurchsatz war 5,15 kg/h d.h. bei einem spez. Gewicht von 0,6 = 8,6 Liter/h. Auf die 20 Liter Schwefelsäure-Katalysator bezogen 0,43. Das Isobutan-Olefinverhältnis war kurz vor Eintritt in das Reaktionsgefäß 15,5:1.

Bei der zur Erhaltung der Temperatur von 0°C im Reaktionsgefäß notwendigen Entspannung fielen 9800 kg = 4050 cbm Gas an, welche wieder verflüssigt wurden. Dieses Entspannungsgas hatte folgende Zusammensetzung:

Propan: 10 % = 980 kg
 Isobutan: 78 % = 7650 kg
 N-Butan: 12 % = 1170 kg

Der Olefingehalt dieses Gases betrug 0,02-0,03 %

Berechnet man nun die für die Entfernung der Reaktionswärme notwendige Menge an Isobutan und Propan, so zeigt sich, daß für 1 kg Rohalkylat 2,96 kg Isobutan und 0,33 kg Propan verdampft wurden. Oder in Molen ausgedrückt, daß für 1 Mol Rohalkylat 5,15 Mole Isobutan und 1 Mol Propan allein zur Kühlung aufgebracht werden müssen. Werden diese Zahlen in den Isobutanüberschuß einbezogen, so ist das Verhältnis Isobutan zu Olefin im Reaktionsgefäß 10,6:1. Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß auf 10 Teile Isobutan 2 Teile N-Butan kommen, wodurch

eine geringe Verschlechterung der Eigenschaften des Alkylates eintritt.

Nach der Druckwäsche mit Lauge gelangte das Gemisch aus Rohalkylat, Isobutan und N-Butan (stündlich 71,4 kg = 116 Liter bei einem spez. Gewicht von 0,615) in die Stabilkolonne, welche unter einem Druck von 3,0-3,3 atü stand. Die Sumpftemperatur war bei 135-145°C, während die Kopftemperatur durch den Dephlegmator auf 30-32°C gehalten werden konnte. Aus dem Sumpf wurden 2990 kg stabilisiertes Rohalkylat abgezogen. Die auf eingesetztes Olefin berechnete Ausbeute war 191 %. Die Stundenleistung der Anlage war daher 9,85 kg oder 13,9 Liter Rohalkylat. Das schwach gelbe Rohalkylat hatte folgende Kennzeichen: Spez. Gewicht 0,710, Molekulargewicht 115, Schwefel < 0,01 %, 1,25 % olefinische Bestandteile und eine Motoroctanzahl von 90,5. Der Siedebeginn war 68°C, das Siedeende 260°.

Es gingen über	10 % bis 90°	60 % bis 120°
	20 % " 100°	70 % " 128°
	30 % " 111°	80 % " 150°
	40 % " 114°	90 % " 220°
	50 % " 115°	

Die Untersuchung des Alkylatbenzins - bis 185° übergehend - zeigte folgende Ergebnisse:

Spez. Gewicht 0,703-0,705; Molekulargewicht im Mittel 110, Schwefelgehalt < 0,01 (0,0043 %), Hydrierzahl ϕ , Rückstand nach B.V.M. < 3,0 mg. Die Motoroctanzahl war zwischen 92,5-93,5, der Dampfdruck nach Reid 0,13-0,15 atü.

Die Siedekurve des Rohalkylates nach der ASTM-Methode und das Siedeverhalten des Benzins nach einer 10-Bödenkolonne ist auf Blatt 2 zu sehen.

Auf dem Techn. Prüfstand wurden Octanzahlen unverbleiter und verbleiter Fraktionen, sowie die Überladekurve (siehe Blatt Nr. 4) einiger Fraktionen bestimmt.

Fraktion bis °C	Schwefel in %	Mol. Gew.	% Olefin	Rückstand n. B. V. M.	Motoroctanzahl:		Bleiempfind- lichkeit
					unver- bleit	+0,12 Vol % BTA	
120	0,01	105	<1	<1 mg	94,1	111,0	15,0
135		112			92,9	109,6	14,6
150		117			92,8	109,5	14,6
160		110			92,2	109,4	14,95
185		123			93	109,8	14,75

Das über 185° siedende Produkt hatte eine MOZ von 86. Durch eine Fraktionierung bei 5 mm Hg wurden 2 Produkte erhalten, welche folgende Eigenschaften hatten:

23-60°	ca 70 %	MOZ 87	Hydrierzahl ϕ	Flammpunkt 63°
60-110°	ca 30 %	Cetanzahl 26 (= ca MOZ 70)	" 7,8	" 87°

Das nun aus der Stabilkolonne über Kopf gehende Gemisch aus Isobutan und N-Butan (stündlich 61,5 kg = 102 Liter flüssig bei einem spez. Gew. von 0,60) kam in eine weitere Druckkolonne, welche unter einem etwa 0,2 Atmosphären geringeren Druck als die Stabilkolonne stand. Die Sumpftemperatur war bei 39-41°, die Kopftemperatur bei 27-29°. Es konnte ein 84-86%iges N-Butan (Rest Isobutan) erhalten werden, welches aber noch 0,10-0,2 % Olefin enthielt. Das über Kopf gehende Isobutan war 95-97%ig (Rest Propan und etwas N-Butan) und enthielt nur Spuren (<0,01 %) Olefine.

Bei der Verwendung des Dehydriergases von Dr. Conrad machte sich der hohe Gehalt an Butadien sehr störend bemerkbar. Aus den Versuchen mit reinem N-Butan, die im Labor und in größerem Maßstabe durchgeführt wurden, konnte mit einem maximalen Verbrauch von 10 Gew.% konzentrierter Schwefelsäure je Rohalkylat gerechnet werden. Diese Zahl konnte jedoch durch den Butadiengehalt nicht erreicht werden. Es mußte, um die Säurekonzentration nicht unter 90 % sinken zu lassen, ein öfterer Wechsel der vorgelegten Katalysatormenge vorgenommen werden, so daß ein Säureverbrauch von 1100 kg = 37 Gew.% eintrat. In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei Absinken der Säurekonzentration unter

90 % in der Stabilkolonne ein schwarzer Schlamm und sowohl im Rohalkylat als auch im I-N-Butan-Gemisch ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd zu bemerken war. Der schwarze Schlamm war stark sauer und im Alkylat vollkommen gelöst, so daß eine einfache Destillation unmöglich wurde. Das Gemisch, welches aus dem Reaktionsgefäß austrat, wurde mittels einer Sihi-Pumpe von 0,4 auf 3,0-3,3 atü gebracht und unter diesem Druck in einem Mischer mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, so daß jede Spur von freier Säure entfernt werden konnte. Durch diese Laugewäsche, die bei ca 20°C arbeitete, konnten aber die Ester, welche sich in einer über 90%iger Säure wieder spalten, jedoch in Säure mit geringerer Konzentration teilweise beständig sind und daher mit dem Kohlenwasserstoffgemisch weiterfließen, nicht neutralisiert werden. Dagegen trat in der Stabilkolonne bei ca 3 atü und 140° sofort eine thermische Spaltung dieser Ester ein, so daß Korrosionen z.B. an Pumpen eintraten.

Um nachzuprüfen, ob bei diesem starken Abklingen der Säurestärke der Butadien-gehalt ausschlaggebend sei, wurde der Zugang an Dehydriergemisch auf die Hälfte gedrosselt. Tatsächlich konnte mit den vorgelegten 20 Liter an Katalysator-Säure die doppelte Zeit gefahren werden. Der Verbrauch an Schwefelsäure bezogen auf erhaltenes Alkylat blieb also derselbe. Es muß daher auf sorgfältige Entfernung von Diolefinen geachtet werden, sonst überschreitet der Schwefelsäureverbrauch die erträglichen Grenzen. Durch die eintretende Verschlammung der Schwefelsäure wird auch die Reaktionsfähigkeit herabgesetzt, so daß schlechtere Ergebnisse zu erwarten waren.

Während der Laufzeit dieses Dauerversuches - 304 h - wurden keinerlei technische Mängel beobachtet, da besonders scharf auf die Konzentration der Schwefelsäure achtgegeben wurde. Damit z.B. die Gefahr durch Einbringen von Wasser gebannt sei, wurde jeweils nach 48 h der Chlorcalciumturm vor dem Reaktionsgefäß gewechselt und erneuert.

Gewinnung von olefinfreiem N-Butan aus Roh-N-Butan.

Bei den Versuchen, das N-Butan in Isobutan zu verwandeln, war der mehr oder weniger hohe Olefingehalt des N-Butans aus den Hydriergasen sehr störend. Auf Vorschlag von Dr. Jannek wurden Versuche, den Olefingehalt dadurch zu entfernen, daß dieses N-Butan unter alkylierenden Bedingungen behandelt wird, wobei gleichzeitig durch den Isobutangehalt ein Alkylat anfallen soll, im Labormaßstab durchgeführt. Diese Kleinversuche waren zufriedenstellend. Da wir nun für einen technischen Isomerisierungsversuch (20 Liter flüssig N-Butan/h) eine größere Menge olefinfreies N-Butan benötigten, so wurde ein Versuch unternommen, in der bestehenden Alkylierungsanlage diese Menge N-Butan herzustellen.

Bestandteile des Ausgangs-N-Butan (Gasanalytisches Labor Oppau)

Propan	0,4 %		
Butane	92,1 %	Butene	5,7 %
Pentane	1,5 %	Amylene	0,3 %

In dem Reaktionsgefäß waren 20 Liter konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator. Der stündliche Durchsatz des Ausgangs-Butans war 100 kg ~ 170 Liter. Die Temperatur von +3° bis +4° konnte durch Senkung des Druckes im Reaktionsgefäß auf 0,3 atü gehalten werden. Dazu wurden stündlich 16,9 kg ~ 7 m³ Gas von folgender Zusammensetzung entspannt und wieder verflüssigt. (Durchschnittsanalyse):

Propan	5 %	=	0,8 kg
Isobutan	73 %	=	12,4 kg
N-Butan	22 %	=	3,7 kg.

Der Arbeitsvorgang war genau so wie der bei der Alkylierung von Isobutan mit einem Dehydriergemisch aus N-Butan.

Das so gewonnene Rohalkylat hat entsprechend dem geringen Isobutananteil im Ausgangsgemisch viele höher siedende Bestandteile und auch einen höheren Prozentsatz an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Spez. Gewicht 0,732, Siedebeginn 65°, Siedeende 330°.

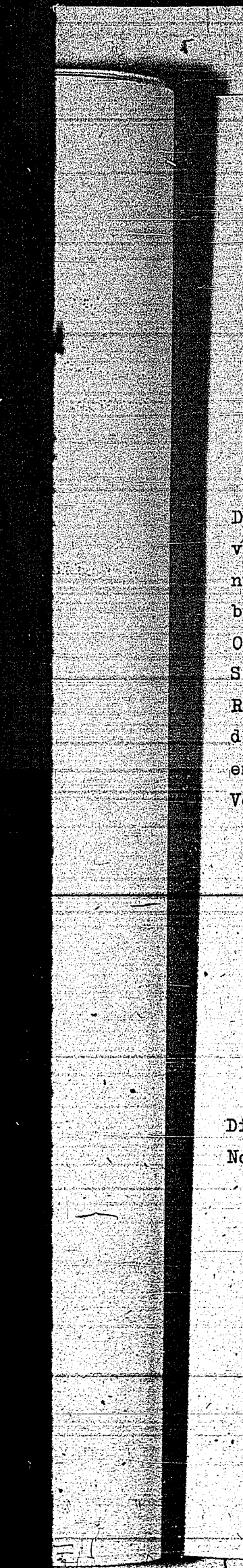
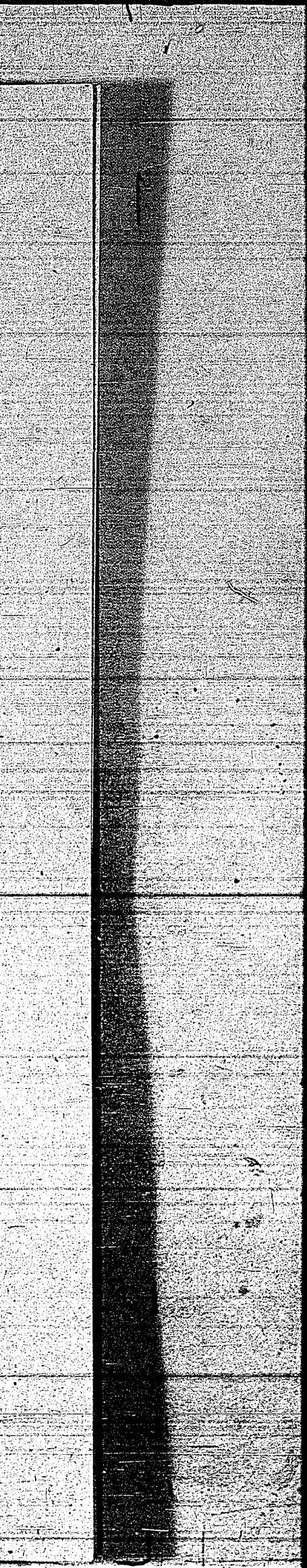
10 % gehen über bis	85°	60 % gehen über bis	205°
20 % " " "	109°	70 % " " "	230°
30 % " " "	125°	80 % " " "	270°
40 % " " "	140°	90 % " " "	320°
50 % " " "	167°		

Die Motoroctanzahl des bis 185° siedenden Benzines (56 %) ist 84,5.

Das gewonnene N-Butan ca. 10 m³ hat folgende Bestandteile (Gasanalytisches Labor Oppau):

Iso-Butan	8,5 %	Butene	0,4 %
N-Butan	89,8 %		
Pentane	1,3 %		

Der Olefingehalt ist aber nach Methode Dr. Klein nur 0,12 %.



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

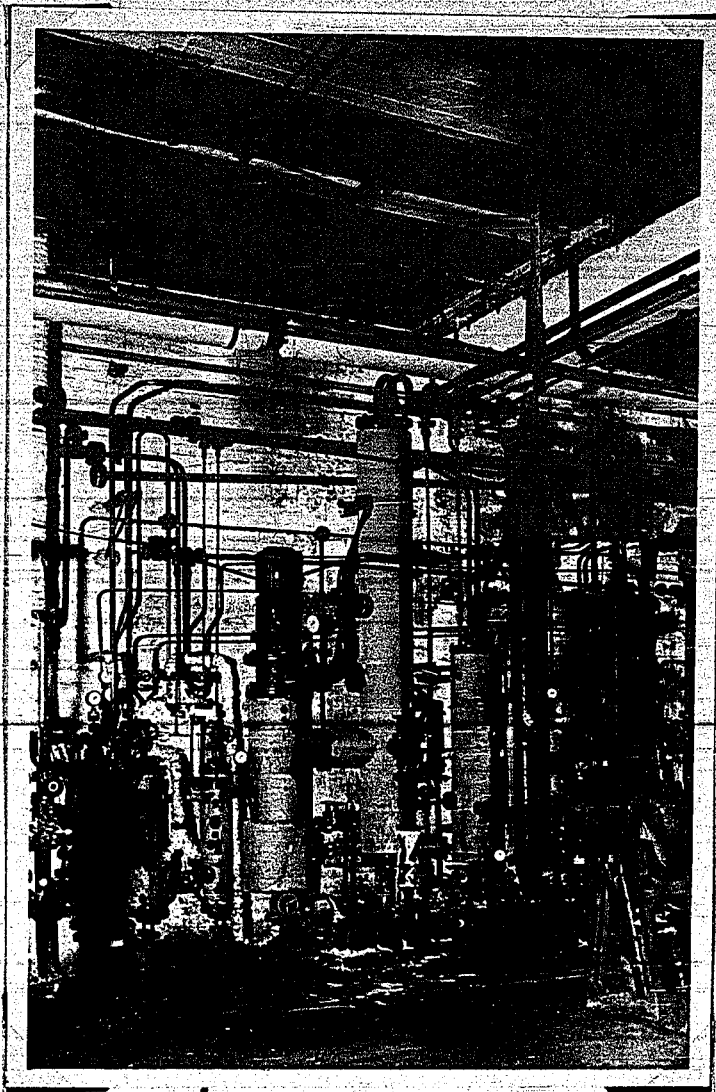
Die Herstellung von hochklopfestem Benzin durch katalytische Alkylierung von Isobutan mit Dehydriergasen aus Isobutan oder N-Butan in einer kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage von 0,35 t Tagesleistung wird beschrieben. Die Reaktion wurde unter geringem Überdruck in flüssiger Phase bei 0°C und einem Olefindurchsatz von 0,43 v/v/h bei 20 Liter Katalysator-Schwefelsäure vorgenommen. Die Reaktionswärme wurde durch schon in der Reaktionszone verdampfendes Isobutan entfernt. Verschiedene Ausschnitte aus dem Alkylat ergaben Motoroctanzahlen von 91-93 und zeigen eine hohe Bleiempfindlichkeit von 15-16,5 an. Die Überladekurven wurden mit ET 110 als Vergleichs-Kraftstoff bestimmt.

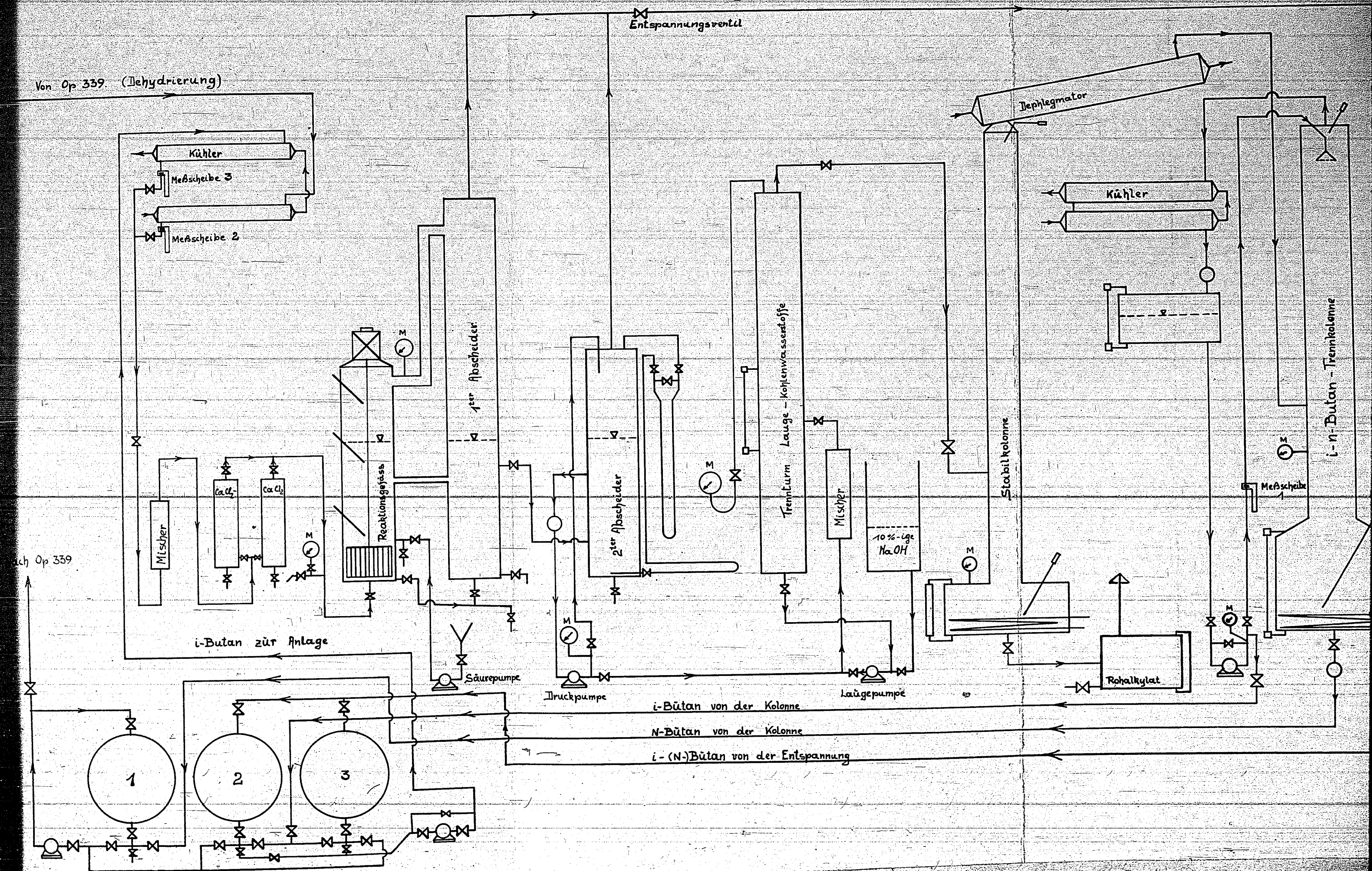
J. Glimmel

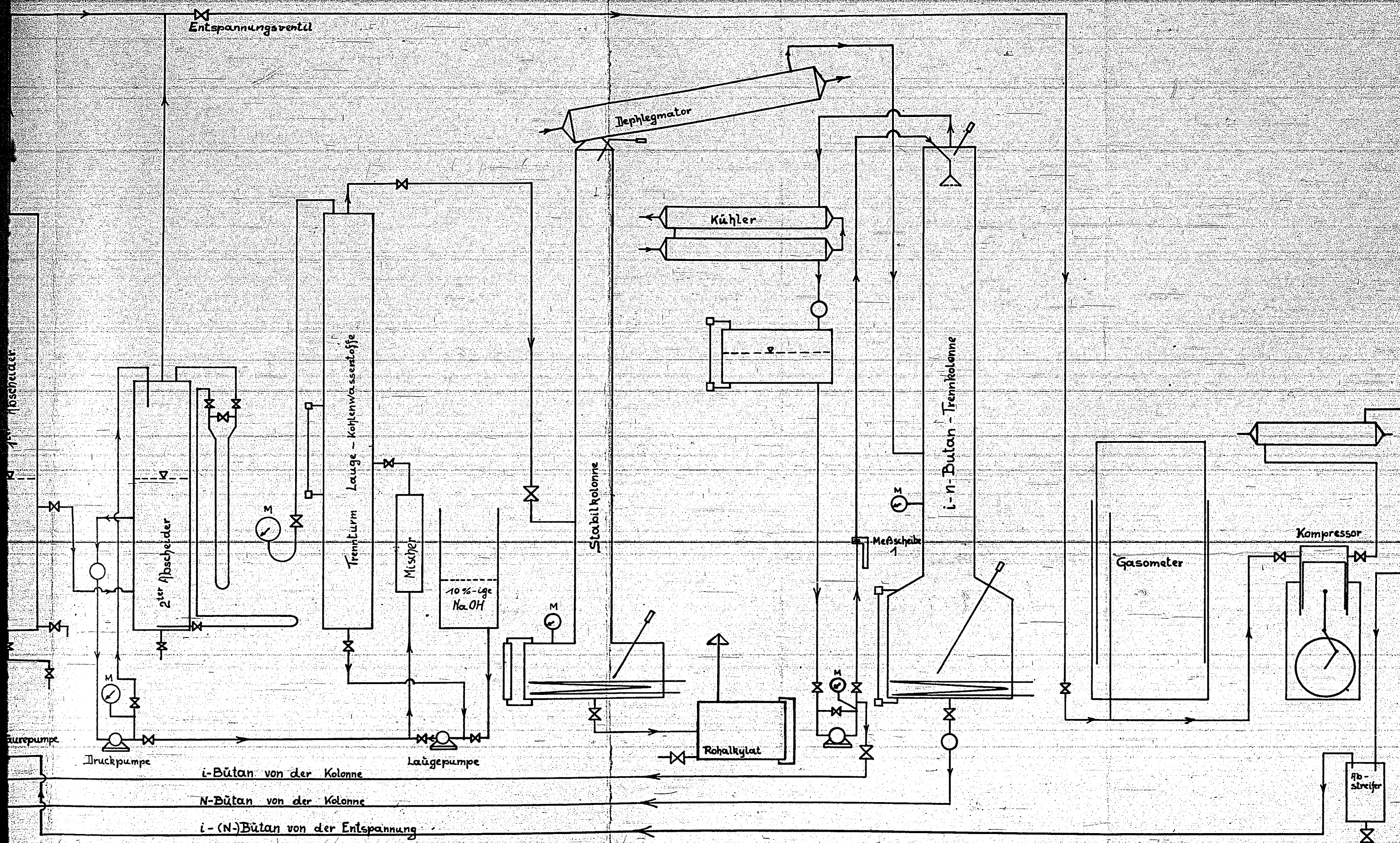
Die diesem Berichte zugrundeliegenden Arbeiten wurden in der Zeit vom November 1942 bis April 1943 durchgeführt.

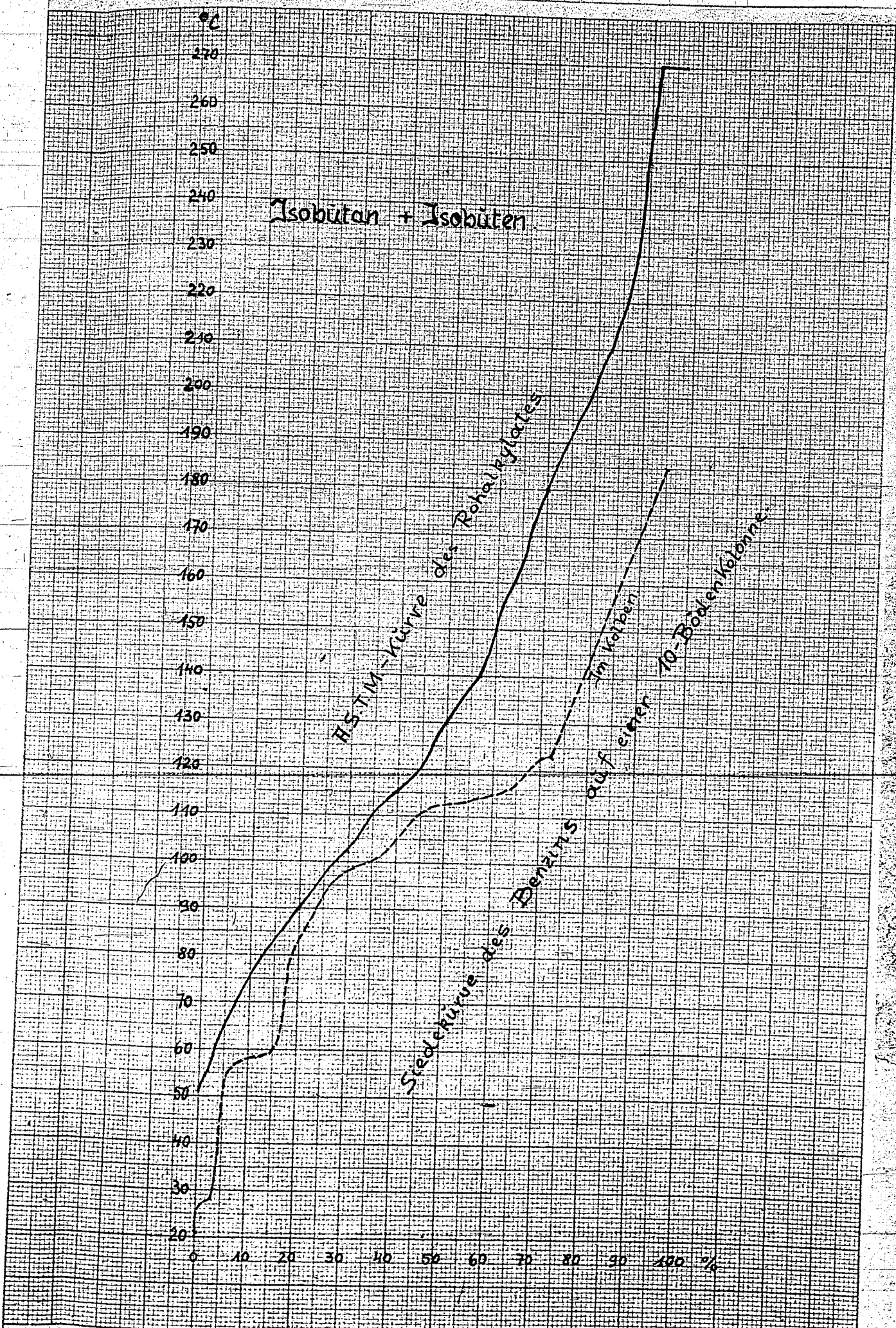
de-

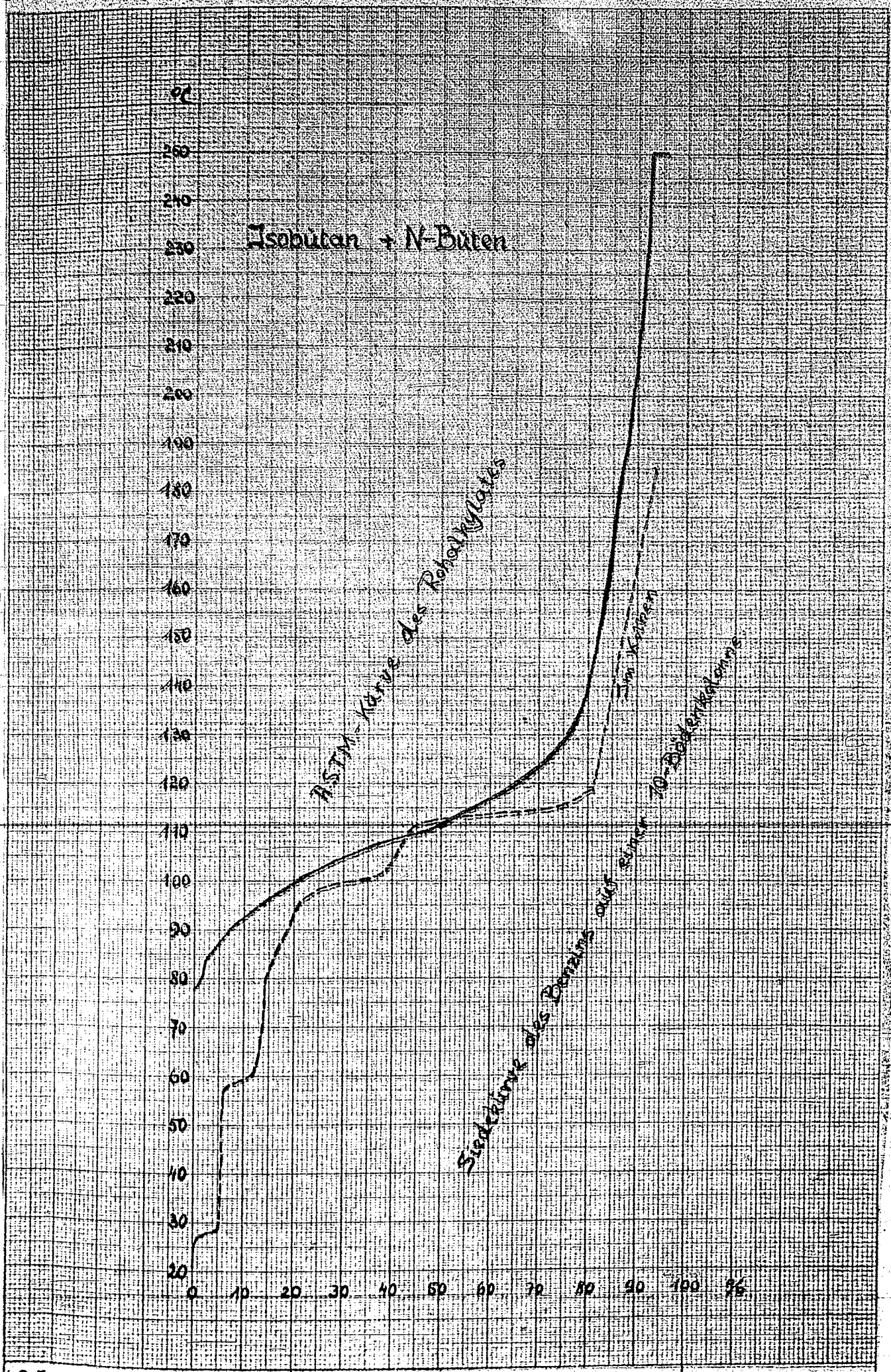
us











Techn. Prüfstand Oppau

Blatt 3

Klopfgrenzkurven nach dem Überladeverfahren

Motormuster: **BMN 132 N**

Verdichtungsverh. **5.5**

Motornummer:

Ladelufttemperatur: **20 °C**

Versuchstag: **2. 2. 43**

Zündzeitpunkt: **30 ° v. O. T.**

Vergl.-Kraftstoff: **ET 110, Dr. 2504**

Versuch-Nr.:

Prüfkraftstoff: **AT 244**

Versuch-Nr.:

Prüfkraftstoff: **G 18, 120°, Dr. 2952**

Versuch-Nr.:

Prüfkraftstoff: " **115°, " 2953**

Versuch-Nr.:

Prüfkraftstoff: " **150°, " 2954**

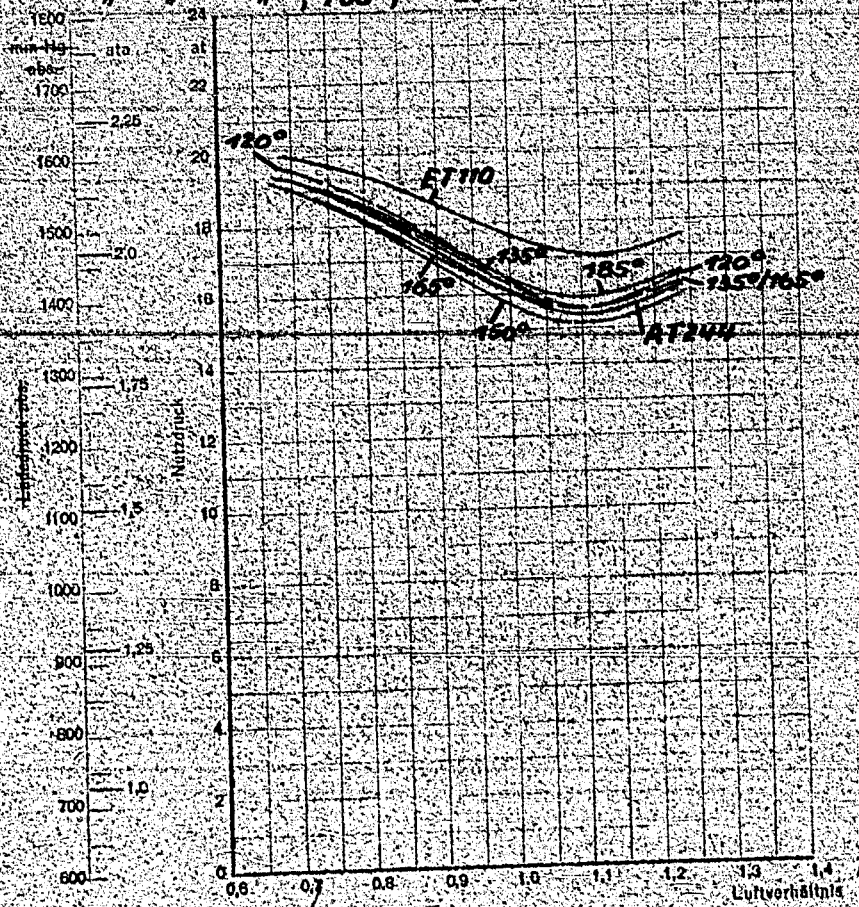
Versuch-Nr.:

Prüfkraftstoff: " **165°, " 2955**

Versuch-Nr.:

Prüfkraftstoff: " **185°, " 2956**

Versuch-Nr.:



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

Zur Kraftstoffprüfung Nr. _____
Urheberrechtlich geschützt nach DIN 54

T. Pr. S. 2794

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

G e h e i m

Journal-Auszug Nr. 288

17. Januar 1944

*Herrn
Dr. Vogel
verbleib*

Dr. Vogel.

Isomerisierung von n-Butan an Aluminiumchlorid und
Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten. 2. Teil.

Ergänzung zum Labor-Bericht 1721. Geh. vom 28.7.43.

17. Januar 1944
Dr. Vgl/Gg.Isomerisierung von n-Butan an Aluminiumchlorid und
Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten. B. Teil.Ergänzung zum Labor-Bericht 1721. Geh. vom 28.7.43.

gez. G. Wietzel

Übersicht:

Die im Labor-Bericht 1721. Geh. beschriebenen Kontakte wurden untersucht.

Ein neuer Kontaktträger wurde als brauchbar befunden.

Im Labor-Bericht 1721. Geh. vom 28. Juli 1943 wurde über Erfahrungen an mit HCl-aktiviertem Aluminiumchlorid und hauptsächlich an Kontakten aus γ - Al_2O_3 und an ihm adsorbierten Aluminiumchlorid berichtet. Es wurde gefunden, daß von allen Kontakten AlCl_3 absublimiert und die Kontakte teils hierdurch und andererseits durch Verschmieren in der Wirkung mit der Zeit nachlassen. Hierbei wurde nachgewiesen, daß am Verschmieren der Kontakte Spuren im Betriebsgas vorhandener Olefine schuld sind. Völlig olefinfreies n-Butan bildet mit AlCl_3 keine Schmierer. Vielmehr sublimiert das AlCl_3 im Butanstrom und setzt sich an kühleren Stellen als glänzender sehr reiner Kristallbelag ab. Ferner wurde gefunden, daß mehr oder weniger verbrauchte Adsorptionskontakte (an γ - Al_2O_3) durch erhöhte Aktivierung mit HCl wieder regeneriert werden können.

Untersuchung der Kontakte.

Die Untersuchung solcher "verbrauchten" aber wieder regenerierbaren Kontakte ergab, daß aus ihnen kein AlCl_3 mehr absublimierbar war. Frische Adsorptionskontakte von AlCl_3 an γ - Al_2O_3 verloren beim Glühen im N_2 -Strom 13 - 17 % AlCl_3 . Dies Ergebnis stand aber im Widerspruch zu der zum Versuch verwandten Menge AlCl_3 .

Versuche des Herrn Dr. Abrahamczik zur Extraktion des $AlCl_3$ aus solchen Kontakten mit Nitrobenzol oder Aceton ergaben nun, daß bei weitem nicht alles $AlCl_3$ aus den Kontakten extrahierbar ist. Vielmehr lag die Menge des extrahierbaren Anteils in der Größenordnung der absublimierbaren Menge. Daneben aber enthielten die Kontakte noch erhebliche Mengen "nicht extrahierbares $AlCl_3$ ". Die Mengen freier Salzsäure im Kontakt waren so gering, daß sie nicht nachgewiesen werden konnten. So ergab ein aus γAl_2O_3 , das bei ca. 500° über 48 Std. getrocknet war, durch Sublimation mit $AlCl_3$ hergestellter Kontakt

Extrahierbares $AlCl_3$	= 12,79 %	= ca. 10,2 % Cl
Ges. Cl		23,36 % Cl
Freie HCl		nicht nachweisbar.

Der Kontakt verlor durch Erhitzen im H_2 -Strom ca. 13 % an Gewicht. Ein verbrauchter Kontakt, der ursprünglich ca. 17 % $AlCl_3$ enthalten hatte und nur noch geringe Umsätze zu i-Butan lieferte (ca. 20-25%), ergab

extrahierbares $AlCl_3$ = 3,1 %.

Aus diesen Befunden ergibt sich nun eine Erklärung der "Regenerierbarkeit" der $AlCl_3$ -Kontakte durch erhöhten Zusatz von Chlorwasserstoff. Das Aluminiumchlorid bildet offensichtlich z.T. mit γAl_2O_3 eine Verbindung. Diese ist als solche nicht oder wenig aktiv, d.h. sie vermag die Umlagerung von n-Butan zu i-Butan nicht oder wenig zu beeinflussen. Wirksam ist nur das schwach adsorbierte "freie" $AlCl_3$. Dagegen läßt sich die Verbindung von $Al_2O_3 + AlCl_3$ durch stärkeren Partialdruck von HCl wieder in Al_2O_3 und freies $AlCl_3$ spalten. Letzteres reagiert nun wieder mit n-Butan bei Gegenwart von HCl unter Bildung von i-Butan. Das geht solange, bis der Kontakt völlig frei von $AlCl_3$ ist.

Ein interessantes Resultat ergab ein aus Bleicherde (von Linz) mit ca. 1 % γAl_2O_3 Gel durch Pressung hergestellter Träger. Auf diesen Träger wurde $AlCl_3$ aufsublimiert resp. in der Gasphase adsorbiert. Die Herstellung erfolgt so, daß der getrocknete Träger in ein^{em} Glasrohr mit $AlCl_3$ überschichtet wird, wobei der Träger und das $AlCl_3$ durch eine Lage Glaswolle getrennt werden. Dann wird

x
Der Kontakt wurde nach 790 Std. Kontaktzeit ausgebaut und analysiert. Der ausgebaute Kontakt ergab

Extrahierbares AlCl_3	1,86 %
Gesamt Cl	17,1 %
Freie HCl	nicht nachweisbar.

Der Kontakt hatte also praktisch kein AlCl_3 verloren.

Der Kontakt ergab während der letzten Periode des Versuches bei den angegebenen Versuchsbedingungen immer noch 38 - 44 % Isobutan im Produktgas. Leider war aber zeitweise die Regulierung der Gasströme, insbesondere des Chlorwasserstoffs, zu unregelmäßig, um den ganzen Versuch voll auswerten zu können. Auch waren zahlreiche und z.T. längere Unterbrechungen durch die erwähnten Zeitumstände eingetreten.

Myl

ebaut und
oren.
s Versuches bei
B - 44 %
e die Re-
sserstoffs, zu
en zu können.
nungen durch

das Rohr im Eisenaufklaven bis zum Sublimationsdruck von 1 Atmos-
phäre (180°) erhitzt und so 48 Std. gehalten. Der Kontakt ist dann
mit AlCl_3 beladen, aber kein AlCl_3 in den Kontakt hineingeschmolzen.
Dieser Kontakt ergab folgendes Analysenresultat:

Extrahierbares AlCl_3	2,52 %
Ges. Cl	14,39 "
freies HCl	nicht nachweisbar.

Trotz der geringen Mengen an freiem AlCl_3 konnte der Kontakt 14 Tage
lang bei ca. 5 % HCl mit fast gleichmäßigen Umsätzen von ca. 45 %
i-Butan gefahren werden. Infolge Fliegereinwirkung konnte dann leider
nicht mehr mit der erforderlichen Gleichmäßigkeit weitergearbeitet
werden, sodaß die späteren Resultate stark schwanken und nicht mehr
auswertbar sind.

Nach 321 Stunden Kontaktbelastung ergab die Gasanalyse folgendes
Ergebnis:

	Versuchegas	Produktgas
C_3H_8	1,2 %	2,7 %
Ges. C_4H_{10}	98,0 "	95,6 "
i - C_4H_{10}	-	45,8
n - "	-	49,8
C_5H_{10}	0,8 "	1,7

Der Umsatz zu Propan und Pentan liegt also etwa in gleicher Größen-
ordnung wie bei $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlCl}_3$ - Kontakten.

Versuchsbedingungen.

Kontaktvolumen = 200 cm^3 = ca. 5 - 6 g "freies AlCl_3 "
Durchsatz = 0.5 (100 cm^3 flüssiges n-Butan/0°/Std.)
HCl-Zusatz ca. 5 Mol %.
Druck 12 Atm.
Reaktionstemperatur 94 - 96°C. X

Es ist hier noch das Ergebnis der Untersuchung einer AlCl_3 -Olefinpoly-
merisationschmelze nachzutragen.

./.

Eine solche aus dem in Bericht 1721, Seite 5, erwähnten Großversuch mit $AlCl_3$ als Kontakt aus dem Glabscheider unter dem Versuchsofen entnommene Probe enthält 76,2 % $AlCl_3$. Die Schmelze war völlig homogen, rotbraun gefärbt und bei Zimmertemperatur zähflüssig. Mit Wasser zersetzt, ergab sie wenig ähen Teer oder Öl. Im Ofen bei ca. 80 - 95° ist eine solche Schmelze ein dünnflüssiges Öl. Die Schmelze war bei dem Versuch, dem sie entnommen war, bevor sie in den Abscheider lief, dem Versuchsgas entgegen über Drahtnetze gelassen, um dieses vor Eintritt in den eigentlichen Reaktionsraum und Berührung mit dem Kontakt (Stückiges reines $AlCl_3$) möglichst weitgehend von Spuren Olefin zu befreien. Neben der Schmelze fand sich im Abstreifer etwas irisierendes Öl ohne wesentliche Mengen $AlCl_3$ und ein sehr dünnflüssiger Teer.

Auch diese Befunde zeigen, wie notwendig es ist, sehr sauber von Olefinen gereinigtes Butan über die Aluminiumchloridkontakte zu schicken. Anderenfalls sind im technischen Betrieb sehr störende Kontaktverluste unausbleiblich und in der Kontaktuntersuchung fehlerhafte Beurteilungen unausbleiblich.

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

- 1) Es wurde gefunden, daß an $Al_2O_3 - AlCl_3$ -Kontakten nicht alles $AlCl_3$ in aktiver Form vorliegt. Der inaktive Teil läßt sich aber durch erhöhten Zusatz von Chlorwasserstoff in aktive Form überführen.
- 2) Eine Schmelze von $AlCl_3$ und Olefinpolymerisat wurde untersucht.
- 3) Ein neuer geeigneter Träger für $AlCl_3$ wurde in mit 1% Al_2O_3 Sol verfestigter Bleicherde gefunden.

gez. Vogel

Copy for Navy

06
ent
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100