

Merseburg noch eingehender geklärt werden.

Dr. Conrad: Es wurde festgestellt, dass ein Kontakt nach 45 maliger Regenerierung wieder auf seine alte Leistungsfähigkeit gebracht werden konnte, wenn er bei erhöhter Temperatur (700°C) einmal gründlich durchregeneriert wurde.

Dr. Strätz: Bezüglich des Wassergehalts im Gas wurde beobachtet, dass ein solcher bis zur Höhe von 0,1 Vol % bei der Dehydrierung noch zulässig ist. Höherer Wassergehalt ist schädlich.

Über die Versuche mit Kontakt Lu 235 berichtet Herr Dr. Strätz, dass dieser bei einer Belastung von 1:500 bis 600 während 5 Stdn. mit n-Butan einen Umsatz von 22-24% bei einer Ausbeute von 85-90 % ergab.

Die Versuche von Dr. Conrad wurden im 50 ccm-Maßstab gemacht, grössere Versuche im 25 Liter-Maßstab sollen folgen.

Dr. Ringer: Im Vergleich zu den Resultaten der U.O.P., die im Röhrenbündelofen von ca 5 m Länge und etwa 50 mm Rohrdurchmesser durchgeführt wurden und bei einer Temperatur von 560-600° und einer Belastung von 1:1350 während 1 Stde einen Umsatz von 25-28% und eine Ausbeute von 91 % ergaben, ist festzustellen, dass unsere Resultate die Ergebnisse der U.O.P. mindestens erreichen. Es wird jedoch aus Gründen der Wärmeübertragung unsererseits eine wesentlich höhere Belastung als etwa 1:1000 für unzweckmässig gehalten. Desgl. ist die Dehydrierung und Kontaktregeneration im gleichen Rohr aus Materialgründen unvorteilhaft. U.O.P. wird das Arbeiten bei ruhendem Kontakt dem Arbeiten mittels Kontaktdurchschleusung wahrscheinlich wegen mangelnder Abriebfestigkeit des U.O.P. Kontakts vorgezogen haben.

Dr. Conrad gibt für die Dehydrierung von Propan folgende Zahlen:
(Versuche mit hochaktivem Kontakt)

<u>Belastung</u>	<u>Dauer</u>	<u>Propylen in Gas</u>	<u>Umsatz</u>	<u>Ausbeute</u>
500	8 Stdn.	20,5% C ₃ H ₆	31 %	88
500	8 "	24,5% "	43 %	83
1000	7 "	17,0% "	24 %	90

Dir. Dr. Pier:

Herstellung von Propylen hat besonderes Interesse für die Herstellung von Aromaten-Benzin. (Propylbenzol).

Dr. Herold:

wirft die Frage auf, was nach dem Kriege wichtiger sei, Dehydrierung + Alkylierung oder Herstellung von Aromaten-Benzin.

Dr. Ringer:

Man wird beide Wege verfolgen müssen, schon um die anfallenden Gase zweckmässig zu verwerten. Wie steht es mit der gleichzeitigen Dehydrierung von n-Butan und i-Butan?

Dr. Conrad:

Bei Versuchen an A Kohle liessen sich beide Kohlenwasserstoffe gut nebeneinander dehydrieren.

Dr. Strätz:

Bei Versuchen in Leuna mit einem Gemisch 75:25 i:n-Butan, fielen bei Belastung 1:1000 beide Olefine im obigen Verhältnis an.

Dr. Ringer

schlägt vor, n-Butan zuerst zu isomerisieren und dann das Gemisch der Dehydrierung zu unterwerfen, doch ist es nach Ansicht von Dr. Conrad besser von der Ausbeute her gesehen, zuerst die isomeren Butane zu trennen, da man das n-Butan, das nach

Dr. Pohl temperaturempfindlicher ist, dann vorsichtiger fahren kann.

Dr. Conrad

weist darauf hin, dass das Kohleverfahren an Propan entwickelt worden ist, doch sind die Ausbeuten nicht so gut wie bei den C₄-KW. Nach Dr. Ringer können durch katalytische Dehydrierung in 4 Gängen aus 1, kg Propan 0,88 kg Propylen erhalten werden, das durch Kupferwäsche auf 100 % iges Produkt verarbeitet werden kann. Nach Dr. Häuber gibt 1 kg Propan bei der thermischen Dehydrierung 31,4 Gew.% Äthylen und 33,8 Gew.% Propylen, doch lässt sich dieses Verhältnis bis auf 18,6 % Äthylen und 39,6% Propylen variieren. Auch mit dem Sauerstoffverfahren kann Propan in Propylen übergeführt werden (Dr. Klein).

Dr. Häuber

weist darauf hin, dass man bei der thermischen Spaltung auch bei ca 3 Atm. arbeiten kann, dies hat den Vorteil, dass man mit einem Druck durch den Ofen und die Kupferwäsche gehen kann, auch sind die Umsätze dabei höher. Das Gemisch aus Äthylen und Propylen ist dann leicht zu trennen.

Standard bei Patent hier unvollständig.

In der Masse Probe sind die Werte umgekehrt angegeben

III.

A l k y l i e r u n g.

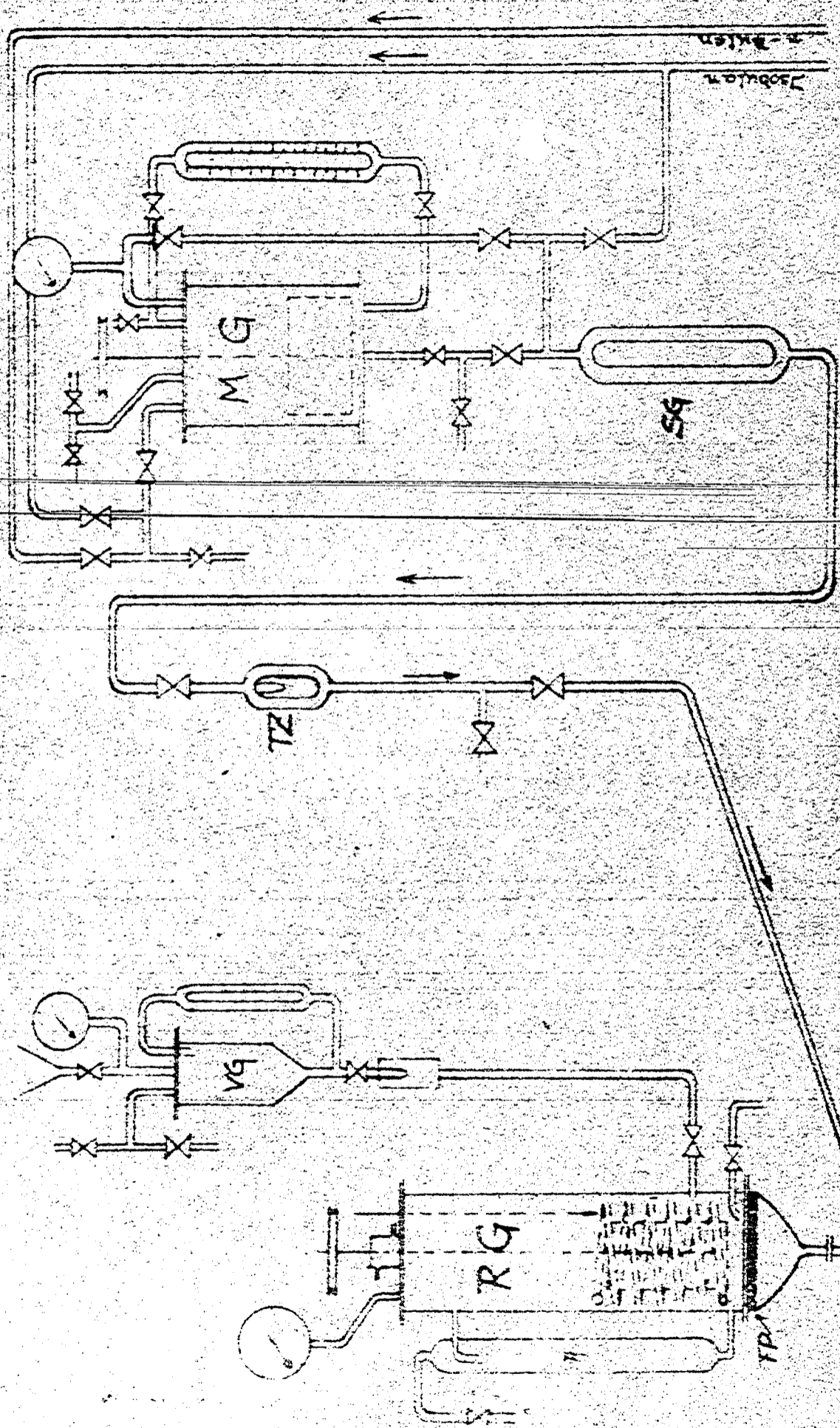
Dr. Jannek berichtet über die im Ammonlabor. durchgeführten Arbeiten über die Alkylierung mit Hilfe von Schwefelsäure. Vorzugsweise wurde mit Isobutan und n-Butylen gearbeitet. Die anfänglichen Versuche, Isobutylen mit Isobutan zu alkylieren, gaben nur schlechte Ausbeuten und Produkte mit schlechten Oktanzahlen.

Die Versuche mit Isobutan und n-Butylen wurden drucklos gefahren bzw. unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe. Das Arbeiten in flüssiger Phase gibt bessere Ausbeuten und Produkte mit höheren Oktanzahlen. Das Mengenverhältnis zwischen Isobutan und n-Butylen wird zur Vermeidung der Polymerisation des Olefins so eingestellt, daß das Isoparaffin in großem Überschuß vorhanden ist, z.B. 10-20 zu 1. Als Katalysator bewährte sich mit sehr gutem Erfolg 96-97%ige Schwefelsäure, deren Konzentration aber im Verlauf der Alkylierung sinkt, sodaß es notwendig ist, einen Teil der Säure mit konz. Schwefelsäure oder mit rauchender Schwefelsäure oder mit Schwefeltrioxyd auf den optimalen Gehalt von 96-97% aufzukonzentrieren. Dabei hat sich gezeigt, daß die Aufkonzentrierung mit SO_3 einer Aufkonzentrierung mittels rauchender H_2SO_4 vorzuziehen ist, da bei Verwendung von SO_3 die Oktanzahl des Alkylats erhalten bleibt bzw. sogar noch eine Steigerung derselben eintritt:

frische Schwefelsäure 98%	O.Z. 95
mit SO_3 aufgefrischt	97, allerdings etwas verringerte Ausbeute.

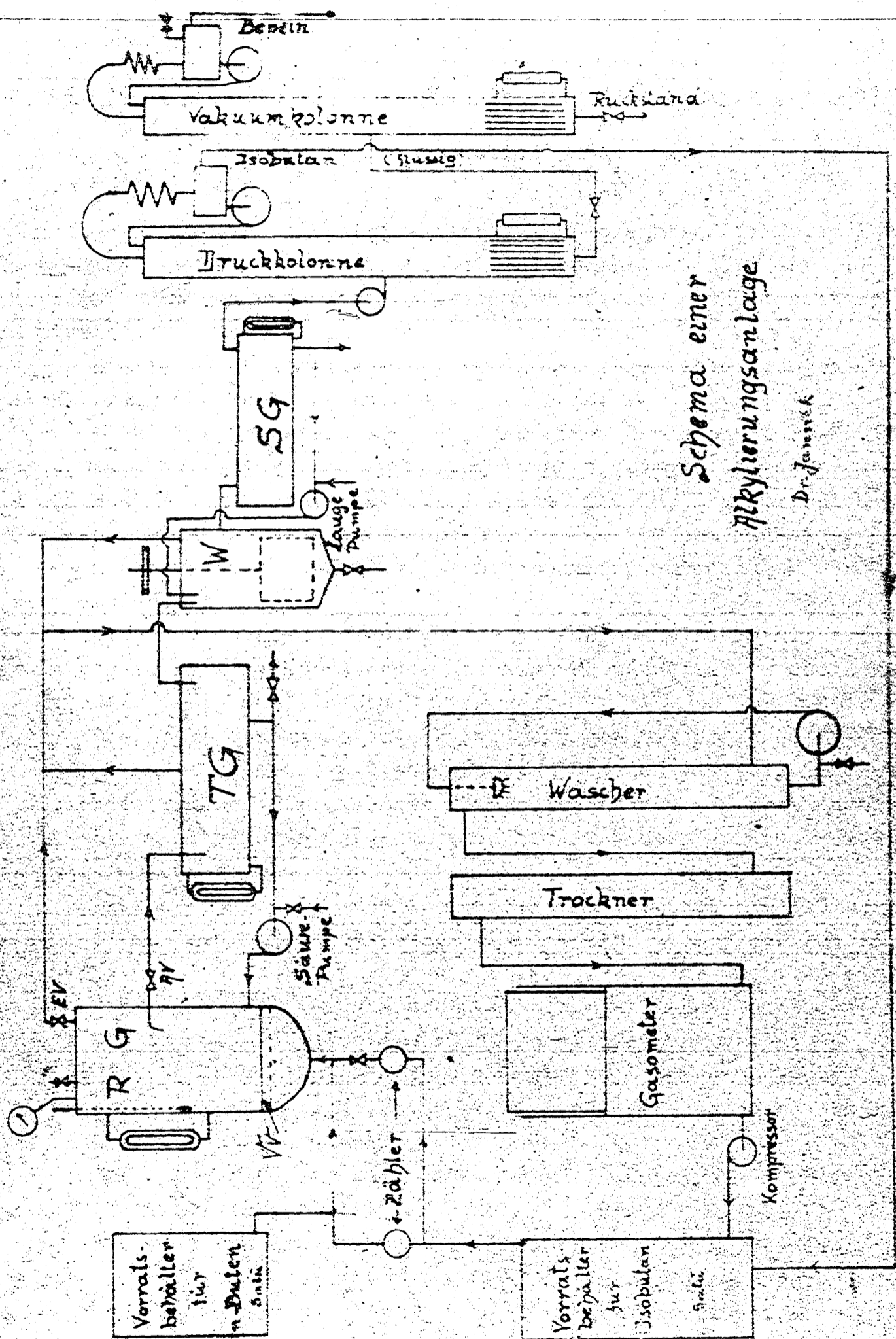
Bei der Alkylierung ist es wichtig, für eine gute Emulsionsbildung Sorge zu tragen, das Gemisch der Kohlenwasserstoffe muß in der Säure gut verteilt sein. Ein Zusatz von ca. 1% Emulphor erhöht z.B. die Laufzeit der Schwefelsäure um ca. 40% von 100 Stunden auf 140. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt für 100 kg Alkylat 10 kg H_2SO_4 , bei Verwendung von Emulphor nur 7 kg.

Besonders wichtig für die Durchführung der Alkylierung ist die Einhaltung des als günstig erkannten Temperaturbereiches von $0-2^{\circ}$. Am besten bewährte sich bei den Versuchen im Labor ein Durchsatzverhältnis von 110-130 ccm flüssigem Olefin pro Stunde für 600 ccm Schwefelsäure. Der bis 185° übergehende Anteil des Alkylats ist praktisch olefinfrei (Brenzahl unter 1) und hat einen Schwefelgehalt von kleiner



Laboratoriums apparatus der Dr. Junnek

Handwritten initials or signature in the top right corner.



Schema einer
Alkylierungsanlage

Dr. Jankó

24

als 0,01%. Die Motoroktanzahl ist 95. Nach der Siedeanalyse gehen über:

10% von 30-95°		
16	95-105	Motoroktanzahl 96,5
44	105-115	96,5
15	115-126	95,5

Die Alkylierungsbenzine haben eine sehr gute Bleiempfindlichkeit; 1 ccm Bleitetraäthyl pro Liter erhöht die Motoroktanzahl von 93,5 auf 107. Der über 185° übergehende Teil ist braun gefärbt und enthält hochsiedende Olefine.

Die im Labor ermittelten günstigsten Arbeitsbedingungen für die Alkylierung von Isobutan und n-Butylen sind:

96-97%ige Schwefelsäure, Bildung einer Emulsion Säure-Kohlenwasserstoffe, kontinuierliche Zuführung eines flüssigen Gemisches von Butan und Butylen im Verhältnis 5:1, Temperatur 0-2°, Druck 1,6-1,8 Ata. Durchsatz pro Liter Schwefelsäure und Stunde ca. 200 ccm flüssiges Olefin. Die im Labor verwendete Alkylierungsapparatur wurde durch eine Skizze veranschaulicht.

Eine halbtechnische Anlage für 50 l Schwefelsäure mit einer Leistung von 20 kg Alkylat/ Stunde, das sind 1/2 t, ist in den Kokeerei D-Versuchen (Dr.Kuhn) im Bau.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat betragen mit frischer Schwefelsäure 169% (auf eingesetztes Olefin bezogen). 86% des Alkylats sind bis 185° siedendes Benzin. Ein Mischgas von Dr. Conrad mit 47% Butylenen ließ sich glatt alkylieren, jedoch waren die Ausbeuten nur ca. 120% mit einem Benzinanteil von 80-90%.

Dr. Bähr berichtet, daß in den Hochdruckversuchen Lu 35 eine Apparatur im halbtechnischen Maßstab seit 3/4 Jahr in Betrieb ist. Es wurden n-Butylen mit Isobutan, Isobutylen mit Isobutan, Propylen mit Isobutan untersucht. Die Temperaturen betragen bei n-Butylen/Isobutan 0-5°, bei Isobutylen mit Isobutan ist die beste Temperatur bei -5°. Isobutylen ist bei der Alkylierung etwas empfindlicher als n-Butylen. Die Alkylierungsprodukte wurden zwischen 100 und 165° herausgeschnitten und haben Oktanzahlen von 91-92.

Die Ausbeuten betragen bei Isobutan + Isobutylen 190% (bezogen auf Olefin), davon sieden bis 165° 75-80%. Der Säureverbrauch ist 0,3 kg; bei Isobutan und n-Butylen 190-200%, davon 90% bis 165° siedend; Säureverbrauch 0,2 kg. Wegen des sehr hohen Säureverbrauches wurde diese Arbeitsweise aufgegeben. Bei der neuen Arbeitsweise ist das Reaktionsprodukt viel kürzer.

re Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung. Die Schwefelsäure wird mit dem Isobutan emulgiert und ein Gemisch von n-Butylen und Isobutan mit dieser Emulsion in einer Reaktionsstrecke zwischen 2 Pumpen zur Reaktion gebracht. Bei diesem Verfahren ist der Schwefelsäureverbrauch nur 0,1 kg /kg Alkylat. Auf 1 Gewichtsteil Olefin laufen in dieser Apparatur 20-30 kg Schwefelsäure um. Das umlaufende Isobutan beträgt bis zum 100fachen des Olefins; günstig ist etwa die 30-40fache Menge. Die Konzentration der Schwefelsäure muß auf einer bestimmten Höhe gehalten werden. Sinkt die Schwefelsäurekonzentration unter 90%, so wird der Säureverbrauch zu hoch.

Ein für die Alkylierung geeignetes 100%iges Butylen kann mit Hilfe des Chlorierungsverfahrens gewonnen werden.

Über die auf dem Alkylierungsgebiet in Leuna ausgeführten Arbeiten berichtet Dr. Pohl.

A. Laboratoriumsmäßig durchgeführte Versuche.

Diese Versuche wurden in Dreihalskolben und Autoklaven, die mit intensiver Rührung ausgestattet waren, durchgeführt. Als Olefin wurde n-Butylen, als Isoparaffin i-Butan verwendet. Als Katalysator diente 97-98%ige H_2SO_4 .

Die wesentlichen Reaktionsbedingungen sind folgende:

1. Hohe i-Butankonzentration.

Die i-Butankonzentration bezogen auf die im Reaktionsraum befindlichen gesamten Kohlenwasserstoffe muß mindestens 60% sein. Günstiger sind Konzentrationen von 70-80%.

2. Gute Emulgierung von H_2SO_4 und Kohlenwasserstoffe durch intensive Rührung.

3. Feinverteilt einbringen des Olefins in den Reaktionsraum, am besten durch vorheriges Auflösen in der mehrfachen Menge i-Butan.

4. H_2SO_4 -Kohlenwasserstoffverhältnis im Reaktionsraum ungefähr 1:1.

5. Günstigste Reaktionstemperatur $+ 20^\circ$. Da keine große Temperaturabhängigkeit besteht, arbeitet man, des H_2SO_4 -Verbrauches wegen, zweckmäßig bei Temperaturen um $0^\circ C$.

6. Erforderliche H_2SO_4 -Konzentration 90-98%ig. (für den halbkontinuierlichen Betrieb erwies es sich als zweckmäßig, bei einer scheinbaren Konzentration von 90-92% zu arbeiten).

7. Über Raumzeitausbeuten können zurzeit noch keine genauen Angaben gemacht werden.

Ausbeute und Beschaffenheit eines bei -2° im laboratoriumsmäßigen Maßstab hergestellten Alkylates

Ausbeute in % bez. auf einges. -n-C ₄ H ₈	Siedebeg.	Kolonnendestillation				Jodzahl	Oktan- zahl Motor- methode
		-98°	98-120°	120-170°	>170°		
260	80°	5,2%	80,8%	8,9%	5,1%	0,4	95,0

Eine befriedigende Erklärung für die hohen Alkylatausbeuten (theoretisch 204%) kann noch nicht gegeben werden.

Der Säureverbrauch.

In mehreren Dauerläufen (periodische Fahrweise, einmaliger H₂SO₄-Einsatz) wurde der Säureverbrauch bestimmt. Es gelang, bei einer Versuchstemperatur von -2° pro 1 kg 98%iger H₂SO₄ 14-16 kg Alkylat zu gewinnen, bevor eine merkliche Verschlechterung der Alkylatausbeute sowie der Alkylatbeschaffenheit eintrat. Die ausgebaute H₂SO₄ hatte eine scheinbare Konzentration von 87,3%, einen C-Gehalt von 4,3%.

Säureregeneration.

1. Diese Versuche wurden nach Vorschrift eines amerikanischen Patentes der Texas Co. durchgeführt. Hiernach wurde beispielsweise eine Säure mit einer scheinbaren Konzentration von 87,5% und einem C-Gehalt von 5,1% durch Zugabe von Wasser auf 50% verdünnt, dann 1 Stunde auf 120° erwärmt. Dabei scheidet sich ein Säureteer ab, der die Hauptmenge des Kohlenstoffs enthält. Nach Abtrennen dieses Säureteers wird auf 98% aufkonzentriert. Der Kohlenstoffgehalt ist nun 0,3%, die Dichte 1,836. Die Ausbeute an regenerierter Säure, bezogen auf die zur Alkylierung eingesetzte Menge war 87,4%.

2. Der Säureverbrauch betrug bei Isobutylene im kontinuierlichen Betrieb (3 Monate) ca. 1 kg für 19 kg Alkylat, der Kohlenstoffgehalt der ausgebrauchten Säure war 3,8%, die Säurekonzentration 92% und die scheinbare Dichte 1,750. Für n-Butylene fehlt noch ein entsprechender Dauerversuch.

B. Versuche im kleintechnischen Maßstabe.

(Reaktionsraum 560 l Inhalt: tägliche Produktion 500-1000 kg Alkylat)

Bei der Konstruktion einer kleintechnischen Alkylieranlage wurde am Prinzip, die Emulgierung durch Rührung (Hoesch-Rührer) zu bewirken, festgehalten. Die erhebliche Wärmetönung der Alkylierungsreaktion wird durch innere Isobutanverdampfung abgeführt.

Ausbeute und Beschaffenheit zweier unter gleichen Bedingungen im kleintechnischen Maßstab hergestellter n-Butylen- und i-Butylen-Alkylate:

Olefin	Alkylatausbeute i.% bez. auf einges. Olefin	Kolonnendestillation				Oktanzahl Motormeth.	Bromzahl
		-98°	98-120°	120-170°	170°		
n-C ₄ H ₈	324	3,4%	87,4%	5,0%	4,2%	97	0,1
i-C ₄ H ₈	232	11,7%	69,7%	9,6%	9,0%	95	0,1

Der hauptsächlichste Unterschied der Alkylierung von i-Butylen gegenüber der Alkylierung von n-Butylen liegt in der komplexeren Natur der erhaltenen i-Butylenalkylate. Um den C₈-Anteil (98-120° siedend) des i-Butylalkylats zu erhöhen, sind größere i-Butankonzentrationen erforderlich. Die tiefer und höher als C₈ siedenden Anteile des i-Butylenalkylats sind klopffester als die entsprechenden Anteile des n-Butylenalkylats.

C. Alkylierung in zwei Stufen.

Durch Dehydrierung von n-Butan erhält man ein n-Butylen n-Butan-Gemisch. Eine einfache Trennung durch Destillation oder selektive Lösung ist bisher noch nicht befriedigend gelungen. Man ist deshalb bei der Alkylierung von n-Butylen in einer Stufe gezwungen, das n-Butan mit in die Alkylierung zu fahren. Abgesehen von einer Verschlechterung der Alkylatausbeute und der Alkylatbeschaffenheit erforder-

29 22

dert dies anschließend eine sehr teure Destillation, in der das n-Butan von einem großen i-Butanüberschuß getrennt werden muß. Es wurde deshalb versucht, das in dem Gemisch von n-Butan und n-Butylen enthaltene n-Butylen durch Überführung in den sauren oder neutralen Butylschwefelsäureester in einer ersten Stufe von dem n-Butan zu trennen und dann in einer zweiten Stufe mit diesem Ester Isobutan unter Verwendung weiterer Schwefelsäure zu alkylieren. Dieser Weg ist grundsätzlich möglich; beide Stufen konnten durchgeführt werden. Es wurden nach diesem 2-Stufenverfahren Ausbeuten von 205-217% erzielt. Das Alkylat hatte folgendes Siedeverhalten:

-98°	6,9%
98-120°	75,4
120-170	11,5
170	6,2

Durch Arbeiten über den Dibutylschwefelsäureester wurde gleichzeitig eine Aufkonzentrierung der Schwefelsäure versucht, da bei der Alkylierung dieses Dibutylsulfats mit Isobutan 100%ige Schwefelsäure frei wird. Trotz der zunächst günstigen Ergebnisse wurde die 2-Stufen-Alkylierung vorläufig aufgegeben, da im kontinuierlichen Betrieb eine starke Abnahme der Absorptionskraft der Säure für das n-Butylen und damit ein hoher Säureverbrauch stattfand.

Nachfolgende in der Diskussion entworfenen Skizzen stellen die grundsätzliche Arbeitsweise der 2-Stufen-Alkylierung dar.

Zur grundsätzlichen Arbeitsweise: (vgl. Skizze)

Bei der Diester-Bildung wird das n-Butylen aus dem Gemisch mit n-Butan mittels 87%iger Schwefelsäure über den Monoester in den Diester übergeführt und kommt nach Passieren des Absitzgefäßes in die Alkylierungsstufe. Die Konzentration der 87%igen Schwefelsäure in der Diesterstufe sinkt, da sich ihr Wassergehalt in der vom Diester abgetrennten Säure anreichert, auf ca. 55%. In der Alkylierungsstufe da-

gegen steigt die Konzentration der Schwefelsäure entsprechend infolge Einbringens des Diesters, der einer 100%igen Schwefelsäure gleichzusetzen ist. Unter Ausnutzung dieser Konzentrationsverschiebung ergibt sich daher das Schema von Herold-Pohl für eine Kontinuierliche Arbeitsweise: (vgl. Skizze)

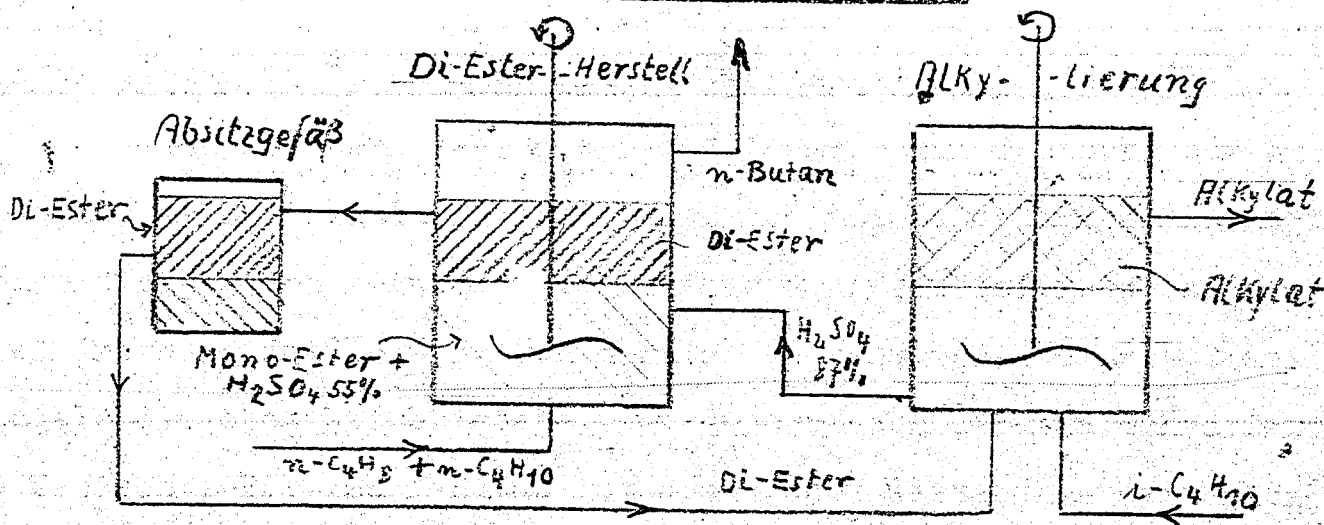
Hier wird in der Diesterstufe das Frischgas aus der Dehydrierung mit monoesterhaltiger Schwefelsäure in Diester umgewandelt. Das gesamte Reaktionsprodukt, also Diester, Monoester, Schwefelsäure und nicht umgesetztes n-Butylen + Restbutan gehen in den Absitzer, werden dort in Diester + Butan + Butylen und in Monoester + H_2SO_4 (55%ig) zerlegt. Der Diester geht nach seiner Befreiung von Butan + Restbutylen im Abtreiber zur Alkylierung, das abgetriebene Restgas geht in die Monoester-Stufe zur Absorption des Restbutylens mit frischer Säure. Die im Absitzer abgetrennte 55% H_2SO_4 + Monoester geht wieder in die Monoester-Stufe zurück und wird vor Eintritt in diese mittels konzentrierter Schwefelsäure aus der Alkylatstufe auf eine Konzentration von 87% gebracht. Das vom n-Butylen befreite n-Butan entweicht am Kopf der Monoester-Stufe und kann zur Dehydrierung zurückgehen.

Der Arbeitsweise steht hindernd entgegen, daß die Absorptionskraft der Schwefelsäure für n-Butylen stark nachläßt, und die Diester-Bildung bald zum Stillstand kommt.

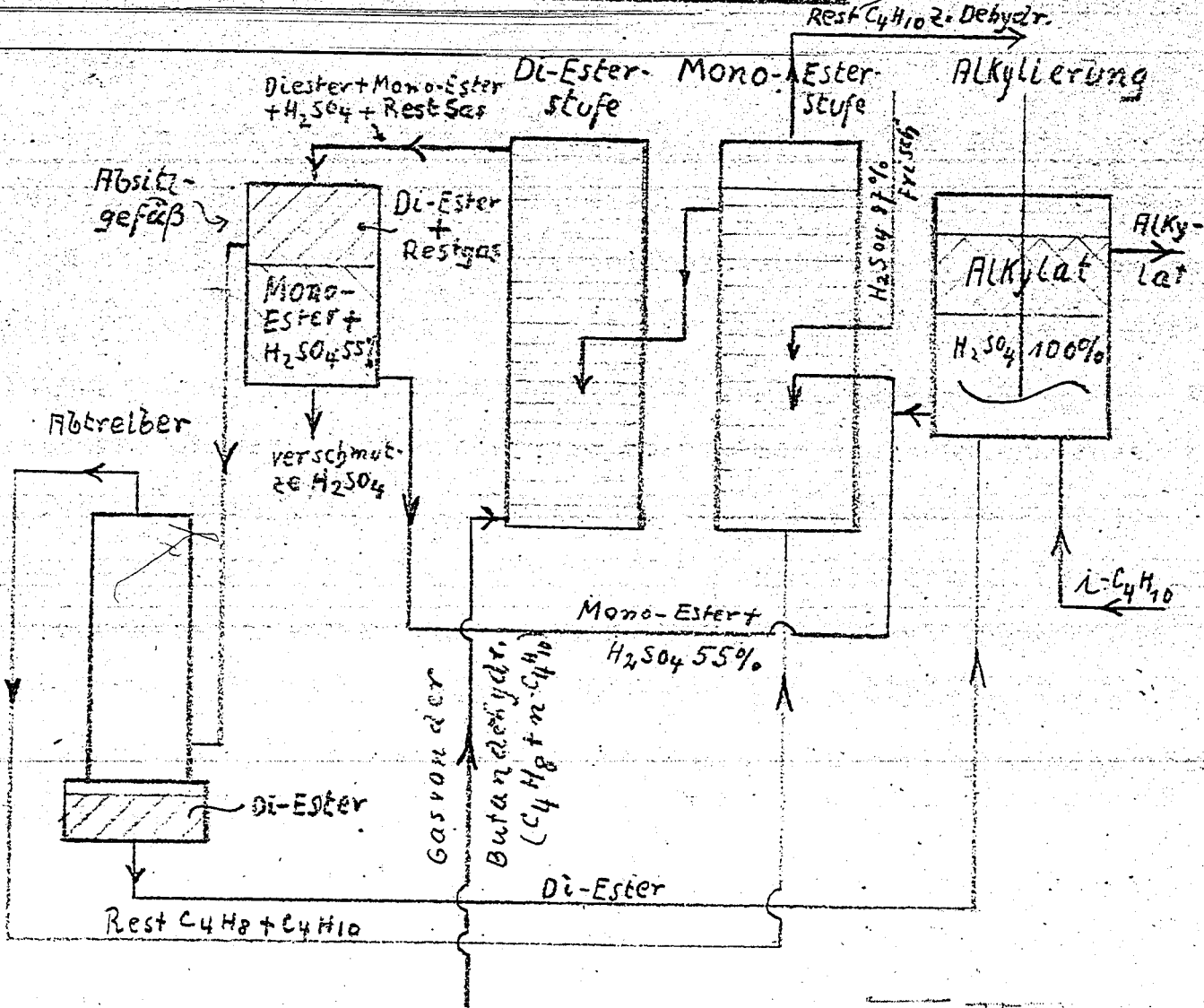
Alkylierung nach dem 2-Stufenverfahren

31

Grundsätzliche Arbeitsweise.



Kontinuierliche Arbeitsweise



D. Alkylierung in Verbindung mit der Isomerisierung von n-Butan.

Ein weiterer Weg, die n-Butylen-n-Butan-Trennung sowie eine kostspielige Destillation von i-Butan und n-Butan zu umgehen, ^{ist} ~~gibt~~ die Isomerisierung von n-Butan. Nach erfolgter Isomerisierung und destillativer Trennung des i-Butan von n-Butan (wesentlich kleinere Destillation als die oben beschriebene) wurde nur noch i-Butan dehydriert. Das Gemisch i-Butylen-i-Butan ist ohne jeden weiteren Arbeitsgang direkt alkylierfähig. Ein weiterer Vorteil, den Weg über die Isomerisierung zu wählen, ist die vollkommene Unabhängigkeit des Rohstoffanfallverhältnisses von i-Butan zu n-Butan. Obiger Weg wurde in Leuna zuletzt vorwiegend verfolgt.

In der Diskussion fragt Dr.Hofeditz, ob der Zusatz von polymerisationsverhindernden Stoffen, wie $CuSO_4$ zur Schwefelsäure (Shell) für den Ablauf der Alkylierung vorteilhaft sei, was Dr.Jannek verneint. Dr.Bähr berichtet über Versuche, die Absorption von Butylen in der Alkylierungsschwefelsäure durch Zusatz von $CuSO_4$, Ag_2SO_4 , $CdSO_4$ u.ä. zu verbessern. Silbersulfat erhöht die Absorption des Butylens außerordentlich und ermöglicht die Verwendung von weniger konzentrierter Schwefelsäure, doch ist dies ohne Vorteil für die Alkylierung, da infolge der verwendeten niederen Säurekonzentration die Alkylierung nicht anspringt. Es wird auf Arbeiten von Leverkusen hingewiesen, wonach die Hydratation von Äthylen zu Äthylalkohol mit silbersulfathaltiger Schwefelsäure durchgeführt wurde.

Bezüglich der Verwendung anderer Kombinationen von Isoparaffin und Olefin zur Alkylierung erwähnt Dr.Kolb, daß die Alkylierung Isopentan und Propylen wohl ein Isooktan ergibt, das aber nur eine Oktanzahl von 72 hat. Dr.Jannek verweist auf die Alkylierung von Propylen mit Isobutan, die nach eigenen Versuchen bei einer theoretischen Aus-

beute von 238% folgende Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktions-
temperatur gab:

bei + 10°	50%
20	80
30	141, davon 95% Benzin mit O.Z.88
40	123

Dr.Klein fragt nach der Bedeutung von höheren Olefinen als C₄ (C₅,C₆)
für die Alkylierung.

Dr.Ringer erwähnt Arbeiten der Bataafschen, die bei der Alkylierung von
Äthylen mit Isobutan mittels Aluminiumchlorid Ausbeuten von 270% bezogen
auf Äthylen ergaben; davon waren 75% Hexane und 25% Oktane mit Oktan-
zahl 92.

Dr.Ringer:

Unter der Annahme, daß wir vor die Frage gestellt werden, ein
Isobutan-Butangemisch vom Verhältnis 1:1 zu verarbeiten, ergeben sich
folgende Möglichkeiten, um hieraus maximale Mengen "Isooktan" herzustel-
len.

I. Dreistufenverfahren bestehend aus:

1. Isomerisation von Butan zu Isobutan. Weg ist heute als
praktisch gelöst zu bezeichnen. Ausbeute kann mit 90% angenommen werden
bei guten Umsätzen.

2. Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylen. Verfahren ver-
läuft im wesentlichen wie die Dehydrierung von n-Butan. Es kann bei 25%
Umsatz eine Ausbeute von 85% angenommen werden. Erwartet werden indes-
sen 35-40% Umsatz und 90% Ausbeute. Die Dehydrierungsstufe ist zwar
praktisch gelöst, verursacht aber die höchsten Kosten.

3. Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan zeigt gegenüber
der normalen Alkylierung (n-Butylen + Isobutan) keine grundsätzlichen
Schwierigkeiten, liegt aber etwas ungünstiger als diese. Nach Leuna
werden bei einer gleichen Gesamtausbeute von 97% bezogen auf eingesetz-

te C₄-Kohlenwasserstoffe im Fall n-Butylen + Isobutan 300% Ausbeute (bezogen auf Olefin) und im Fall Isobutylen + Isobutan nur 230% Ausbeute (bezogen auf Olefin) erhalten. Im zweiten Fall ist die Natur des Benzins komplexer, Oktanzahl nur 92-95 gegenüber einer O.Z. 95-97 im Fall 1. Es weisen jedoch die unterhalb und oberhalb C₈ siedenden Alkylatanteile im Falle II eine höhere Klopfestigkeit auf als bei dem aus n-Butylen + Isobutan erhaltenen Alkylat. Zwischen den beiden Wegen bestehen keine wesentlichen kostenmäßigen und praktischen Unterschiede.

II. Dehydrierung nur des n-Butananteils zu einem Gasgemisch mit 25-40% n-Butylen und Alkylierung des n-Butylens mit dem restlichen Isobutan.

Hier sind 2 Wege möglich:

a) sog. 2-Stufenverfahren über den Diester. Ein an sich sehr aussichtsreicher Weg, der jedoch an der Schwierigkeit bisher gescheitert ist, daß die Absorptionsfähigkeit der Schwefelsäure für das n-Butylen stark nachläßt.

b) Direkte Alkylierung des n-Butylen/n-Butangemisches, und Trennung des n-Butans vom Isobutan nach der Alkylierungsstufe. Die Schwierigkeit dieses Weges liegt darin, daß die Alkylierung in Anwesenheit von n-Butan schlechter geht. (Es können nur bis maximal 30% n-Butan im Kreislaufgas gelassen werden. Man muß außerdem eine Erhöhung der Destillationskapazität für n-Butan/Isobutanzerlegung mit in Kauf nehmen.)

Bezüglich der Bearbeitung der einzelnen Probleme wurde folgendes festgestellt:

Weg I (Isomerisation + Dehydrierung + Alkylierung) wird in Leuna bis zur technischen Reife entwickelt.

Weg IIa. (2-Stufenverfahren über Diester) ist in Leuna vorläufig zurückgestellt. Es wird von Herrn Dr.Wietzel zu entscheiden sein, ob und

wieweit es möglich ist, dieses Problem im Ammonlabor mitzubearbeiten, wobei jedoch hervorzuheben ist, daß weitere Versuche nur Zweck haben, wenn sie in halbtechnischem Maßstab fortgesetzt werden.

Weg IIb (Alkylierung in Gegenwart von n-Butan) wird von Herrn Dr. Jannek im Ammonlabor bearbeitet. *Weg im Versuch?*

Daneben werden die Versuche zur Isomerisierung mittels Wolframsulfid bei Drucken von 50 at und darunter noch fortzusetzen sein. (Isomerisierung bei 200 at ist als praktisch gelöst zu betrachten).

Außerdem werden die halbtechnischen Versuche zur Isomerisierung mittels $AlCl_3$ in Leuna fortgesetzt. (Autoklavenversuche in Oppau).

Zu untersuchen ist weiter das Problem der Alkylierung von Äthylen und Propylen mit Isobutan.

Dehydrierung von Isobutan/Butangemischen ist weiter zu verfolgen und zu prüfen, wie sich das Dehydrierungsgemisch bei der Alkylierung verhält.

IV.

Neohexan.

Vorausgeschickt sei, daß unter Neohexan zwei isomere Körper verstanden werden, von denen der eine, das eigentliche Neohexan der Phillips Petroleum Co. (2,2-Dimethyl-Butan), durch thermische Alkylierung aus Isobutan + Äthylen erhalten wurde, während der andere, 2,3 Dimethyl-Butan, (von uns gleichfalls kurz als Neohexan bezeichnet) durch katalytische Alkylierung von Isobutan + Äthylen mittels Aluminiumhalogeniden erhalten wird.

2,2 Dimethylbutan
Siedepunkt: 49.7° C
O.Z.CFR Motor: 94

2,3 Dimethylbutan
Siedepunkt: 58.5°
O.Z. CFR Motor: 94

Dr. Jannek berichtet über die Versuche zur Herstellung von 2,3 Dimethylbutan im Ammoniaklaboratorium. Die Versuche wurden lediglich als Autoklavenversuche durchgeführt. Es wurde jeweils mit 500 ccm eines 20-25% Äthylen enthaltenden Isobutan-Äthylengemisches unter Verwendung von 10% AlCl₃ gearbeitet. Druck 20 ata. Der Umsatz des Äthylens betrug 90-95%. Gegenüber einer theoretischen Ausbeute von 307% (bezogen auf Olefin) wurden Ausbeuten von 300-340% erhalten. Das AlCl₃ konnte für mehrere Alkylierungen verwendet werden; noch nach siebenmaligem Gebrauch wurden noch Ausbeuten von ca. 290% erreicht. Senkt man die angewandte AlCl₃-Menge auf 6%, so werden nur noch 26% des Äthylens umgesetzt, bei 2% AlCl₃ nur noch 16%.

Die Alkylierung erfordert lange Zeiten (20 Stunden bei Zimmertemperatur). Das Gesamtalkylat hat eine Oktanzahl von 92. Ca. 40% davon sind 2,3 Dimethylbutan, 65% sieden bis 100°. Bei der Alkylierung ist eine ziemliche Propanbildung zu beobachten.

Die Alkylierung läßt sich auch mit Komplexverbindungen von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen durchführen; nach siebenmaligem Gebrauch konnte noch kein Abfall der Leistung festgestellt werden. Bei Temperaturen von 200° verläuft die Reaktion in 3-4 Stunden vollständig, dabei werden bei einem Umsatz von 80-90% Ausbeuten von 250% erreicht.

In der letzten Zeit wurde mit Arbeiten begonnen, drucklos mit auf Trägern aufgebrachtem AlCl₃ bei gewöhnlicher Temperatur zu

arbeiten. Während der Alkylierung steigt dabei die Temperatur von selbst auf 40-60°. Man erhält nach dieser Arbeitsweise ein sehr gutes Alkylierungsbenzin in guten Ausbeuten. Bestimmung des Umsatzes und der Oktanzahl fehlen noch.

Über die thermische Herstellung von Neohexan in Amerika wird zusammenfassend in einer Notiz des A.W.P., (Dr.Kolb) Leuna, (11.6.40) wie folgt berichtet:

In der Fachliteratur 1939/40 ¹⁾ wird über die Herstellung und Eigenschaften des 2,2 Dimethyl-Butans, genannt "Neohexan", berichtet. Über diese Veröffentlichungen hinaus sind der I.G. noch Berichte der Polyco zugegangen, die sich ganz oder zum Teil mit dem gleichen Gegenstand befassen. ²⁾ Dieser isoparaffinische Kohlenwasserstoff soll als Mischpartner für Fliegerbenzin insofern überragende Eigenschaften aufweisen, als er in Mischung mit Isooktan und gegebenenfalls auch mit Isopentan ohne Zusatz klopfwertmindernden straight-run Benzins die Erstellung hochklopfester Flieger-Benzine richtiger Siedelage zuläßt; mit Bleitetraäthyl-Zusatz sollen Klopfwerte bis etwa O.Z. 115 erreicht werden.

Eigenschaften: (lt.lb)

Siedepunkt	49,7°C
Spez.Gewicht 20°	0,6494
Gefrierpunkt	- 98,2° C
Brechungsindex n ²⁰ _D	1,36887
Dampfdruck	9,5 lbs sq.in/100°F. ~ 0,7 at bei 40°C
O.Z. (ASTM)	94

1) a "Phillips to make new Aviation Gasoline Ingredient from Natural and Refinery Gases" (aus Oil and Gas Journal v. 5.10.1939).

b "Thermal Alkylation and Neohexane" (Oberfell and F.E.Frey, Refiner and Natural Gasoline Manufacturer- Vol. 18,Nr.11 (Nov.39).

2) Zusammenstellung von Veröffentlichungen und Polyco-Berichten (siehe A.N.Dr.Häuber/Dr.Hirschbeck,Op., betr.Neohexan, vom 8.2.40 und 30.4.40).

Darstellung, Ausbeute.

Nach den Angaben der Phillips Petroleum Co. wird Neohexan durch thermische Alkylierung von Isobutan mit Äthylen bei etwa 500°C und 200-350 at gewonnen. Eine Kellogg-Schätzung (L.O.232 vom 22.11.38) für die Verarbeitung von je 2 140 kg Äthylen und Isobutan stündlich fußt auf diesen und nicht veröffentlichten Entwicklungsarbeiten der Phillips. Um die gleichlaufende Bildung von Polymer-Benzin-Anteilen außerhalb des Neohexan-Siedebereiches möglichst zurückzudrängen, wird mit dauerndem Isobutanüberschuß und intermittierender Äthylenzugabe (Phillips) oder unterteilter Äthylenzugabe an 15 Stellen des Alkylierungssofens (Kellogg) gearbeitet; nähere konstruktive Angaben fehlen.

Seit Anfang 1940 soll die Phillips eine Anlage für die Herstellung von Neohexan in Betrieb haben ^(1b); aufgrund letzter Mitteilungen ³⁾ hat die U.O.P. die Rechte für die thermischen und katalytischen Verfahren der Phillips zur Herstellung von Motor-treibstoffen aus Öl und Gasen - demnach also auch für Neohexan-erhalten.

Nach Angabe der Phillips (lt. 1b) führt die Alkylierung von
88,2 Gewichtsteilen Isobutan
und 11,5 " " Äthylen
- also erheblichem Äthylen-Unterschuß- bei Unterstellung der
100%igen Rückführung der nicht umgesetzten Anteile zu
75,8 Gew.% Gesamtbenzin
entsprechend 32,1 " " Neohexan ⁴⁾.
Es werden 44,8% des umgesetzten Isobutans
und 20,2% " " Äthylens
in Neohexan übergeführt.

Aus der schon genannten Kellogg-Schätzung für die Verarbeitung von je 2 140 kg/h Äthylen und Isobutan ergeben sich folgende Ausbeute-zahlen: ⁴⁾

	79,4 Gew.% Gesamtbenzin
entsprechend	39,7 " " Neohexan
	6,8 " " Heizöl
	86,2 " " Gesamtausbeute flüssig
wobei	53,5 " " des umgesetzten Isobutans
und	25,8 " " " " Äthylens

in Neohexan übergeführt werden.

3) Petroleum-Times 43 vom 6.4.40, Seite 306

4) Detaillierte Auswertungen finden sich in den unter 2) genannten A.N. Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck

Auf Grund der amerikanischen Angaben wurde von Leuna eine Gesteckostenrechnung für Neohexan durchgeführt, aus der hervorgeht, daß, abgesehen von der schlechten Rohstoffausnutzung, die die Anwendbarkeit des thermischen Verfahrens für deutsche Verhältnisse von vornherein ausschließt, auch von der wirtschaftlichen Seite kein Anreiz zur Ausübung des Verfahrens vorliegt, da die Gesteckosten für Neohexan auch unter Annahme günstigster Verhältnisse gleich oder über den Gesteckosten von T 52 liegen.

Über Versuche von Leuna zur Neohexanherstellung berichtet Herr Dr. Kolb:

Orientierende Versuche im geraden Durchgang bei 700 at über Kontakt 5058.

Ausgangsmaterial		Belastg. kg/l Kon- takt/h	Temp. oC	Benz./Durchgg.		Ausbeute % d. Theorie	Neo-C ₂ H ₄ -Geh.	
Gew. %				Gew. %	gef. d.		hex- an (45- 55°) Gew. % im Flüs- sigan- fall	Eing. gas
iC ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄				theoret.			
~ 95%								
94,2	5,8	1,10	500	11,9	17,8	67	18,5	11,1 0,7
94,5	5,5	1,10	490	11,6	16,9	68	18,3	10,6 0,9
95,0	5,0	2,21	480	7,9	15,3	52	23,4	9,9 1,2
98,0	2,0	2,24	500	5,1	6,1	84	20,5	4,2 0,8

Die durch Feinfraktionierung aus den flüssigen Anfällen gewonnene Neohexanfraktion zeigte unraffiniert und unhydriert (Olefin-Gehalt ca. 4-8%) Klopfwerte von 92-94 (Motormethode) in ungefährender Übereinstimmung mit den Angaben der Phillips (O.Z. ASTM-Methode=94). Es konnte jedoch weder in Oppau noch in Leuna unter Versuchsbedingungen, die allerdings in verschiedenen Punkten von denen der Phillips und Kellogg abweichen, die dort genannte Neohexan-Ausbeute (42 Gew.% und mehr vom gesamten Benzin-Anfalls) erhalten werden.

Neohexan als Bestandteil von Flugbenzin.

Klopfwertbestimmungen von Neohexan (aus Versuchen in Me 907) in verbleiten Mischungen mit Isooktan und L II-Benzin bestätigten wohl dessen hohe Bleiempfindlichkeit; die Anforderungen an Flugbenzine hinsichtlich Siedeverhalten (höchstens 10% bis 70° siedend nach ASTM-Destillation) und der zwangsläufig davon abhän-

gige Dampfdruck erlauben jedoch nur begrenzte Zumischungen von Neohexan (Siedepunkt 49,7° S.P.) und erfordern die Herausnahme wesentlicher Mengen leichtsiedender Benzinanteile, besonders des klopfesten Isopentans⁵⁾. Ob unter diesen Umständen und für unsere Verhältnisse Neohexan als Flugbenzin-Komponente wesentliche Vorteile bietet, erscheint daher sehr fraglich.

Benzingemisch	Vol. %	Bleitetra- äthylzu- satz	Oktanzahl (Motoren- methode)	Dampf- druck at/ 37,8°	ASTM-Destillation bis 70° übergehend	
Neo- hexan	Di 1000 OZ=96,5	L II Bi OZ= 71,5				
-	40	60	0,09	96+1	ca.0,35	ca.6%
20	20	60	0,09	96,5	0,415	ca.35%
25	25	50	0,027	92,0	ca.0,45	ca.38%

Herr Dr. Häuber berichtet über eigene Versuche zur thermischen Neohexanherstellung bei 175 at Druck⁶⁾. Hierbei wurden aus Isobutan + Äthylen etwa 80% Benzin (O.Z.= 78) erhalten, von dem 40% Neohexan waren. (Rest 60% Benzin von der O-Z.= 72). Es wurden also in Neohexan umgewandelt:

- vom Isobutan: 53,5%
- " Äthylen : 25,8%.

Zusammenfassend kann man über die Neohexanherstellung folgendes sagen:

Unter den gegebenen Voraussetzungen ist die Möglichkeit und der Anreiz zu einer Herstellung von Neohexan im großen und ganzen zu verneinen. Zweifellos dürften aber andere klopfeste Kohlenwasserstoffe als Zusatz zu Flugbenzinen, die hinsichtlich Verfügbarkeit und Preis der Rohmaterialien und deren Ausnutzung bei der Weiterverarbeitung Vorteile gegenüber dem Neohexan bieten, von Interesse sein. So könnte das 2,3-Dimethylbutan (Siedepunkt 58,5°, O.Z.94), das aus Isobutan + Äthylen mittels Aluminium-Halogeniden

5) siehe auch Oberfell und Frey (1b) Seite 113, Tabelle 8

6) Aktennotiz betr. Neohexan, Dr. Häuber/Dr. Hirschbeck v. 30.4.40

hergestellt werden kann⁷⁾, möglicherweise als aussichtsreichere Mischung zu Flugbenzin angesehen werden. Im gleichen Zusammenhang soll auf einen neuen Treibstoff der U.O.P. hingewiesen werden, das 2,2,3-Trimethylbutan (Tryptan), das eine Oktanzahl von 125 aufweisen soll⁸⁾. Z.Zt. ist allerdings noch nichts Näheres über Art und Umfang der Darstellung und Ausbeute bekannt.

erkl. Verfahren zur Pyrolyse + Isolation

7) Nach orientierenden Versuchen in Me 907; Vers.Op. siehe weiter
8) Engloff, Mech. Engng. Juli 39, Fuel 18 (1939) S.257 vorn.

V.

A r o m a t i s i e r u n g (Cyklisierung).

Herr Dr. Helms berichtet über die Arbeiten des Ammoniaklaboratoriums auf dem Gebiet der Cyklisierung:

Die Probleme der Aromatisierung sind in den letzten Jahren in Rußland und U.S.A. in mehreren Arbeiten behandelt worden; in U.S.A. wurden auf diesem Gebiet eine Reihe von Patenten erteilt.

Mit den Versuchen in Oppau sollten die für diesen Zweck brauchbar erscheinenden Kontakte studiert und im Hinblick auf Durchsatz, Umsatz etc. verbessert werden. Die ersten orientierenden Versuche wurden mit reinem n-Heptan durchgeführt. Es wurde bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von ca. 500 gearbeitet. Als brauchbare Kontakte für die Aromatisierung kommen praktisch alle Oxyde der allgemeinen Formel Me_2O_3 (mit Ausnahme von Al_2O_3) entweder für sich oder auf Tonerde als Träger in Frage. Andere Träger als Al_2O_3 (SiO_2 , Bimsstein u.a.) bewährten sich nicht. Besonderes Interesse bietet Cr_2O_3 als Aromatisierungskontakt. Nach der Art der Herstellung ließen sich die Kontakte in 3 Gruppen einteilen:

- 1) Tränkkontakte mit Al_2O_3 als Grundlage und Tränkungen mit Chromsäure oder deren NH_4 -, Alkali-, Erdalkali-usw.-Salzen,
- 2) Fällkontakte, etwa zu Cr_2O_3, Mo_2O_3 oder aber z.B. $+Al_2O_3 + Cr_2O_3$ gemeinsam,
- 3) Anteilkontakte, die durch Mischen und Kneten der verschiedenen Bestandteile erhalten wurden, etwa $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ (ev. MgO).

Aus 100 gr n-Heptan werden bei einem Durchsatz von 0,2 erhalten:

- 35 gr Toluol
- 50 unverändertes n-Heptan
- 15 Gas und Ruß (das Gas besteht zu 90% aus Wasserstoff).

Der Kontakt muß nach ca. 12 Stunden regeneriert werden; die Regenerationstemperatur beträgt 700° .

Bei Versuchen mit einer zwischen 90 und $160^\circ C$ siedenden Benzinfraktion der Ruhrchemie (Oktanzahl 0) wurde in länger dauernden Versuchen (Dauer 30 Tage) eine Erhöhung der Oktanzahl auf 45 erreicht. Der Aromatengehalt ist in den höher siedenden Fraktionen des Produkts größer, woraus angenommen werden kann, daß

die höheren Paraffine leichter cyclisieren. Die näheren Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchsbedingungen	n-Heptan	Benzin der Ruhrchemie
Siedebereich	98°	90° - 160°
Dichte	0.685	0.695
Oktanzahl	± 0	± 0
Durchsatz f. 100 cm ³ Kontakt	~ 20 cm ³ /St.	~ 20 cm ³ /St.
Umsatz	Aus 100 g Heptan 35 g Toluol, 50 g Heptan. 15 g wurden in Gas und Ruß um- gewandelt.	Aus 100 g Benzin der Ruhrchemie wurden ~ 35 g Aromaten, 45 g nicht umges. Produkt, 20 g Abgas und Ruß erhalten.
Kontakt	Cr ₂ O ₃ , getränktes Al ₂ O ₃ usw.	Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ gefällt, getr. Al ₂ O ₃
Dauer der Versuche	etwa 8 Tage	etwa 30 Tage
Zeitdauer bis zur Regeneration	" 12 Stunden	" 12 Stunden
Regenerationstem- peratur	< 700°	< 700°
Dichte des Reaktions- produktes	~ 0,745	0,745-0,755
Gaszusammensetzung	~ 90% H ₂	60% H ₂ , 15% Olef., 25% Paraff.
Oktanzahl des Reaktions- produktes	~ 40,0	~ 45 C _{2,5} -C _{3,0}

Zu obiger Tabelle ist zu bemerken, daß die angegebenen Werte für den Aromatengehalt den jeweiligen Tages- bzw. Wochen- oder Monatsdurchschnitt darstellen. Anfangs ist die Aromatenausbeute und der Umsatz bedeutend günstiger, insbesondere in der ersten halben Stunde.

Nach Ringer liegen die Zahlen der Shell wesentlich günstiger:

Mit Chrom-Molybdän-Oxyd wurden im 1 Liter-Ofen aus V₂A-Stahl aus Heptan bei 480-500°, Druck 5 atm, und einem Durchsatz von 0,4 Ausbeuten von 80-90% erhalten, davon waren 85% Aromaten (bei einmaligem Durchsatz !).

Helms bestätigt, daß die Ausbeuten beim Arbeiten unter Druck höher liegen.

Nach Conrad geben die hochaktiven Dehydrierungskontakte bei einem Durchsatz von 0,4 ca. 85% Aromaten.

Herold erwähnt das Verfahren der Ruhrchemie. Dieses arbeitet in 2 Stufen; in der ersten Stufe wird drucklos dehydriert und dann in der 2. Stufe bei 30-40 atm cyclisiert.

Stöwener weist darauf hin, daß alkalifreie Kontakte hohe Aromatenausbeuten geben.

Peters berichtet von Aromatisierungsversuchen unter Verwendung von Wasserstoff als Trägergas. Hierbei gab Kontakt 3510 (Mg-Zn-molybdat) bei 0.15 Durchsatz sehr gute Ergebnisse (Temperatur 470°); die Konzentration an Aromaten beträgt anfangs 90%, sie klingt aber nach 20 Stunden Fahrzeit auf 30% ab. Sehr aktive Kontakte sind die Kohlekontakte, sie sind aber nicht regenerationsfähig, z.B.:

Kontakt 7019 (A-Kohle mit Vanadium-Chrom, bester Kontakt, jedoch nicht regenerierbar)

8 Betriebsstunden 78% Aromaten aus Heptan

Kontakt 3510

4 Betriebsstunden 65,5 "

Wird in dem Kontakt 3510 das Zink durch Cadmium ersetzt, dann werden die Kontakte hinsichtlich der Aromatisierungsfähigkeit besser, sie halten aber nicht, da das Cadmium "ausläuft". Der Kontakt 7019 liefert in der ersten halben Stunde bei der Dehydrierung von Heptan reines Toluol (Temperatur 460°).

Conrad weist darauf hin, daß Wasserstoff die A-Kohle bei der Dehydrierung verdirbt.

Nach Peters geht die Aromatisierung beim Übergang von Heptan zu Benzin sehr viel schlechter.

Herold erwähnt, daß bei dem der Aromatisierung ähnlichen Prozeß des "Hydroforming" Ausbeuten von 70-80% mit ca. 60% Aromaten erhalten werden.

Ringer weist darauf hin, daß die höheren Aromaten als Benzinbestandteil in Zukunft wahrscheinlich zunehmende Bedeutung haben werden, weshalb die Weiterverfolgung dieses Problems geboten erscheint.

VI.

P o l y m e r b e n z i n .

Über die Oppauer Arbeiten zur Herstellung von Polymerbenzin berichtet Haubach, daß das Hauptproblem bei der Übertragung in den großtechnischen Maßstab in der reibungslosen Abführung der überschüssigen Reaktionswärme liegt. Es werden z.B. beim Umsatz eines 42% Olefine enthaltenden Gasols je kg Benzin 265 WE gebildet. D.h. es würde die Temperatur im Ofen von 180° (Eingangstemperatur) ohne Kühlmaßnahmen um ca. 150°C auf 330° ansteigen. Bei dieser Temperatur von ca. 330° werden aber alle Polymerisationskontakte unwirksam, die Grenze liegt bei ca. 220-230°.

In der bei 30 atm arbeitenden Mitteldruckanlage in Ruhland werden die Gase zwischen den Kontaktöfen in Röhrenkühlern, in denen Öl als Kühlmittel umläuft, heruntergekühlt. Auf diese Weise kann für jeden Ofen die Eintrittstemperatur so eingestellt werden, daß am Austritt aus dem Ofen 220° herrschen. Bei der Hochdruckanlage (200 atm) wird die Reaktionswärme mittels Luft, die außen am Ofenmantel in raschem Strom vorbeistreicht, abgeführt; die Luft erwärmt sich dabei auf ca. 100°. Die Hochdrucköfen haben 200 mm Innendurchmesser und enthalten eine 6,4 m hohe Kontaktschicht. Der Versuch hat gezeigt, daß diese Art der Wärmeabführung, über die bis jetzt praktische Erfahrungen nicht vorlagen und die auch der Rechnung nicht zugänglich war, den beabsichtigten Zweck vollständig erfüllte. Die Öfen waren mittels Luftkühlung auf der gewünschten Kontakttemperatur zu halten. In einigen von U.O.P. gebauten Hochdruckanlagen werden als Kontaktöfen Röhrenbündelöfen verwendet, die von einem Wassermantel umgeben sind. Dasselbe Prinzip wird bei der Isooktananlage, allerdings nur für 20 atm, in Leuna angewendet.

Die Mitteldruckanlage, die für einen Tagesdurchsatz von 85 tato Gasol konstruiert ist, wurde am 9. Januar 1940 angefahren und läuft seitdem reibungslos. Die Anlage erfüllt sowohl in chemischer als auch in apparativer Hinsicht die gestellten Anforderungen. Die Oppauer Versuche, die mit einem Tagesdurchsatz von 200 kg Gasol gefahren worden waren, konnten in jeder Hinsicht reproduziert werden. Als Kontakt dient Phosphorsäure auf Wasserdampf aktivierter Buchenholzkohle, das Schüttgewicht der Aktivkohle ist 150 g/L.

Bei einer Belastung von 300 g Gasol/ 1 Kontakt und Stunde beträgt die Olefinausbeute 85%. 88-90 Teile des Rohpolymerisats sieden bis 200° , die Research-Oktananzahl ist 94. Der Kontakt liefert bis zu seiner Verwerfung 110 kg Polymerisat pro Liter. Er wird nicht regeneriert.

Außer der Mitteldruckanlage wurde in Ruhland noch eine Hochdruckanlage für 15 tato Gasol aufgestellt. Auf Grund von Laboratoriumsversuchen ließen sich für die Polymerisation unter Anwendung höherer Drucke (200 atm) folgende Vorteile erwarten:

1) Die Bildung der oberhalb 200° siedenden Benzinbestandteile wird zurückgedrängt.

2) Der Kontakt kann höher belastet werden, und zwar auf etwa das 4-5fache der Belastbarkeit bei 30 atm.

3) Die Lebensdauer der Kontakte wird verbessert, sie beträgt ca. das 2fache des Mitteldruckverfahrens. Hinzu kommt noch als apparativer Vorteil, daß die Benzinabscheidung und die Kühlung zwischen den Öfen fortfällt, was geringere Baukosten und eine Vereinfachung der Anlage mit sich bringt.

Die Hochdruckanlage in Ruhland wurde am 19.4.40 angefahren und läuft seitdem ohne Störung. Auch beim Hochdruckverfahren konnten die mit 0,3 Liter Kontakt angestellten Laborversuche vollauf bestätigt werden. Die Ausbeuten liegen beim Hochdruckverfahren um 5% höher als bei der mit 30 atm arbeitenden Mitteldruckanlage.

Außer diesen beiden Anlagen in Ruhland ist noch eine weitere Hochdruckanlage auf der Zeche Viktoria in Rauxel im Bau.

Ein Vergleich mit den uns aus amerikanischen Veröffentlichungen bekannten Ergebnissen zeigt, daß unsere Resultate von den von U.O.P. angegebenen Werten für Olefinausbeute, Zusammensetzung des Polymerisats und Lebensdauer der Kontakte in keiner Weise abweichen.

Schütze berichtet über Arbeiten zur Herstellung und Verbesserung der Polymerisationskontakte:

Die Zielsetzung dieser Arbeiten war die Entwicklung von Kontakten, deren Lebensdauer die von Kohlekontakten übertrifft, und mit denen Produkte mit einem möglichst geringen Gehalt an über 200° siedenden Bestandteilen erzeugt werden konnten. Letzteres würde ganz allgemein eine Steigerung der Benzinausbeute und darüber

hinaus für die Hochdruckanlage eventuell den Fortfall der Destillation bedeuten. Die Versuche wurden bei 30 atm durchgeführt, da aus eigenen Arbeiten bekannt war, daß Kontakte, die bei 30 atm gut laufen, auch den Anforderungen bei 200 atm genügen.

Versuche in Oppau hatten ergeben, daß saures primäres Magnesiumphosphat, bei dem das Verhältnis von $MgO: P_2O_5$ bei etwa 1:1,2 liegt, einen vorzüglichen Polymerisationskontakt darstellt. Jedoch zerfällt dieser Kontakt leicht während der Polymerisation und liefert - bei allerdings höchster Aktivität - ein schlechtes Benzin. Verwendet man Mischungen dieses Kontaktes mit Kieselgelpulver oder mit Kieselgur, so geht zwar die Aktivität des Kontakts zurück, die Qualität des Polymerisats wird aber bei noch durchaus guten Umsätzen besser. Es gehen beispielsweise vom Produkt bei der ASTM-Siedeanalyse statt 85 Teile 91-92 Teile bis 200° über. Derartige Kontakte liefern gegenüber den Aktivkohlekontakten um 5% besseres Benzin; sie sind aktiver und damit höher belastbar und zeigen vor allen Dingen eine wesentlich höhere Lebensdauer. Ein über 168 Tage gehender Dauerversuch gab bei 30 atm und einer durchschnittlichen Reaktionstemperatur von 185° 90% Umsatz, 91,5 Teile bis 200° siedendes Benzin. Pro kg Kontakt wurden 850 kg Rohpolymerisat, bezw. auf den Liter Kontakt umgerechnet, 580 kg Rohpolymerisat erhalten, d.h. also auf das Volumen bezogen die 5fache, auf das Gewicht bezogen die doppelte Leistungsfähigkeit der Kohlekontakte. Der Gasol-durchsatz betrug pro Liter Kontakt 1400 kg (Olefingehalt 28,51%), die Belastung betrug pro Liter Kontakt und Stunde bis zu 470 g; sie kann wahrscheinlich bei Erhöhung der Temperatur über 185° hinaus noch wesentlich gesteigert werden. Der Kontakt besaß beim Einbau einen Zertrümmerungsdruck von 2 - 10 kg/cm^2 , nach dem Ausbau des in seiner Form vollkommen erhaltenen Kontaktes betrug der Zertrümmerungsdruck noch 1-2 kg/cm^2 . Dieser Wert erschien für die Hochdruckanlage noch nicht ausreichend; ein Zertrümmerungsdruck von 3 kg/cm^2 , der eine 8fache Sicherheit bieten würde, wurde daher angestrebt. Eine Verbesserung der Kontakthaltbarkeit wurde dadurch erzielt, daß bei der Herstellung einige Prozente Kohlenstoff als lösliche organische Verbindungen zugesetzt wurden, die dann bei der Wärmebehandlung des Kontaktes verkohlen. Es kann auch elementarer Kohlenstoff als Ruß oder Aktivkohlepulver zugesetzt werden. So wurden

Kontakte hergestellt, die nach 12tägiger Laufzeit noch Zertrümmerungsdrucke von über 10 kg/cm² aufwiesen. Desgleichen ließ sich bei Calciumphosphatkontakten durch Kohlenstoffzusatz eine wesentliche Erhöhung der Haltbarkeit erzielen; nach Handversuchen gilt dasselbe auch für Cu-Pyrophosphatkontakte, während bei U.O.P.-Kontakten Kohlezusatz nach unseren Untersuchungen ohne Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften zu sein scheint. Die Versuche wurden auch auf saures primäres Ca-Phosphat mit gutem Erfolg ausgedehnt.

Das nunmehr in Angriff zu nehmende Problem ist die Ausarbeitung eines technischen Herstellungsverfahrens für diese Kontakte, ausgehend von technischem Magnesiumoxyd und Phosphorsäure. Nach den bisher in Oppau vorliegenden Erfahrungen hängt eine gute mechanische Dauerfestigkeit des Kontakts wesentlich von der Art der Darstellung und Abscheidung des Magnesiumphosphates ab.

In der anschließenden Diskussion faßt Ringer den derzeitigen Stand der Polymerbenzinherstellung dahin zusammen, daß die Arbeiten im wesentlichen abgeschlossen sind. Besonders hervorzuheben ist die reibungslose Überführung der Laborversuche in den großtechnischen Maßstab.

Auf die Anfrage von Ringer, ob der Klopfwert des erhaltenen Benzins vom Kontakt abhängt, erklärt Schütze, daß zwischen den Kohle- und den Phosphatkontakten keine großen Unterschiede bezüglich der Oktanzahlen beobachtet wurden.

Ringer weist darauf hin, daß bei der Polymerisation mittels Al-Silikat-Kontakten nach der Hydrierung des Polymerisats bessere Oktanzahlen erzielt werden. Die Kontaktarbeiten sollen daher auch im Hinblick auf den Klopfwert der erzeugten Produkte fortgeführt werden.

Hofeditz weist auf 2 Fragen hin, die für den Betrieb technischer Anlagen wichtig sind und daher geklärt werden sollten:

1) Ist die Anwesenheit von Amylen in den zu verarbeitenden Gasen schädlich? Bisher wurde angenommen, daß Amylen die Lebensdauer des Kontakts beeinträchtigt.

2) Wird Äthylen, wenn es in größeren Mengen vorliegt, in merklichen Mengen mitpolymerisiert und wie beeinflußt es gegebenenfalls die Qualität des Polymerisats? Das Problem ist für die Ver-

4250

arbeitung bestimmter Spaltgase von Interesse.

Herold bittet um Überlassung einer Probe des Magnesium-
biphosphatkontaktes zwecks Prüfung auf seine Verwendbarkeit für die
Isobutylene-Polymerisation.

Die Kohlenwasserstoff-Besprechung wird geschlossen.

gez. Hummel

gez. Hofeditz

Hy Gas 51

Aktennotiz

zur Besprechung in Oppau am 24. u. 25.6.40 über Kohlenwasserstoff-
verarbeitung

Das umfassende Besprechungsprotokoll wird von Büro Sparte I ausgearbeitet.

Für die Leunaer Aufgaben ergab die Besprechung teilweise neue Gesichtspunkte und läßt die Weiterführung der Arbeiten in nachstehend beschriebenen Richtungen wünschenswert erscheinen.

Zur Herstellung von hochklopfesten Treibstoffen aus den Butanen sind drei Wege aussichtsreich:

I. Weg:

1. Isomerisation des nC_4H_{10}
2. Dehydrierung des iC_4H_{10}
3. Alkylierung von iC_4H_{10} mit iC_4H_8

Die Bearbeitung der einzelnen Verfahrensstufen wird bei uns im halotechnischen Maßstab durchgeführt. Für die Dehydrierung liegt die Hauptaufgabe in der Kontaktfrage. Das Ziel ist von dem bisherigen Betriebskontakt 1850 zu einem sowohl aktiveren wie vor allem selektiveren abriebfesten Kontakt zu gelangen. Eine Charge von 1 m³ des aktiveren Oppauer Kontaktes in Kugeln wird in unserer halotechnischen Anlage in einigen Monaten untersucht. Dr. Stöwener wird die erforderliche Menge feuchter, knetbarer Masse zur Verformung nach Leuna schicken und bei der Fertigung zugegen sein. Bei der Alkylierung ist es notwendig durch eine eindeutige Stoffbilanz die Ursache der hohen Alkylatausbeuten von etwa 300 % (bezogen auf das iC_4H_8) zu klären.

II. Weg:

- A.
 1. Dehydrierung von nC_4H_{10}
 2. Abtrennung des nC_4H_8 als Mono- oder Di-alkyl-sulfat
 3. Alkylierung des iC_4H_{10} mit Mono- oder Di-alkyl-sulfat

- B.
 1. Dehydrierung von nC_4H_{10} ohne nachfolgende Abtrennung des nicht umgesetzten nC_4H_{10}
 2. Alkylierung des iC_4H_{10} mit nC_4H_8 unter Anreicherung des begleitenden nC_4H_{10} bis zu einem zulässigen Spiegel im

Butankreislauf. Durch Destillation wird ein Teil des nC_4H_{10} aus dem Kreislauf herausgenommen und in die Dehydrierung zurückgeführt.

Aus diesem 2. Weg ergeben sich für uns folgende Versuchsarbeiten:

Für die Dehydrierung von nC_4H_{10} gilt das gleiche wie oben erwähnt für iC_4H_{10} . Bei der Alkylierung ist es von größter Wichtigkeit festzustellen, ob

1. die hohen Alkylatausbeuten (bezogen auf Olefine) auch bei der Alkylierung von iC_4H_{10} mit nC_4H_8 eintreten oder gar noch übertroffen werden, wie Laborversuche erwarten lassen.
2. ein nC_4H_{10} Spiegel (ca 30-40 %) im Kreislaufbutan die Alkylierungsreaktion in Durchsatz und Produktbeschaffenheit nachteilig beeinflusst.

Die Arbeiten zur Abtrennung des nC_4H_{10} über die Veresterung werden bei uns vorerst zurückgestellt. Oppau prüft, ob es in der Lage ist, diese Verfahrensart im halbtechnischen Maße in K ü r z e einzurichten und zu betreiben.

III. Weg:

1. Dehydrierung von Mischbutan
2. Alkylierung von iC_4H_{10} mit C_4 Mischolefinen in Gegenwart des in der Dehydrierstufe nicht umgesetzten nC_4H_{10} . Aus dem iC_4H_{10} Kreislauf der Alkylierung in dem sich ein bestimmter nC_4H_{10} Spiegel einstellt, wird durch Destillation ein Teil des nC_4H_{10} abgezweigt.
3. Isomerisierung des aus dem iC_4H_{10} Kreislauf der Alkylierung abgezweigten nC_4H_{10} .

Dieser Weg, der einen bestimmten n -Butanspiegel in der Alkylierung zur Voraussetzung hat, erscheint am reizvollsten.

Die Dehydrierung von Mischbutanen muß deshalb im geraden Durchgang und im Kreislaufversuch studiert werden. Das Ziel ist, (bei Voraussetzung der hohen Alkylatausbeuten) unter Schonung des iC_4H_{10} das nC_4H_{10} weitgehend zu dehydrieren.

Für die Alkylierung sind noch folgende Punkte einer Prüfung zu unterziehen:

- a) die Möglichkeit der Verkleinerung des Reaktionsgefäßes. Es liegen Beobachtungen vor, daß bereits in einer Mischstrecke die Reaktion günstig verläuft.
- b) der Einfluß von Emulgatoren.

Polymerbenzin

Der in Leuna für das T 52 Verfahren entwickelte Phosphorsäureasbestkontakt wurde in Ludwigshafen für die Polymerbenzinherstellung geprüft und hinsichtlich seiner Aktivität und Lebensdauer für gut befunden. Da die mechanische Haltbarkeit bei den hohen Temperaturen des Polymerbenzinverfahrens nicht ausreichend war, wurde auf Grund der günstigen chemischen Eigenschaften des Leunaer Asbestmagnesiumphosphatkontaktes

in Lu ein synth. saures Magnesiumphosphat ohne Asbest hergestellt und mittels organischer Substanzen verfestigt. Da behauptet wird, daß der neue Magnesiumphosphatkontakt auch erhöhte Aktivität besitzt, wurde vereinbart, eine Probe dieses Kontaktes nach Leuna zu senden und hinsichtlich seiner Verwendbarkeit für das T 52 Verfahren zu untersuchen.

- Verteiler:
Herrn Dir. Dr. Bütetisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dr. Giesen
" Dr. Schunck
A W P
Versuchslab. Dr. Grawert

Handwritten: 2113
Vertraulich 54

Handwritten: für Kaufmann 11.3.41
im Verlauf
in KW-Gänge

Handwritten: Kückgeb
an Frau Kück

Handwritten: Jans
105341

Handwritten: Kückgeb
an Frau Kück
Kückgeb
an Frau Kück
Kückgeb
an Frau Kück

1113-

PROTOKOLL
der
KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER
GASVERARBEITUNG
im Ammoniakwerk Merseburg
am 29./30. Januar 1941

N 931

Bag Target
3043 - 30/4.02

55

Exemplar Nr. 5

P R O T O K O L L
d e r

KOHLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941

Themen:

Katalytische Dehydrierung
Alkylierung
Säurepolymerisation
Isomerisierung
Polymerbenzin

Hofeditz, Büro Sparte I
Oppau, Februar 1941.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
Katalytische Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen	2-16
Isobutan Laborversuche Leuna	3
" Halbtechn. Versuche Leuna	5
n-Butan Laborversuche Leuna	4
" Halbtechn. Versuche Leuna	7
" Laborversuche Oppau	8
" Kleintechn. Versuche Oppau	8
Iso- & n-Butan Laborversuche Leuna	4
Propan Laborversuche Leuna	5
" Laborversuche Oppau	8
Kontaktregeneration Halbtechn. Versuche Leuna	6
Zusammenarbeit Leuna-Oppau auf dem Kontaktgebiet	9
Dehydrierung mittels Chlor	10
Katalytische Dehydrierung in USA	11
 Alkylierung mittels Schwefelsäure	 17-32
n-Butylen Versuche Leuna	19
" Versuche Oppau	22
" Versuche in USA	27
Isobutylen Versuche Oppau	30
Propylen Versuche Oppau	29
Krackbenzin Versuche in USA	17
Polymerben- zin Versuche in USA	32
Triisobutylen Versuche Leuna	31
n-Oktylen Versuche Leuna	32
Kreislaufapparatur für Benzolalkylierung	27

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
Alkylierung mittels Borfluorid	34-38
Propylen Versuche Oppau	34
Äthylen Versuche Oppau	36
Olefinkonzentrierung	39
Schwefelsäureregeneration	40
Säurepolymerisation in USA	40-45
Cold Acid Prozess	40
Hot Acid Prozess	42
Isomerisierung	46-49
Versuche Oppau	46
Versuche Leuna	47
Versuche in USA	47
Polymerbenzin	50

58

Dr. Hz/LM
(Januar 1941)

KOHLLENWASSERSTOFFBESPRECHUNG ÜBER GASVERARBEITUNG
im Ammoniakwerk Merseburg am 29./30. Januar 1941

-
- Anwesend: Von Leuna: U.a. die Herren Herold, Hill, Keinke,
Kolb, Kühn, Nowotny, Pohl, Strätz
- Von Oppau: Die Herren Wietzel, Winkler, Blümel,
Conrad (1.Tag), Jannek, Hantge, Häuber,
Helms, Kuhn, Pip, Schütze
- Von Hochdruck-Versuchen, Lu: Die Herren Bähr, Nonnenmacher, Peters
- Von Büro Sparte I: Die Herren Ringer, Hofeditz, Schellmann.
-

Von den Verfahren zur Herstellung flüssiger Treibstoffe aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind im Hinblick auf den derzeitigen Bedarf sowie auf die auch in Zukunft voraussichtlich zu erwartende steigende Nachfrage nach hoch-oktanzahligen Treibstoffen diejenigen von besonderem Interesse, mit denen es möglich ist, die in Deutschland anfallenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe möglichst weitgehend in Treibstoffe von Isooktancharakter umzuwandeln.

Mit dem bisher für diesen Zweck in Deutschland vorgesehenen T 52-Verfahren kann man nur das Isobutan, das sind rund die Hälfte der bei der Benzin-Synthese insgesamt erzeugten Mengen C₄-Kohlenwasserstoffe in Isooktan umwandeln. Durch Anwendung des in Amerika bereits grosstechnisch betriebenen Alkylierungsverfahrens ist es dagegen möglich, auch das n-Butan für die Herstellung isooktanartiger Treibstoffe nutzbar zu machen, wodurch die Menge an Isooktan rund

./.

59

verdoppelt werden kann.

Aus diesem Grunde plant Leuna zunächst in der eigenen Anlage von der T 52-Herstellung abzugehen und anstelle dessen eine Anlage zur Herstellung von Alkylat-Benzin zu errichten. Später sollen dann auch die anderen T 52-Anlagen in Deutschland auf Alkylierung umgestellt werden.

Herr Dr. Ringer hebt hervor, dass es im Interesse der beschleunigten Durchführung des Alkylierungsprojektes notwendig ist, die in Oppau und Leuna auf dem Gebiet der Alkylierung sowie der Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzielten Ergebnisse und Erfahrungen zusammenzufassen und die Gebiete in engem Erfahrungsaustausch gemeinsam weiter zu bearbeiten.

Die Besprechung beginnt mit den Berichten der Sachbearbeiter über die

KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG

Bisher war bei den Arbeiten über katalytische Dehydrierung besonderes Gewicht gelegt worden auf die Dehydrierung des Isobutans zum Isobutylen, dem Ausgangsprodukt für die T 52-Herstellung. Insoweit bleiben die Arbeiten über die Isobutan-Dehydrierung auch weiter von Interesse. Im Hinblick auf die Alkylierung dagegen ist es wichtig, die Dehydrier-Kontakte auch für die Verarbeitung des n-Butans dahin zu entwickeln, dass man bei guten Gesamtausbeuten möglichst hohe Umsätze je Durchgang erhält, da der Wirkungsgrad der Alkylierung mit steigender n-Butylen-Konzentration in der der Alkylierung zugeführten n-Butan - n-Butylen-Fraktion des Dehydrier-Abgases ansteigt.

DEHYDRIERUNGSVERSUCHE LEUNA

Herr Dr. Strätz berichtet über den Stand der Dehydrierungs-

./.

arbeiten im Labor- und halbertechnischen Masstab.

A. Laboratoriumsergebnisse

1.) Dehydrierung von iC_4H_{10}

Während man früher für die Kontaktherstellung als Kontaktträger ein käufliches Tonerde-Hydrat der Industrie verwendete, wird die Tonerde jetzt durch Umfällung in eine hoch-aktive Form übergeführt. Die Kontaktentwicklung auf Basis dieser hoch-aktiven Tonerde-Hydrate führte zur Züchtung katalytisch hoch-aktiver Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte, die zu formfesten Kugeln verarbeitet werden konnten. Durch Variierung des Chromgehaltes, des Alkaligehaltes und der Glühtemperatur gelang es, einen aktiven Tonerdehydrat-Kontakt in Form fester Kugeln zu erhalten, der im Labor im Kurzversuch folgende Werte für iC_4H_{10} ergab:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Reaktionsgas		Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	% C	Abgetrennte C ₄ -Fraktion	
			% iC_4H_8	% Gesamt-olefine				iC_4H_{10}	iC_4H_8
1000	560	8	27,3	29,1	41	91	4	60	40
1000	580		28,3	30,1	43	91	6		

Über Dehydrierperioden von 1-2 Stunden wurden sogar Umsätze von 50 % erreicht (31-32 % iC_4H_8 im Reaktionsgas).

Bei Dauerversuchen im Labormasstab wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri-oden-länge h	Lauf-zeit h	% Ge-samt-olefine im Gas	Um-satz %	Aus-beute Gew.-%	R.Z.A. x)	% C a.d. C ₄ H ₁₀ Kontakt-Bildg.	Abge-trennte C ₄ -Fraktion		
									iC_4H_{10}	iC_4H_8	
1000	520	8	200	25,4	34	90	0,765	5,0	0,3	66	37
	560	4		27,5	38	91	0,840			62	38

x) kg erzeugtes Butylen/ltr Kontakt n.h

2.) Dehydrierung von nC_4H_{10}

Die zur Dehydrierung von nC_4H_{10} benutzten Kontakte waren im wesentlichen die gleichen wie die bei der iC_4H_{10} -Dehydrierung.

Es wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt: (Kurzversuch)

Bel. v/v/h	Temp. °C	Periodenlänge h	% Gesamtolefine im Gas	Umsatz %	Ausbeute Gew.-%	% C	% C_4H_{10} für C-Bildung
1000	550	8	23,1	30	92-93	7,0	0,4
		4	24,8	33			

Über Laufzeiten von einigen 100 Stunden können jedoch diese Werte nicht erhalten werden. In Dauerversuchen über 300 Stunden wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Periodenlänge h	% Gesamtolefine im Gas	Umsatz %	Ausbeute Gew.-%	R.Z.A. %	% C	% iC_4H_{10} für C-Bildg.	Abgetrennte C_4 -Fraktion für nC_4H_{10} und nC_4H_8	
1000	520	8	19,4	24,0	90	0,540	5	0,3	76	24
	580	4	20,6	26,0	91	0,590	6		74	26

3.) Dehydrierung von Mischbutan

Die Versuche mit Mischbutan ergaben sehr günstige Ergebnisse. Zur Untersuchung kamen dieselben Kontakte wie bei der i - und n - C_4H_{10} -Dehydrierung.

Gemische aus gleichen Teilen iC_4H_{10} und nC_4H_{10} wurden annähernd im gleichen Verhältnis dehydriert. Die Ausbeuten liegen bei 90 %.

In Dauerversuchen wurden bisher iC_4H_{10} : nC_4H_{10} -Gemische im Verhältnis 75 : 25 und 50 : 50 studiert. Dabei wurden mit Kontakt 5530 folgende Ergebnisse erzielt:

Bel. v/v/h	Temp. °C	Peri- oden- länge h	Lauf- zeit h	i : n Ein- gang	Um- satz %	Aus- beute Gew.- %	A u s g a n g s g a s			
							iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	iC ₄ H ₈	nC ₄ H ₈
1000	510	8	250	73,0/	27	90	56	20,8	17-18	7
	570	4		26,4	30					
1000	520	8	250	50/	25	88-90	39	37	10,5	12
	590	4		50	27					

4.) Dehydrierung von Propan

Die Propan-Dehydrierung wurde nur beiläufig studiert, um das Gesamtbild abzurunden. Kontakt 5530 setzte bei Bel. 1000 bei 575° über 140 Stunden Laufzeit:

in 8 Stundenperioden 22 % um und
in 4 Stundenperioden 33 % um.

Die Ausbeuten liegen um 90 %.

B. Halbtechnische Versuche

Isobutan

In der Versuchsanlage Me 52 ist seit 1.7.40 ein Röhrenbündelofen mit kontinuierlicher Kontaktförderung in Betrieb. Das Bündel besteht aus 16 Röhren von 52 mm Ø und 6 m Länge mit 170 ltr Kontakthalt. In der Produktionsanlage, die im Frühjahr 1941 in Betrieb genommen werden soll, finden die gleichen Bündel Verwendung.

Die Kontaktaustragung erfolgt durch 16 Schleuskammern, die über einen Zahnkranz laufen. Bei der Inbetriebnahme mussten an der Schleuse erst eine Reihe technischer Kinderkrankheiten beseitigt werden. Dann konnte in einer zweimonatlichen Betriebsperiode die Brauchbarkeit der Schleuse nachgewiesen werden. In dieser Zeit erfolgte das Durchwandern des Kontaktes durch den Ofen und die Ausstragung ohne wesentliche Störungen. Neuerdings traten bei der Aus-

tragung wieder Schwierigkeiten auf, die vermutlich durch das nicht genügend harte Material der Schleuse bedingt sind.

Die Cu-Auskleidung der Sicromal-8-Rohre bewährte sich nicht und wurde durch S-Angriff zerstört. Dagegen wurden mit dem darunter liegenden Si-8 gute Erfahrungen gemacht. Dieses Material soll daher bei der Grossanlage Verwendung finden.

Als Schleuskontakt wurde der vorläufige Betriebskontakt 1850, sogen. "alter Kontakt" verwendet, der in 6 mm Kugeln hergestellt wird, die sich durch besondere Festigkeit auszeichnen. Die Schleusgeschwindigkeit wurde zwischen 40 und 80 ltr/h variiert, d.h. die Kontaktaufenthaltszeit lag zwischen 4 und 2 Stunden. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Bei Bel.1000 wurden bei 4-5 stündiger Aufenthaltsdauer 22-23 %, bei 2-stündiger Aufenthaltsdauer 25 % des iC_4H_{10} umgesetzt mit 82 - 84 %iger Ausbeute. Die C-Abscheidung betrug 7-10 %, d.s. 3-5 % zersetztes iC_4H_{10} .

Der Kontaktabrieb lag in erträglichen Grenzen. Pro Tag wurden nach den bisherigen Ergebnissen 5-6 ltr Kontakt zerrieben bei einem täglichen Kontaktdurchsatz 1 m. Die mechanische Haltbarkeit beträgt demnach 700-800 Stunden, d.h. 1 to Kontakt produziert 350 to Isooktan bis sie zerrieben ist.

Regeneration in Me 52

Die Kontaktreaktivierung wurde diskontinuierlich und kontinuierlich studiert.

Diskontinuierlich erfolgte sie in einem keramischen Schachtofen von 600 ltr Inhalt, in Chargen von 360 ltr. In 3-5 Stunden wurde unter Steigerung des O_2 von 1-2 % auf 12, der C von 10-12 % auf 2 % C abgebrannt. Als Verbrennungsgas dienten Rauchgase, die mittels Gebläse im Kreislauf gefahren wurden. Diese Art der Reaktivierung wurde von dem einfacheren kontinuierlichen Verfahren abgelöst. Bei diesem Verfahren wandert ständig der kohlenstoffhaltige Kontakt von oben nach unten durch den ausgemauerten Schacht der

sogen. Vorverbrennungszone, wobei der C durch einen seitlichen O_2 -haltigen Gasstrom abgebrannt wird. Der O_2 -Gehalt des Kreislaufgases beträgt 2-3 %. Dann wandert der Kontakt durch Rohre, in denen von unten Luft entgegengeblasen wird, sodass also in dem Masse, wie der Kontakt an C verarmt, der O_2 -Gehalt im Gas ansteigt. Die Temperatur liegt zwischen 400 und 600°.

Der C braucht nur zu etwa 60-70 % abgebrannt zu werden, ohne dass die Aktivität des Kontaktes leidet. Der kontinuierliche Ofen ist seit 2 Monaten im Betrieb.

Nach den Versuchen benötigt man zur Reaktivierung die 1-1,5fache Kontaktaufenthaltszeit wie bei der Dehydrierung oder bei gleicher Schleusengeschwindigkeit den 1-1,5fachen Reaktionsraum bei der Reaktivierung.

Mit den weiter vorn genannten Kontakten auf Basis hoch-aktiver Tonerde konnten halbtechnische Versuche zur Dehydrierung von n-Butan noch nicht ausgeführt werden, da die Herstellung grösserer Chargen dieser Kontakte noch Schwierigkeiten macht.

Mit dem "alten Kontakt" (1850) wurden im 25 ltr-Ofen mit n-Butan wenig günstige Resultate erzielt:

Bei Bel.1000, Temperatur 550-580°C wurden 17 % des nC_4H_{10} mit 76 % Ausbeute umgesetzt.

Es muss daher - so lange die Herstellung eines wirksameren Kontaktes in grossem Masstab noch nicht möglich ist - für den Einsatz der n-Butan-Dehydrierung bei der Alkylierung mit einer nC_4 -Fraktion von 12-15 % n-Butylen-Gehalt zunächst gerechnet werden.

DEHYDRIERUNGSVERSUCHE OPPAU

Herr Dr. Conrad berichtet über den Stand der Dehydrierungsarbeiten in Oppau.

1. Labor-Versuche

a) Dehydrierung von n-Butan

Der auf der Oppauer Besprechung am 24/25.6.40 beschriebene, aus einer Chrom-Tonerde-Paste in Kugelform hergestellte Kontakt ergab im Dauerversuch mit n-Butan folgende Werte:

Belastung 1 : 500. Gesamt-Betriebszeit (ohne Regenerierung) 520 h
80 einzelne Betriebsperioden von im Mittel 6 1/2 h.
Anfangswert: 40 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 1/2 h-
Endwert: 36 % " " 90 % " " " "

Der Kontakt war zum Schluss teilweise zersplittert.

Es werden zur Zeit Versuche zur Herstellung eines nicht splitternden Kontaktes ausgeführt durch Zumischung von Magerungsmittel und Abstimmung der Peptisationssäure. Den Einfluss des Peptisationsmittels auf Umsatz und Kontakthärte zeigen beispielsweise die folgenden Zahlen:

<u>Säure</u>	<u>Schüttgewicht</u>	<u>Umsatz an Butan über 8 Stunden</u>	<u>Ausbeute</u>	<u>Kontakt</u>
0,5 % d.Theorie	606 g/ltr	44 %	90	weich
3,0 % "	741 "	39 %	90	hart
6,0 % "	869 "	34 %	90	spröde

b) Dehydrierung von Propan

Mit Propan werden mit dem kugelförmigen Kontakt folgende Werte erhalten:

Belastung 1 : 1000 25 % Umsatz bei 90 % Ausbeute über 7 h
" 1 : 500 33-34% " " " " " "

2. Halbtechnische Anlage

Dehydrierung von n-Butan

Ofendimensionen: 3,5 m hohes Rohr, 50 mm Ø lichte Weite.
Wirksame (beheizte) Kontaktmenge: 5 ltr.

a) Versuche mit stückigem Kontakt (4-6 mm Körnung) ergaben Schwierigkeiten beim Schleusen und sehr hohen Abrieb (bis 10%).

Bei Belastung 1 : 500 wurden über 6 Stunden 37 % Umsatz bei 90 % Ausbeute erreicht.

b) Versuche mit kugelförmigem Kontakt (6 mm Ø), Pillen von Hand geformt.

Die Förderung ging deutlich besser, wenn auch noch nicht ganz glatt, was an der Thermoelementhülse in der Achse des Rohres liegen dürfte. Es wurden die gleichen Umsätze wie beim stückigen Kontakt erzielt. Da der Abrieb bei Benutzung einer Förderschnecke zu gross war, ist der Einbau einer Austragvorrichtung nach Leunaer Zeichnung vorgesehen. Der Kontakt bleibt beim Eintritt in die Fördertrommel leicht stecken. Die Abänderung ist im Bau. -

Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse von Leuna und Oppau ist zu ersehen, dass der "alte" Leuna-Kontakt dem Oppauer Kontakt weit unterlegen, der "neue" Leuna-Kontakt - was Umsatz und Ausbeute anbelangt - dem Oppauer Kontakt etwa vergleichbar ist, doch ist die Herstellung des neuen Leuna-Kontaktes in grösseren Chargen noch nicht möglich, wohingegen bei der Herstellung von Oppauer Kontakt in grossem Masstab keine Schwierigkeiten bestehen.

Eine im Oktober 1940 nach Leuna gesandte Probe von 200 kg Oppauer Kontakt-Paste wurde in Leuna in einem orientierenden Laborversuch geprüft, wobei die Oppauer Ergebnisse bestätigt werden konnten. Oppau ist zur Zeit noch nicht auf eine maschinelle Verformung der Kontakte zu Kugeln eingerichtet.

Herr Dr. Ringer schlägt deshalb im Interesse eines schnelleren Vorankommens mit der Kontaktentwicklung vor, dass die bereits auf der K.W.-Besprechung vom 24/25.6.40 in Aussicht genommene Übersendung von 1 to fertiger Kontakt-Paste resp. Oppauer Tonerde nach Leuna baldigst vorgenommen werden soll. Leuna soll daraus den Kontakt in Kugelform herstellen und diesen in halbtechnischem Massstab für die n-Butan-Dehydrierung ausprüfien. Herr Dr. Conrad soll an diesen Versuchen in Leuna teilnehmen; ausserdem sollen Sachbearbeiter von Leuna die Tonerde-Fällung in Oppau studieren.

Der laufende Kontaktverbrauch für die 3. zunächst vorgesehenen technischen Dehydrierungsanlagen wird auf 30 moto, die erste

Kontaktfüllung auf ca. 350 cbm geschätzt.

Bei dem derzeitigen Stand des katalytischen Dehydrierungsverfahrens für n-Butan muss für den technischen Betrieb gegenwärtig noch mit dem alten Leuna-Kontakt gerechnet werden, mit dem eine n-Butylen-Konzentration von 12-15 % in der C₄-Fraktion des Reaktionsgases zu erwarten ist.

Man wird dann in absehbarer Zeit zum Oppauer Kontakt übergehen können, der eine n-Butylen-Konzentration von 28-35 % bei 1000-facher Belastung bzw. eine n-Butylen-Konzentration von 35-40 % bei Belastung 500 liefern wird.

DEHYDRIERUNG MITTELS CHLOR

Herr Dr. Bähr weist im Zusammenhang mit der Frage der n-Butylen-Konzentration im Endgas auf sein Verfahren zur Dehydrierung von Propan und Butan mittels Chlor hin, nach dem es möglich ist, noch höhere Butylen-Konzentrationen zu erhalten als bei der katalytischen Dehydrierung.

Bei diesem Verfahren werden n-Butan und Chlor bei 350-450°C zur Reaktion gebracht, wobei man es je nach Wahl der Temperatur in der Hand hat, auf Chlorsubstitutionsprodukte oder auf Spaltung dieser zu Butylen und Chlorwasserstoff zu fahren.

Man erhält z.B. bei 450°C und bei Anwendung eines n-Butan : Chlor-Verhältnisses von 1 : 0,6 bis 1 : 0,7 einen Butanumsatz von 70 %, wobei von dem umgesetzten Butan 25 % Monochlorbutan liefern und 75 % zum Butylen weitergespalten werden. Die bei dem Prozess gebildeten erheblichen Mengen HCl werden bis auf 4 % aus dem Reaktionsprodukt mittels 20 %iger Salzsäure ausgewaschen und der Rest durch Waschen mit NaOH entfernt. Nach dem Abtrennen des Monobutylchlorids erhält man eine C₄-Fraktion mit 50-60 % Butylengehalt (Rest n-Butan). Das gebildete Monobutylchlorid kann seinerseits bei etwa 150°C zu n-Butylen und Salzsäure gespalten werden, sodass man nach dem Verfahren bei einer Gesamt-Butylenausbeute von etwa 87 % ein Gas von etwa 50-60 % Butylengehalt für

die Alkylierung zur Verfügung haben würde. Die Nebenprodukte bei dem Verfahren bestehen aus Butadien (ca. 2-3 %), Butylchlorid und höheren Chlorbutanen (ca. 5 %). Die in den Nebenprodukten festgehaltenen und damit aus dem Prozess ausscheidenden Chlormengen, die durch frisches Chlor ersetzt werden müssen, belaufen sich auf etwa 11 %.

Das als HCl aus dem Prozess kommende Chlor wird durch Elektrolyse der 35-38 %igen Waschsalszäure, die hierbei bis auf 20 % HCl-Gehalt zerlegt wird, wiedergewonnen und geht in die Chlorierung zurück, während die 20 %ige Salszäure zur Auswaschung neuer HCl-Mengen verwendet wird.

Die Versuche wurden durchgeführt in einer Anlage zum Durchsatz von 5 kg Butan pro Stunde. Die in dieser Anlage erzielten Endausbeuten betragen 87 % n-Butylen, 3 % Butadien; die n-Butylen-Konzentration im Spaltgas betrug 50 %.

Es soll die von Herrn Dr. Bähr für das Verfahren aufgestellte Kalkulation, die bei der entsprechenden Propan-Verarbeitung zu einem Gestehpreis von 11 Pfennig pro kg Propylen führt, von AWP eingehend geprüft und gegen die Kalkulation des katalytischen Dehydrierungsverfahrens abgewogen werden. Wenn sich hierbei herausstellt, dass das Verfahren auch von der wirtschaftlichen Seite Anreiz bietet, so soll eine Nachprüfung in grösserem Masstab in Erwägung gezogen werden.

KATALYTISCHE DEHYDRIERUNG IN USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen zusammenfassenden Überblick über den Stand der Dehydrierungsversuche in USA, soweit hierüber Angaben aus verschiedenen Quellen bekannt sind.

Die Entwicklung des Dehydrierungsverfahrens verfolgte in USA fast ausschliesslich den Weg der Dehydrierung und Kontakt-Regeneration im gleichen Reaktionsrohr; infolge dessen steht und fällt die technische Durchführbarkeit des Verfahrens mit der Mög-

lichkeit, ein geeignetes Rohrmaterial aufzufinden, das den wechselnden Beanspruchungen zwischen reduzierender und oxydierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen auf die Dauer gewachsen ist. Abgesehen von einer ausreichenden mechanischen Festigkeit des Rohrmaterials, muss dieses 2 wesentlichen Anforderungen genügen:

- 1.) Das Material darf nicht selbst katalytisch, d.h. krackend wirken.
- 2.) Das Material darf keine Stoffe an den Kontakt abgeben - z.B. Eisenoxyd - die dessen Aktivität schädigen bzw. dort Krackung hervorrufen.

In der ersten Zeit der Entwicklung des Verfahrens konnten mit gutem Erfolg gewöhnliche Eisen- bzw. Stahlrohre benutzt werden, deren Oberfläche durch gelegentliche Schwefelwasserstoffbehandlung (10 Min. langes Stehenlassen in H_2S Atmosphäre bei $600^\circ C$) oder durch einen dauernden Zusatz von H_2S zum Reaktionsgas ausreichend passiviert wurde, um keinen der vorgenannten Effekte zu geben. Diese Arbeitsweise war jedoch nur möglich, solange mit reinem Aluminiumoxyd als Dehydrierkontakt gearbeitet wurde. Eine Schädigung des Aluminiumoxyds durch Schwefelwasserstoff wurde nicht nachgewiesen; in einigen Fällen trat hierdurch sogar eine leichte Verbesserung der katalytischen Wirksamkeit ein.

Auf die Wiedergabe der mit reinen Aluminiumoxyd-Kontakten erzielten Ergebnisse kann hier verzichtet werden, da diese durch die Entwicklung der Misch-Kontakte überholt sind. Mit der Einführung der chromoxydhaltigen Aluminiumoxyd-Katalysatoren musste man auf die Schwefelwasserstoffbehandlung des Rohrmaterials und damit auf die Verwendung von Eisen oder Stahl als Rohrmaterial verzichten, da diese Kontakte - selbst wenn sie in Rohre eingebaut wurden, die vorher mit H_2S in Berührung gewesen waren - in ihrer Aktivität geschädigt wurden.

Zahlreiche andere Rohrmaterialien wurden geprüft, von denen sich noch am besten bewährt haben:

Titanhaltige Chrom-Nickelstahlrohre (KA 2 ST-Rohre),

Edelstahlrohre mit innerer Verchromung sowie mit Ambraloy (95 % Cu, 5 % Al) ausgekleidete Stahlrohre. Das letztere Material wurde auch für den Bau von grosstechnischen Dehydrierungsanlagen als Material für die Reaktionsrohre angeboten (Angebot für I.C.I., Durham, Januar 1939).

Die Meinungen in USA, ob das Dehydrierungsverfahren schon als technisch betriebsreif angesehen werden kann, gehen, insbesondere im Hinblick auf die Rohrmaterialfrage, noch im Frühjahr 1939 stark auseinander. Da bis zu diesem Zeitpunkt eine befriedigende Lösung dieser Frage noch nicht gefunden war, hat man Versuche in die Wege geleitet, das Problem der katalytischen Dehydrierung technisch in anderer Weise zu lösen. Interessant hierbei ist, dass bei diesen Versuchen das Prinzip des Durchschleusens der Kontakte - wie es erstmals von Oppau und dann halbtechnisch von Leuna ausgearbeitet wurde - in USA offenbar nicht verfolgt wurde. Dagegen hat man dort versucht, die Dehydrierung mittels staubförmiger Kontakte durchzuführen, wobei auch hier, ähnlich wie beim Durchschleusen des groben Kontaktes, die getrennte Vornahme von Dehydrierung und Kontakt-Regeneration zum Ziel gesetzt ist.

Zu den Versuchen mit staubförmigen Kontakten, über die an sich noch wenig Resultate bekannt sind, ist es vielleicht von Interesse, dass es experimentell möglich gewesen ist, bis zu etwa 400 gr Kontaktstaub pro ltr Gas durch wagrechte Rohre und Umbiegungen zu leiten, ohne dass Sedimentierung und Verstopfung eintrat. Die lineare Gasgeschwindigkeit betrug dabei 2,75 m pro Sek.

Um sich ein Bild über die Apparatur-Abmessungen, die für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt benötigt werden, zu machen, hat man aufgrund erster Versuchsunterlagen errechnet, dass man für die Dehydrierung von 50 000 jato Butan beim Arbeiten unter sonst vergleichbaren Bedingungen an Reaktionsrohren benötigt:

- 1.) Beim fest angeordneten Kontakt: Ca. 420 Rohre

von 8,2 cm lichter Weite und 1,35 m Kontaktschichtlänge.

2.) Beim staubförmigen Kontakt: (Kontakt-Konzentration 24 gr pro ltr Gas) 85 m Reaktionsrohr von 55 cm lichter Weite.

Charakteristisch für die amerikanische Arbeitsweise ist der allmähliche Übergang zu immer kürzeren Dehydrierperioden. Diese betragen im allgemeinen nur noch 40-45 Min. gefolgt von etwa 20-40 Min. Regenerationszeit. Der Hauptgrund hierfür dürfte in der dadurch bedingten Verkürzung der Regenerationszeiten liegen. Die Kontakt-Regeneration beansprucht nach langen Dehydrierperioden unverhältnismässig längere Zeiten, da man zwecks Vermeidung schädlicher Überhitzungen des Kontakts beim Abbrennen grösserer Kohlenstoffmengen vorsichtiger, d.h. langsamer regenerieren muss, als wenn es sich um das Abbrennen kleinerer Kohlenstoffmengen, wie sie sich nach kürzeren Dehydrierperioden auf dem Kontakt ansammeln, handelt. Naturgemäss arbeitet man beim Dehydrieren und Regenerieren im gleichen Kontaktröhre um so wirtschaftlicher, je kleiner das Verhältnis von Regenerationszeit zur Dehydrierperiode ist.

Bezüglich der in USA entwickelten Chromoxyd- Aluminiumoxyd-Kontakte ist festzustellen, dass diese eine gute Lebensdauer besitzen, vorausgesetzt, dass sie nicht durch den Einfluss des Rohrmaterials geschädigt werden. Beispielsweise sinkt beim Dehydrieren von 86 %igem n-Butan (12 % iso-) mittels 11 % Cr enthaltendem Kontakt der Umsatz zu Gesamtolefinen von anfänglich 32,6 % auf 31,2 % beim 445. Run und weiter auf 27,7 % beim 533. Run. Das Verhältnis von Butylenen : Gesamtolefinen beträgt dabei durchweg 0,93. Ein Run besteht aus 40 Min. Dehydrierung und 20 Min-Regeneration.

Aufgrund von Labor- und halbtechnischen Versuchen wird für die Verarbeitung von 20 % iso- 80 % n-Butan mit 10-12 % Cr_2O_3 enthaltendem Al_2O_3 -Kontakt ein Umsatz zu Butylenen von 28-32 % bei einer Ausbeute von 75-80 % für technisch erreichbar gehalten. Temperaturen zwischen 575 und 625°C, Kontaktbelastung 1100-4200 v/v/h, Dehydrierperiode 45 Min., Regenerationsdauer 15 Min.

An anderer Stelle nimmt man für die Dehydrierung

von 33 % iso- 67 % n-Butan-Gemisch ähnliche Werte an, wobei man jedoch für Gase von höherem Isobutylengehalt eine Steigerungsfähigkeit des Gesamtumsatzes auf 35 - 40 % erwartet. Die besten Labor-Ergebnisse für die Dehydrierung von n-Butan liegen beim Arbeiten mit 16 und 20 % Cr_2O_3 enthaltenden Tonerde-Kontakten zwischen 37 und 42 % Gesamtumsatz bei 90-98 %iger Ausbeute.

Für grosstechnische Anlagen rechnet man mit einem Kontaktverbrauch von 1 kg auf 740 kg umzusetzendes Butan.

Bei der Kontaktherstellung wurden in USA folgende Erfahrungen gemacht:

Einen besonders guten Kontaktträger stellt eine im Handel befindliche Aktivtonerde dar, die durch Kalzinieren eines Aluminiumtrihydrats erhalten wurde, das sich in kristalliner Form an den Wänden der Bottiche der Aluminiumgelfällung abscheidet. (Von Merseburg konnte diese Beobachtung nicht bestätigt werden, was vielleicht auf einen Unterschied im Fe-Gehalt des Aluminiumtrihydrats zurückzuführen ist).

Die Aktivität von Kontakten, die durch Tränkung des Trägers mit wässriger Chromsäure erhalten wurden, war etwas besser, als bei Kontakten, die durch trockene Mischung der Komponenten hergestellt wurden.

Zusatz von Gleitmitteln bei der Verformung von Kontakten (Al-Palmitat, Al-Stearat und andere) erhöht deren mechanische Festigkeit.

Durch Einbau von 2-wertigen Ionen (MgO , ZnO) in das Kristallgitter der katalytisch aktiven α -Modifikation des Al_2O_3 wird diese gegen die bei höheren Temperaturen schnell verlaufende Umwandlung in die inaktive γ -Form stabilisiert. Solche Kontakte sind un-empfindlich gegen Überhitzungen während der Regeneration.

Mit Alkalichromaten hergestellte Kontakte sind zwar aktiver, besitzen jedoch eine kürzere Gesamtlebensdauer.

Durch Variation des Chromgehaltes kann man den Kontakt dem jeweils zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff in gewisser Mass anpassen. Thermisch stabile Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, soll man zweckmässig mit niedrig-chromhaltigen Kontakten (2-4 % Cr) bei höherer Temperatur (650-700°C), thermisch weniger stabile Kohlenwasserstoffe, z.B. n-Butan, besser mit hoch-chromhaltigen Kontakten (10-15 % Cr) bei niedrigeren Temperaturen (550-600°C) dehydrieren.

Iso-Butan dehydriert sich besser als n-Butan; für die Dehydrierung von Gemischen sind hoch-chromhaltige Kontakte vorzuziehen, da hiermit die Gesamtausbeuten an C₄-Olefinen besser sind als bei niedrig-chromhaltigen Kontakten.

ALKYLIERUNG

Wie eingangs erwähnt, ist beabsichtigt, in Leuna - gestützt auf die bisher in Labor- und kleintechnischen Versuchen von Leuna und Oppau erhaltenen Ergebnisse - eine grosstechnische Alkylierungsanlage für die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan zu errichten.

Herr Dr. Ringer weist auf die Vorteile hin, die sich durch Einsetzung des Alkylierungsverfahrens, insbesondere durch die Nutzbarmachung der bisher für die Isooktan-Herstellung nicht verwendbaren n-Butan-Mengen ergeben.

In USA sind bereits Alkylierungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 600 000 jato Alkylat mit gutem Erfolg in Betrieb. Da unsere im kleinen Masstab erhaltenen Ergebnisse im wesentlichen mit den amerikanischen Ergebnissen - soweit uns Angaben darüber bekannt sind - übereinstimmen, ist zu erwarten, dass wir bei dem Bau und der Inbetriebnahme einer Grossanlage keine unverhältnismässig grossen Schwierigkeiten haben werden, wenn man auch nicht annehmen kann, dass aus der Erstanlage sofort optimale Leistungen herausgeholt werden können.

Zur Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan in amerikanischen Anlagen wird im Zusammenhang mit den nachfolgenden Berichten der Sachbearbeiter von Leuna und Oppau noch einiges zu sagen sein. Vorweg seien jedoch noch einige Hinweise auf Arbeitsrichtungen gegeben, die auf dem Gebiet der Alkylierung in USA noch ausserdem besprochen worden sind.

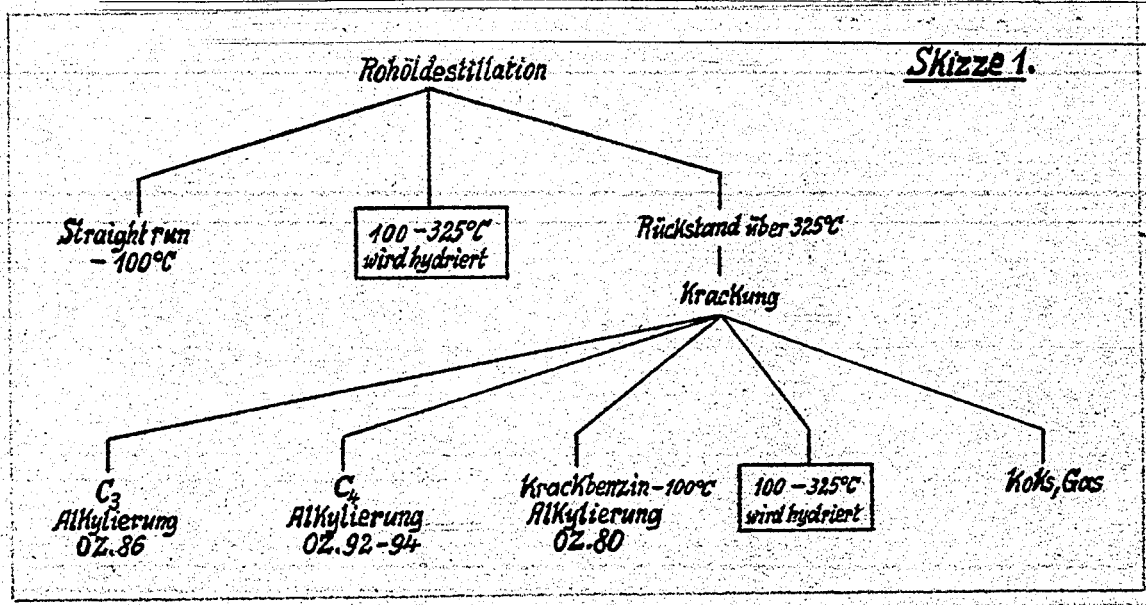
Alkylierung von Krackbenzin in USA

Durch Alkylierung der bis 100°C siedenden leichten Krackbenzin-Anteile mit Isobutan bei 5-15°C wurde mit 125-135 % auf Olefine bezogener Ausbeute ein für die Herstellung von Fliegerbenzin geeignetes gesättigtes Grundbenzin von der O.Z. 80 erhalten.

Alkylierung von Propylen in USA

Bei der Alkylierung von Propylen mit Isobutan wurde , allerdings mit mässiger Ausbeute, ein Produkt von der O.Z. 86 erhalten.

Beide Verfahren können bei der Aufarbeitung von Rohöl auf maximale Mengen Fliegerbenzin in folgender Weise eingesetzt werden: (Vergl. Schema 1).



Bei obigem Verarbeitungsgang erhält man aus 100 Teilen Rohöl 45 Teile Fliegerbenzin, das sich wie folgt zusammensetzt:

- 64 % Hydrierbenzin
 - 6-8 % Straight run-Benzin, bis 100°C siedend
 - 29 % verschiedene Alkylate
- } mit Blei
O.Z.
94-96

Obiges Schema stellt nur ein Beispiel dar, in welcher Weise die Alkylierung zweckmässig in ein Gesamtverarbeitungsschema eingesetzt werden kann.

Alkylierung von n-Butan mit Isobutan

Versuche Leuna

Herr Dr. Pohl berichtet über den Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der Schwefelsäure-Alkylierung in Leuna.

Nachdem die Hauptreaktionsbedingungen sowie der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Butylen und i-Butylen ermittelt und durch Versuche im kleintechnischen Masstabe erhärtet waren, wurde in Leuna vor allem über die Alkylierung von n-Butylen in Gegenwart bestimmter Alkylat-, Isobutan- und n-Butan-Konzentrationen im Reaktionsraum, sowie über die Entwicklung für die Alkylierung besonders geeigneter und leicht ins grosstechnische zu übertragender Reaktionsräume gearbeitet.

Die Höhe des im Reaktionsraum zulässigen Alkylat- und n-Butan-Spiegels ist bestimmend für die Grösse der Stabilisation sowie der n-Butan-Isobutandestillation. Da deren Kosten die Alkylierung stark belasten, ist es erwünscht, mit möglichst hoher Alkylat-Konzentration und vor allem hoher n-Butan-Konzentration arbeiten zu können, soweit dies ohne zu grosse Einbusse an Produktmenge und Produktqualität geschehen kann. In der Tabelle sind Werte aufgezeigt, die den Einfluss des n-Butan-Spiegels bei verschiedenen Säure-Konzentrationen auf die Produktbeschaffenheit zeigen.

Fahrbedingungen Temp. °C	Scheinb. Säurekonzentrat.	Analyse des KW im Reaktionsraum				Siedeanalyse des Alkylates				O.Z. Säuremethode	Säureverbr.
		C ₃	n-C ₄	i-C ₄	Alkylat	-98°	98°	120°	170°		
0	97,9	1,2	4,6	80,3	13,9	1,8	90,9	3,7x	4,1	97,0	
0	97,0	2,0	18,4	65,2	14,4	4,5	86,6	4,5x	4,4	97,0	
0	96,8	3,3	38,0	40,5	18,2	6,1	80,2	7,6	6,1	96,0	
0	92,8	0,9	42,7	40,4	16,0	10,9	71,8	9,2	8,1	94,5)	10%
0	91,4	0,9	35,7	47,1	16,3	13,2	69,7	9,0	8,1	94,0)	
0	89,0	0,7	37,0	44,0	17,5	13,8	64,4	11,1	10,7	-	
0	86,3	1,6	39,0	43,8	15,6	14,2	58,2	12,0	15,6	92,5	
x	Siedeende 130-140°										

Man erkennt deutlich, dass mit steigendem n-Butan-Spiegel und fallender Säure-Konzentration die Produkte hinsichtlich ihres Siedeverhaltens und ihrer Oktanzahl ungünstig beeinflusst werden. Gleichzeitig kann man erhöhten Säureverbrauch feststellen.

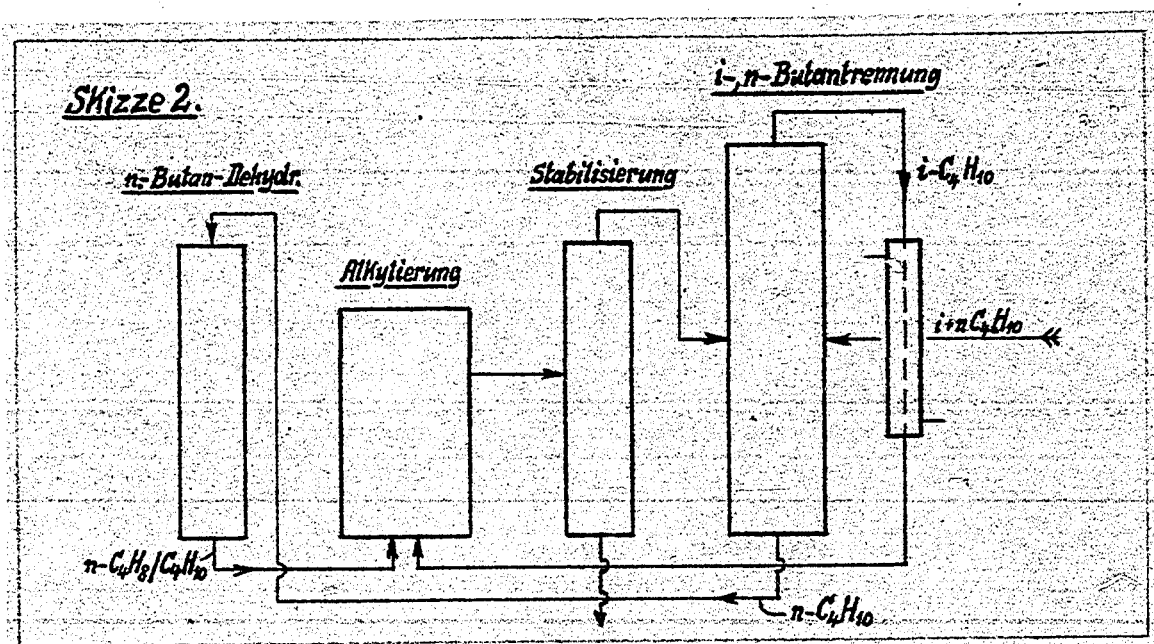
Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, betragen bei einer Fahrweise mit durchschnittlich 15 % Alkylat- und 40 % n-Butan-Spiegel im Mittel 218 %.

Die Weiterentwicklung der Alkylierung wird vor allem dahingehen, das n-Butylen vom n-Butan vor der Alkylierung z.B. durch Silbernitratwäsche zu trennen.

Als Ergebnis dieser Arbeiten ist festzustellen, dass die Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan mit zunehmendem Gehalt an n-Butan hinsichtlich Siedeverhaltens und O.Z. des Produktes schlechter wird. Ein Gehalt von 20 % n-Butan im Reaktionsgemisch wird für gerade noch erträglich gehalten. Es muss dafür gesorgt werden, dass stets ein grosser Isobutan-Überschuss über n-Butylen erhalten bleibt. Ferner muss für gute Emulgierung gesorgt werden. Die Temperatur soll bei der Reaktion möglichst 0°C sein, andernfalls der Säureverbrauch zu hoch wird. Säure-Konzentration zweckmässig zwischen 91 und 98 %, am besten zwischen 94 - 96 %. Sorgfältige Wärmeabfuhr durch iso- n-Butan-Verdampfung ist notwendig.

Die Zusammenhänge zwischen n-Butan-Spiegel im Reaktionsraum und Abmessung der Alkylat-Stabilisation sowie der Trennkolonne für iso- und n-Butan wurde an folgender Skizze erläutert:

78



Die Rechnung ergibt, dass man zwecks Aufrechterhaltung eines n-Butan-Spiegels von 40 % im Alkylierbehälter aus der Trennkolonne ein 85 %iges Isobutan in den Reaktionsraum zurückführen muss.

Herr Dr. Keinke gibt als Beispiel für den Einfluss des Dehydrierungsgrades von n-Butan auf die Abmessung von Stabilisier- und Trennkolonne folgende Zahlen an:

n-Butylengehalt in der Eingangs-nC ₄ -Fraktion	Bei der Stabilisation sind abzudestillieren	In der Trennkolonne für iso- und n-Butan sind zu verdampfen
11 % (alter Kontakt)	52 to Butan	180 to Butan
22 % (guter Kontakt)	28 " "	80-90 " "

Die Ergebnisse bezüglich Gesamtausbeute, Siedeverhalten und O.Z. des Alkylats in Abhängigkeit von der n-Butan-Konzentration zeigt folgende Gegenüberstellung:

/.

nC_4H_{10}	iC_4H_{10}	Alkylat-Spiegel	Oktan-fraktion 98-120°C	O.Z.	Siedeend-punkt°C	Ausbeute bezogen a. Olefine
5,8	80,3	13,9	90,9	97	130-140	260 %
43,6	40,4	16,0	71,8	94,5	200	218 %

Die obigen Gegenüberstellungen zeigen sinnfällig die Vorteile, die sich beim Arbeiten mit hoher n-Butylen-Konzentration im Dehydrierungsprodukt ergeben. Es ist wesentlich, mit der n-Butylen-Konzentration in der C₄-Fraktion der Dehydrierungsprodukte über 30 % zu kommen.

Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan

Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Alkylierungsversuche in Oppau und über das Ergebnis der genaueren Untersuchung der gebildeten Produkte mittels Ramananalyse.

Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen bzw. Butenen mit Schwefelsäure als Katalysator wurde in einer halbkontinuierlich arbeitenden Laboratoriumsapparatur unter geringen Überdrucken in flüssiger Phase durchgeführt. Die hierzu verwendete Schwefelsäure war 90-100 %ig; bei Anwendung einer Konzentration von 96-98 % waren die besten Ergebnisse zu erzielen.

Bei der Alkylierung von Isobutan mit n-Buten konnte die theoretische Ausbeute mit 203 % (Theorie 204 %) fast erreicht werden, und zwar bei 0°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1. 190 %, d.h. 95 % der Gesamtausbeute, gehen bis 185°C über. Dieses Destillat hatte ein spez. Gewicht von 0,714, Bromzahl 2, Schwefel 0,01, keine verharzenden Bestandteile (nach BVM) und eine Motoroktanzahl von 96.

Über Ausbeute und Beschaffenheit dieses Alkylates bis 185°C gibt folgende Tabelle Aufschluss:

Kolonnendestillation	%	Motoroktanzahl der Fraktion
53 - 98°	9,2	93,5
98 - 102°	23,4	99,5
102 - 108°	4,2	96,0
108 - 112°	7,5	94,5
112 - 115°	47,2	96,0
115 - 185°	8,5	91,0

, Aus den Ramananalysen der einzelnen Fraktionen ergab sich nach der Berechnung folgende Zusammensetzung des Destillates bis 185°C:

Heptane:	5 % 2,2 -	} Dimethylpentan
	5 % 2,4 -	
Oktane:	27 % 2,2,4 -	} Trimethylpentan 86 % (kein 2,2,3 Trimethylpentan)
	29,5% 2,3,4 -	
	29,5% 2,3,3 -	
Höhere Kohlenwasserstoffe : 4 %		

Es wurde kein Dimethylhexan und kein Monomethylheptan gebildet.

Interessant ist, dass bei der Alkylierung Isobutan-Propylen (worauf später noch zurückgekommen wird) das 2,3-Dimethylpentan entsteht, während bei der Alkylierung von Isobutan mit propylenhaltigem n-Buten bei tieferer Temperatur das 2,2-Dimethylpentan gebildet wird. Alle 3 Isooktane können nur durch Isomerisierung von mit n-Buten gebildeten Produkten gebildet worden sein. Die Ausbeuten sind bei allen dreien annähernd dieselben. Das zu erwartende 2,2,3-Trimethylpentan wurde dagegen nicht gefunden. Einen Einfluss auf die alleinige Bildung der dreifach verzweigten Oktanisomeren dürfte das n-Buten-2 haben, welches zu über 90 % in dem angewandten n-Buten vorhanden ist und in cis- und trans-Form auftreten kann.

Der Versuch ist 120 h mit 600 ccm 97 %iger (Anfang) Säure gelaufen und wurde bei einer Säure-Konzentration von 92 % abgebrochen, da der Anteil über 185° (Polymerisation) grösser zu werden begann. Der Säureverbrauch war daher 13,5 kg stabilisiertes Alkylat / 1 kg Säure.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Aufklärung, wie weit sich das Isobutan an der Alkylierung beteiligt. Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen mit Isobutan und Propylen bzw. n-Buten ergaben sich theoretische Ausbeuten. Die trotzdem auftretenden Verluste an Isobutan von 3-4 % liegen sicherlich ausserhalb der Alkylierungsreaktion. Wenn der jeweilige Olefingehalt des angewandten Isobutans in Rechnung gestellt wird, erscheinen diese Verluste noch geringer.

Über die Frage der übertheoretischen Ausbeuten, die in Leuna sowohl im Labor- als auch im kleintechnischen Masstab gefunden wurden, und die von Oppau nicht bestätigt werden konnten, erhebt sich eine lebhafte Diskussion.

Bei den Untersuchungen in Oppau wurde besonderer Wert gelegt auf die quantitative Erfassung aller den Prozess verlassenden Ausgangsprodukte einschliesslich Isobutan, welches ausgefroren und immer wieder erneut in den Prozess zurückgegeben wurde. Es war festgestellt worden, dass das verwendete frische Isobutan stets olefinhaltig ist, im untersuchten Fall z.B. 3,6 % Butylene enthielt. Diese Menge würde an sich für die Erklärung übertheoretischer Ausbeuten genügt haben. In Leuna wurden auch in grösserem Versuchsmasstab, bei dem das Isobutan dauernd wieder in den Prozess zurückgeführt wurde, stets übertheoretische Ausbeuten erhalten. Leuna kommt zu der Ansicht, dass die Versuche in grösserem Masstab beweiskräftiger sind, da die hierbei entstehenden Verluste gegenüber Untersuchungen im Labormasstab praktisch nicht ins Gewicht fallen.

Herr Dr. Ringer bestätigt, dass auch in amerikanischen

./.

technischen Anlagen normalerweise übertheoretische Ausbeuten erhalten werden; man hat sich allerdings dort wahrscheinlich keine grössere Mühe gemacht, der Ursache dieser Erscheinung näher auf den Grund zu gehen.

Eine plausible chemische Erklärung für das Auftreten der übertheoretischen Ausbeuten kann bis jetzt nicht gegeben werden. Auch die Versuche von Leuna, Isobutan allein mit Schwefelsäure zu behandeln, wobei festgestellt wurde, dass der Olefingehalt des Isobutans nach Verlassen der Schwefelsäure grösser sein soll als vorher, und bei denen sich unter Schwärzung der Säure auf dieser eine Ölschicht abgeschieden hat, was auf einen Dehydrierungsprozess des Isobutans hindeuten könnte, ergeben keine klaren Hinweise, da eine gleichzeitige Wasserstoffentwicklung nicht festgestellt werden konnte.

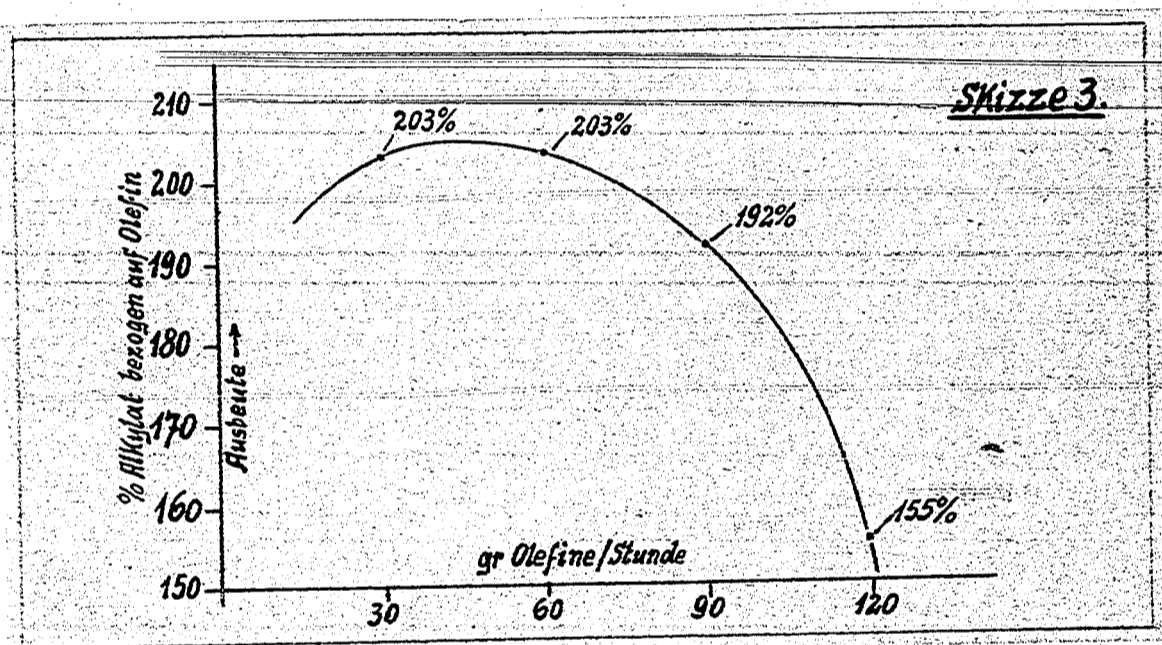
Es erscheint wünschenswert, dass dieser Frage noch weiter nachgegangen wird, da sie insbesondere beim Arbeiten mit niedrig-olefinhaltigem Spaltgas wegen des Minderverbrauchs an Olefinen einen wichtigen Faktor darstellt. Arbeitet man mit höherem Olefingehalt im Dehydrierungsprodukt, so kann es vielleicht sogar vorteilhaft werden, nur theoretische Ausbeuten zu bekommen, um so eine maximale Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Isobutan-Mengen zu erhalten.

In diesem Zusammenhang sollen gegebenenfalls die Analysenmethoden von Oppau und Leuna unter Einbeziehung amerikanischen Materials mit einander verglichen werden.

Herr Dr. Herold schlägt vor, vor allem die Messmethoden von Leuna und Oppau einer Kontrolle zu unterziehen, und hält es für zweckmässig, wenn ein Herr von Oppau an einem Grossversuch in Leuna (Bilanzversuch) teilnimmt.

Herr Dr. Blümel berichtet weiter über Ausbeuten bei der n-Butylen-Isobutan-Alkylierung.

Der Reaktionsraum der in Oppau verwendeten Apparatur betrug 1500 ccm, hiervon waren 600 ccm mit H_2SO_4 erfüllt. Die Gesamtflüssigkeitsmenge (Emulsion) dürfte 1000 ccm betragen haben. Die optimale Belastbarkeit der Apparatur wurde so ermittelt, dass man bei steigender Belastung die Ausbeuten bestimmte, wobei sich für die Oppauer Apparatur folgende Kurve ergab:



Aus der Kurve ist zu ersehen, dass die optimale Belastung bei der Anwendung eines Isobutan: n-Butylen-Verhältnisses von 10 : 1 und bei 0° Reaktionstemperatur zwischen 30 & 60 gr Olefindurchsatz pro Stunde liegt.

Die O.Z. des Produktes ändert sich mit der Reaktionstemperatur wie folgt:

Temperatur $^\circ C$:	-5	± 0	+5
O.Z.:	95	96	95

Bezüglich der optimalen Ausbeute liegt der gün-

./.

stigste Temperaturbereich zwischen -2 bis $+2^{\circ}\text{C}$. Bei -10°C sinkt die Ausbeute stark, bei $+20^{\circ}$ beträgt sie schätzungsweise 160-170 %.

Die Lebensdauer der Schwefelsäure kann durch Emulphor-Zusatz von 100 auf 130 Stunden verlängert werden, d.h. der Schwefelsäureverbrauch auf 100 gr Alkylat fällt von 9,2 gr auf 7 gr, wenn Emulphor zugegeben wird.

Ein wesentlicher Faktor ist die Rührgeschwindigkeit im Reaktionsgefäß. Bei einer Erhöhung der Umdrehungszahl des Rührers von 340 auf 680 Touren pro Min. stieg die Ausbeute um 20 %.

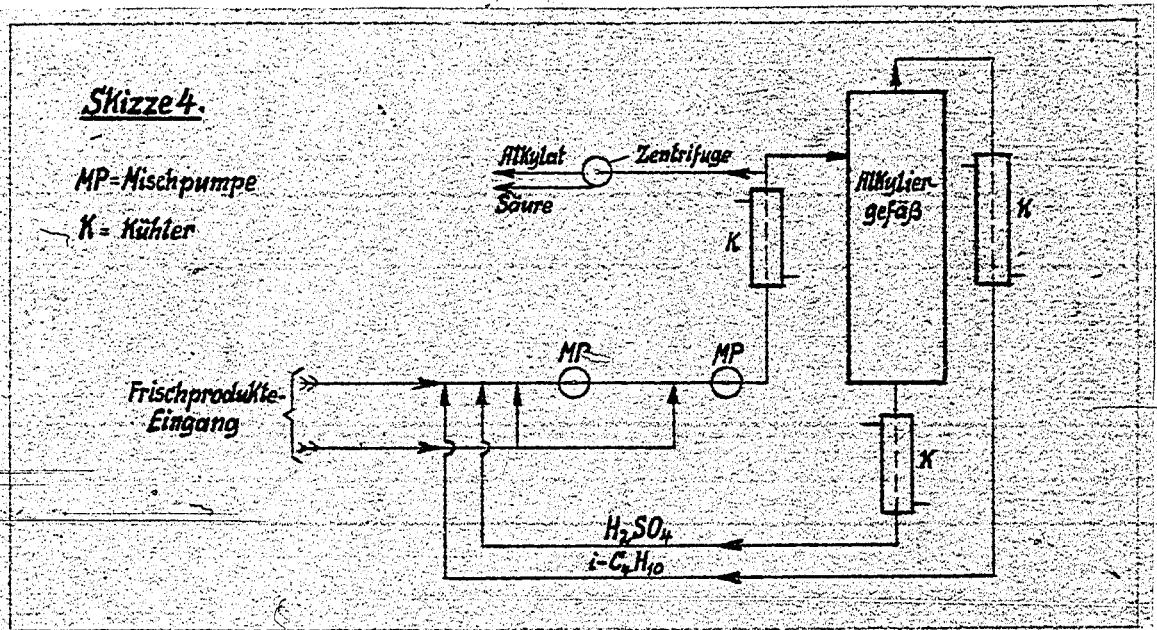
Herr Dr. Ringer gibt für die in USA erhaltenen Ausbeuten bei der n-Butylen-Alkylierung folgende Zahlen an:

Aus 1 to C_4 -Olefine + 1,22 to Isobutan wird bei 220 % Alkylat-Ausbeute (Reaktionstemperatur 5°C) folgendes Produkt erhalten:

1,98 to bis 150°C Siedende
0,21 to Rückstand
0,03 to Aufarbeitungsverlust.

In Oppau soll demnächst eine grössere Alkylierungsapparatur in Betrieb genommen werden. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in der Säure erfolgt durch Filterplatte und Rührung des Reaktionsgemischs mit 680 Touren pro Min.

Herr Dr. Bähr beschreibt die in den Hochdruckversuchen verwendete Apparatur für die Alkylierung von Benzol mit Propylen (Produktion 3-4 ltr Alkylat pro Stunde). In dieser Apparatur wird Säure-Kohlenwasserstoffe-Emulsion im Kreislauf gepumpt wie folgende Skizze zeigt:



Bei der versuchsweisen Alkylierung von n-Butylen mit Isobutan wurden in obiger Anlage Ausbeuten von 200-210 % maximal erhalten. Von dem Produkt siedet bis 145° 90 %, von 120-145° 7-8 %.

Eine grössere Anlage für eine Produktion von 500 ltr Propylbenzol pro Tag kommt dieser Tage zum Anfahren. -

Herr Dr. Hofeditz weist darauf hin, dass das Umpumpen von Emulsion, wie aus amerikanischen Arbeiten über Hot Acid-Polymerisation bekannt wurde, zu Korrosionen, besonders an den Stellen turbulenter Strömung und zu Schwierigkeiten bei der Abdichtung der Pumpen Anlass gegeben hat. Diese Schwierigkeiten traten nicht auf bei Betriebsanordnungen, in denen nur reine Säure oder Kohlenwasserstoffe gefördert wurden.

Alkylierung von Propylen mit IsobutanVersuche Öppau

Herr Dr. Blümel berichtet hierüber folgendes:

Bei der Alkylierung von Isobutan mit Propylen konnte die theoretische Ausbeute von 238 % bei +27°C und einem Mischverhältnis von 10 : 1 innerhalb der Fehlergrenze (244 %) erreicht werden. Die Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da Versuche zeigten, dass bei 25 bzw. 30°C die Ausbeuten bereits auf 80-90 % der Theorie sinken. Der Säureverbrauch ist jedoch auch bei dieser Temperatur sehr hoch und konnte nicht unter 0,8 kg / 1 kg Alkylat gebracht werden. Bei tieferen oder höheren Temperaturen steigt der Säureverbrauch noch an. Sehr wichtig ist die Verwendung von wasserfreien Ausgangsstoffen. Zusätze zur H₂SO₄, wie z.B. Silbersulfat, verschlechtern die Reaktionsbedingungen noch mehr, wahrscheinlich infolge Erhöhung der Löslichkeit des Propylens in der Säure. Ein in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltenes Produkt wurde auf einer 10 Bödenkolonne in einige Fraktionen, die so gewählt waren, dass sich ein einzelner Kohlenwasserstoff anreichern kann, zerlegt und zur Feststellung der vorhandenen Stoffe der Ramanspektralanalyse (Dr. Timm und Dr. Thaler) unterworfen. Dabei zeigte es sich, dass

Hexane: 3 % 2,3-Dimethylbutan
Heptane: 72 % davon 47 % 2,4- und 25 % 2,3-Dimethylpentan
Oktane: 15 % davon 7 % 2,2,4-, 3 % 2,3,4- und 5 % 2,3,3-Trimethylpentan und 10 % über 185° erhalten wurden.

Ausser den beiden angeführten Heptanen konnten keine weiteren Heptane, insbesondere das theoretisch ebenfalls zu erwartende, besonders erwünschte 2,2,3-Trimethylbutan ("Triptan"), nachgewiesen werden. Die Oktanausbeute steht mit dem Butangehalt des angewandten Propylens in Übereinstimmung. Aufgrund der Ramanspektralanalyse war keine besonders hohe Oktanzahl zu erwarten,

was auch die festgestellte MOZ = 88 bewies. Die Alkylierung von Isobutan mit Propylen liefert auch bei anderen Versuchsbedingungen keine Produkte, die eine Oktanzahl über 90 haben.

Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan

Versuche Oppau

Herr Dr. Blümel berichtet über die Zusammensetzung der bei der Alkylierung von Isobutylen mit Isobutan erhaltenen Produkte. Bekanntlich ist die Ausbeute bei diesem Prozess unbefriedigend. Bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und einem Paraffin:Olefinverhältnis von 10:1 wurde mit einer Ausbeute von 184,5 % ein Alkylat erhalten, von dem die bis 185° siedende Fraktion, deren Ausbeute 160 %, bezogen auf Isobutylen, beträgt, bei der Feinfraktionierung auf der Zehnböden-Kolonne folgende Werte ergab:

<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>	<u>Kolonnen-</u> <u>destillation</u>	<u>%</u>
22-78	7,5	102-108	4,4
78-83	2,6	108-112	10,0
83-91	4,3	112-115	23,5
91-98	9,2	115-185	14,0
98-102	24,5		-----
			100,0

Die Zusammensetzung ergab sich aus der Berechnung der Ramanspektralanalysen der einzelnen Fraktionen:

<u>Hexane:</u>	5 %	2,3-Dimethylbutan	
<u>Heptane:</u>	8 %	2,4-)	Dimethylpentan
	2,5%	2,3-)	
<u>Oktane:</u>	36,5 %	2,2,4)	Trimethylpentan
	12,5 %	2,3,4)	
	20,5 %	2,2,3)	
	8 %	2- und 3-Methylheptan) niedriger Klopffwert !
<u>Höhere K.W.:</u>	7 %		

Die Oktanzahl der bis 185° siedenden Fraktion war 91, was durch Auftreten von 15 % Klopfwert - senkenden Stoffen erklärlich ist. Das theoretisch noch zu erwartende 2,2,3,3-Tetramethylbutan konnte nicht und das gleichfalls mögliche 2,5 Dimethylhexan nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Alkylierung von Polymeren

In die Richtung der weiter vorn erwähnten Alkylierung von Kräckbenzinen fallen auch die Versuche, Olefinpolymere der Alkylierung zu unterwerfen. Wenn es möglich ist, hierbei gute Ausbeuten zu erhalten, so würde sich durch diese Arbeitsweise ein Weg eröffnen, in verdünntem Zustand anfallende Olefine durch vorhergehende Polymerisation anzureichern und das Polymerisat anstelle der gasförmigen Olefine zu alkylieren.

Herr Dr. Pohl berichtet über die Versuchsergebnisse Leuna bei der Polymeren-Alkylierung:

Triisobutylene + Isobutan

Ausbeute:	175 %	
Vom Produkt sieden:	Bis 98°	11,9 %
	98-120°	55,7 %
	120-170°	8,2 %
	Rückstand	20,7 %

Diisobutylene lässt sich wesentlich besser als Triisobutylene, ähnlich wie Isobutylene alkylieren.

Polymerisat von n-Butylen + Isobutan

Ausbeute:	Nur 108 %	
Vom Produkt		
sieden:	Bis 98°	4,7 %
	98-120°	31 %
	*120-170°	13,2 %
	Rückstand	51,5 %

Man sieht hieraus, dass die Alkylierung von n-Butylen-Polymerisat sehr unbefriedigende Ergebnisse zeigt.

Herr Dr. Ringer bestätigt die mit Triisobutylen erhaltenen Ergebnisse von Leuna durch den Vergleich mit amerikanischen Ergebnissen. Bei amerikanischen Versuchen wurden mit 100 %iger Schwefelsäure bei + 10°C und 20 Min. Berührungszeit 177 % Ausbeute erhalten. Vom Produkt sieden bis 150°C 75-80 %. Diese haben eine O.Z. von 92-93.

In USA wurden auch Versuche zur Alkylierung von C₃-C₄-Polymerisaten durchgeführt. Von dem verwendeten Polymerisat siedeten 92 % bis 200°C, Siedeendpunkt 300°C. Die Ausbeute bei der Alkylierung betrug 151 %; vom Alkylat siedeten bis 150°C 75 %, bis 190°C 91 %. O.Z. 80-82. Der Säureverbrauch bei der Alkylierung von Polymeren ist grösser ; es müssen höhere Temperaturen angewendet werden.

Die Alkylierung von Polymeren, auch von C₃-C₄-Mischpolymeren (Polymerbenzin), sollte bei uns genauer weiter untersucht werden. In zweiter Linie kommt auch der Untersuchung der Alkylierung von Krackbenzinen Interesse zu.

Praktisch bedeutet die Alkylierung von Olefinpolymeren wahrscheinlich in jedem Fall einen Nachteil gegenüber der Alkylierung der monomeren Olefine; man wird sie nur da in Er-

wägung-ziehen, wo konzentrierte Olefine nicht zugänglich sind.

Herr Dr. Peters weist darauf hin, dass die Eignung von Polymerbenzin für die Alkylierung auch von der Polymerisationsweise (Kontakt) abhängig sein kann und regt an, in diesem Zusammenhang auch über Al_2O_3 polymerisierte Produkte zu untersuchen.

39/

Alkylierung mit Borfluorid als Katalysator

Versuche Oppau

Herr Dr. Jannek berichtet über die Versuche von Herrn Dr. Bertram über die:

Alkylierung von Isobutan mit Propylen in Gegenwart von Borfluorid-

Flußsäure oder Borfluorid-wasser. (vgl. U.S.A. Ann. 309405 u. 311471-C. Z. 12495

Die Versuche wurden in verkupferten Rührautoklaven von 1 Ltr. Inhalt in flüssiger Phase unter Eigendruck der Kohlenwasserstoffe ausgeführt.

Katalysatorherstellung:

- 1.) 39,5%ige Flußsäure wurde unter Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Aus der Gewichtszunahme berechnete sich eine Zusammensetzung, z.B. zu 11,7% HF, 17,9% H₂O und 70,4% BF₃.
- 2.) In derselben Weise wurde Wasser mit Borfluorid gesättigt, wobei die Gewichtszunahme 79% betrug.

Die Alkylierungen wurden mit einem Molverhältnis Isobutan . Propylen von 4 : 1 oder 3 : 1 durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis von Katalysatorlösung zu den jeweils vorhandenen Kohlenwasserstoffen war etwa 1 : 1 bis 1,5 : 1.

Die Kohlenwasserstoffe wurden flüssig unter Eigendruck abgemessen und das Propylen zuletzt zur Vermeidung eines stärkeren Temperaturanstiegs und um die Bildung von Polymerisaten zurückzudrängen, langsam während 20 - 25 Minuten dem Reaktionsgemisch zugeführt. Der Versuch war beendet, wenn der bei der Propylensugabe zunächst etwas angestiegene Druck wieder gesunken war und einige Zeit konstant blieb. Die Gesamtversuchsdauer betrug 45 - 55 Minuten.

Die günstigste Versuchstemperatur wurde zu 25 - 30° C ermittelt. Bei 0 und 50° C ausgeführte Versuche lieferten schlechtere Ergebnisse, wobei bei durchschnittlich kleinerer Gesamtausbeute relativ mehr höhersiedende Produkte entstanden.

9735

Die Katalysatorlösung wurde abgetrennt und die Benzinteile vom Alkylat nach Reinigung bis 190° C destilliert.

Die Ausbeuten an Gesamtalkylat streuten bei den einzelnen Versuchen stark. Sie betragen in den günstigsten Fällen bei vollständigem Olefinumsatz bis zu 100% der Theorie (238). Das Gesamtalkylat enthielt bis zu 90% Benzinteile, meistens allerdings weniger.

-185°

Beispiele:

Katalysator:	Borfluorid-Flußsäure	Borfluorid-Wasser
Molverhältnis:	3:1	3:1
Versuchstemperatur:	30°	25°
Versuchsdauer:	40 Min.	50 Min.
Alkylatausbeute bezogen auf Olefine:	236%	204%
Alkylatausbeute bezogen auf Theorie:	99%	96%
Benzinanteil vom Alkylat:	89%	85%

Bei wiederholter Verwendung derselben Katalysatorlösung ohne jedesmalige frische Sättigung stiegen die Ausbeuten bis zum 3. oder 4. Versuch zunächst stark an, fielen dann aber wieder schnell ab. Der Benzanteil verhielt sich entsprechend und betrug z.B. beim 8. Versuch mit Borfluorid-Flußsäure als Katalysator nur noch 64%, beim 6. Versuch mit Borfluorid-Wasser nur noch 42% des Alkylats. Durch Wiederaufsättigung mit Borfluorid kann die Kontaktlösung wieder auf ihre ursprüngliche Wirksamkeit gebracht werden.

Die Motoroktanzahlen der erhaltenen Benzine wurden zu 77,5 - 83,5 bestimmt. Nach Zusatz von 1 ccm/Ltr. Bleitetraäthyl stieg die M O Z z.B. von 77,5 auf 94. Die Bleiempfindlichkeit war im Mittel 13,5.

Die Zusammensetzung des Benzins ergab sich nach Feinfraktionierung und Ramanuntersuchung der C₇-Fraktionen etwa zu:

76 Heptane vom Benzin- anteil	45%	2-4-Dimethylpentan
	30%	2-3-Dimethylpentan
	1%	2-Methylhexan
	24%	höhersiedende Kohlenwasserstoffe

Andero C₇-Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen, auch kein Triptan.

Zur genaueren Prüfung der Eignung der verwendeten Kontakte für Alkylierungsreaktionen sollen die Versuche im kontinuierlichen Verfahren fortgesetzt werden.

Herr Dr. Pip berichtet über die Versuche zur

Alkylierung von Isobutan mit Athylen mit Borfluorid/Wasser bzw. Borfluorid/Fluorwasserstoffsäure als Katalysator.

Die Versuche wurden in verkupferten 1 Ltr. Schüttel- und 2 Ltr. Rührautoklaven unter dem Eigendruck der Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Vor allem wurde Isobutan mit Athylen alkyliert in Gegenwart von 40%iger HF, gesättigt mit Borfluorid und Wasser, gesättigt mit Borfluorid. Hierbei zeigte sich im Verlaufe der Alkylierung, daß die Dichte des Katalysators von 1,75 nach etwa 12maliger Alkylierung auf 1,35 gesunken war unter Volumen- und Gewichtszunahme, da die geringen gebildeten Polymerisationsprodukte des Athylen sich bevorzugt in der Katalysatorschicht ansammelten. Nach dem Verdünnen mit Wasser läßt sich aus dem Katalysator ein Öl abscheiden mit nur geringer Verseifungszahl von 1,8, aber mit sehr hoher Jodzahl (im Vakuum destilliert) ein Zeichen, daß sich stark ungesättigte Produkte gebildet haben. Der Sauerstoffgehalt dieses Öles betrug nur 1,5%.

Durch diese Ansammlung eines Polymerisationsproduktes sinkt die Leistung des Katalysators ab, etwa nach 12maliger Alkylierung; die Regenerierung kann aber ohne Schwierigkeiten durch erneutes Sättigen des Katalysators mit Borfluorid geschehen. Ein Maximum zeigt jeder Katalysator erst bei der dritten oder vierten Anwendung. Die Ergebnisse bei 17 bis 20° waren folgende: Der Katalysator im Schüttelautoklaven betrug dabei 150 Gew.%, bezogen auf die eingesetzten Kohlenwasserstoffe, im Rührautoklaven 230 Gew.%,

94
37

Tabelle I

Schüttelautoklav: Molverhältnis $C_4H_{10} : C_2H_4 = 1:0,5$ je 12 Stunden.

Katalysator	% Umsatz	% Ausbeute Theorie 307	Jodzahl	Vol.% - 185	K.O.Z.
40%ige HF 1. Anwendung	97	130	< 2	92	85
+ BF ₃ (= 69%) 4. Anwendung	97,5	292	< 2	90	90,5
12. Anwendung	47	155	6	78	86
" + Ni (4%)	95	230			86
" + Al (4%)					
40%ige HCl + BF ₃ (= 67%)		210	< 2	84	83,5
Wasser + BF ₃ (= 77%)					85,6
Borfluoridmono- hydrat (= 84%)		220	1	84	85
Wasserfreie HF+BF ₃ (= 3%)		80			
(= 26%)		240			
(= 43%)		307	4		80

Rührautoklav	Zeit in Stunden	KW -	Molverhältnis	% Ausbeute	- 185 Vol. %	M.O.Z.
40%ige HF+BF ₃	3	1-C ₄ H ₁₀ :C ₂ H ₄ = 1 : 0,7		260	85	90
75%ige HF+BF ₃	2	" "	1 : 0,6	233	80	90
Wasser + BF ₃	8	" "	1 : 0,6	197	85	90
65%ige H ₃ PO ₄ + BF ₃	3	" "	1 : 0,6		80	92,5

Für die Alkylierung ist hohe Rührgeschwindigkeit sehr wichtig, da sonst leicht höhere Jodzahlen auftreten, wenn über der flüssigen Phase freies Borfluorid sich befindet, welches stark polymerisierend auf das Äthylen einwirkt.

Wasser oder 40%ige HF mit Borfluorid gesättigt, mit oder ohne Nickelzusatz, geben Alkylate mit gleichen Oktanzahlen, nur bei Wasser/Borfluorid mit geringerer Ausbeute.

Die Zusammensetzung des Alkylats ist folgende:

- 40 - 57° 4 Vol. %
- 57 - 75° 36 " % M.O.Z.: 99,5. Ramanspektrum: { 2/3: 2,3-Dimethylbutan
1/3: 2-Methylpentan
- 75 - 122° 33 " " " " : 80
- 122 - 185° 20 " %

Wurde der Katalysator siebenmal verwendet, betrug die Alkylatfraktion 57-60° 50 Vol. % und enthielt 90% 2,3-Dimethylbutan und nur 10% 2-Methylpentan.

Bei der Alkylierung mit wasserfreier HF/Borfluorid ergab das Alkylat:
 30 Vol. % n-Pentan (!)
 20 " 2,3-Dimethylbutan
 50 " höhere Kohlenwasserstoffe

Die Versuche werden in einer größeren halbkontinuierlichen Apparatur fortgesetzt.

Olefin-Konzentrierung

Im Anschluss an die Kohlenwasserstoffbesprechung in Oppau am 24./25.6.1940, auf der bereits zum Ausdruck gekommen war, dass es für die Alkylierung von n-Butylen notwendig ist, ein möglichst hochprozentiges Olefin einzusetzen, fand eine interne Besprechung der Oppauer Sachbearbeiter statt, auf der Herr Dr. Conrad über die verschiedenen Wege zur Konzentrierung von n-Butylen berichtete, von denen die Absorption mittels Silbernitratlösung am aussichtsreichsten erschien. Hindernd stehen der Anwendung dieses Verfahrens, abgesehen von der einmaligen Investierung für Silbernitrat, vor allem die erheblichen Betriebskosten entgegen, die sich aus dem hohen Energieverbrauch für die Austreibung des absorbierten n-Butylens aus der Silbernitratlösung durch Erwärmung ergeben. Im Verlauf einer Diskussion über die Möglichkeit, die Energiekosten durch geeignete betriebliche Massnahmen herabzusetzen, wurde der Vorschlag gemacht (Dr. Hofeditz), das Verfahren der Butylen-Konzentrierung mit der Alkylierung derart zu kuppeln, dass man das bei der Alkylierung in grossen Mengen zwecks Temperatur-Abführung verdampfte Isobutan, das wieder kondensiert und in die Alkylierung zurückgegeben wird, zuvor durch die mit n-Butylen beladene Absorptionsflüssigkeit leitet, umdurch Ausspülung des n-Butylens mit dem Isobutan die Austreibung des Olefins aus der Waschlösung zu erleichtern und damit die hierfür benötigten Energiekosten herabzusetzen. Das mit n-Butylen beladene Isobutan wäre nach seiner Verflüssigung in der üblichen Weise in das Alkylierungsgefäss zurückzuleiten.

Es wurden in Oppau Versuche über die Anwendbarkeit dieser Kombination aufgenommen, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind. Da Herr Dr. Conrad aus der Besprechung dringend abberufen worden war, konnte über den Stand der Versuche in der

Besprechung nicht berichtet werden. Leuna hat im Anschluss an eine Besprechung mit Herrn Dr. Conrad gleichfalls Versuche in dieser Richtung aufgenommen, die jedoch auch noch nicht abgeschlossen sind.

Herr Dr. Häuber wird Versuche zur n-Butylen-Konzentrierung mittels äthanolaminhaltiger Kupferlauge vornehmen.

Schwefelsäure-Regeneration

Über die Frage der Schwefelsäure-Regeneration, der im Zusammenhang mit der Alkylierung besondere Bedeutung zukommt, soll zu gegebener Zeit eine Besprechung stattfinden, auf der Herr Dr. Schellmann auch über amerikanische Erfahrungen - soweit uns solche bekannt sind - berichten soll.

Säurepolymerisation in USA

Herr Dr. Hofeditz gibt einen kurzen Überblick über die Entwicklung des Cold Acid- und des Hot Acid-Verfahrens in USA. Die beiden Polymerisationsverfahren haben sich nacheinander aus der Butylalkohol-Herstellung auf Basis Isobutylene, n-Butylene, wie sie in Krackgasen vorkommen, entwickelt.

Für die Herstellung des Tert.-Butanols wurde das zu 10-20 % neben 20-40 % n-Butylene im C₄-Cut von Krackgasen enthaltene Isobutylene mittels 60-65 %iger H₂SO₄ bei 30-35°C selektiv extrahiert und die dabei erhaltene "fette" Säure durch Hydrolyse zum Alkohol gespalten.

Für die Gewinnung von Diisobutylene aus der "fetten" Säure wird die Säure durch kupferne Rohrschlangen, die sich in einem kochenden Wasserbad befinden, geleitet. Hierdurch wird das Isobutylene polymerisiert und von der Säure als Diisobutylene abgetrennt. Die verschiedenen Anlagen zur Herstellung von Diisobutylene

auf diesem Wege unterscheiden sich hinsichtlich des Polymerisationsvorgangs grundsätzlich nicht von einander. Dagegen bestehen verschiedene Arbeitsweisen für die selektive Absorption des Isobutylens aus dem C₄-Cut. Für die Absorption des Isobutylens wird der C₄-Cut durch Düsen mit der Säure gemischt und das Gemisch durch einen Wasser gekühlten Reaktor geleitet. Nach dem Verlassen des Reaktors wird die mit Isobutyl beladene Säure von den Rest-C₄-Kohlenwasserstoffen in einem Abscheider getrennt und die Säure nach der Polymerisation des darin enthaltenen Isobutylens der Absorptionsstufe wieder zugeführt. Die verschiedenen hierbei angewendeten Arbeitsweisen unterscheiden sich vor allem dadurch, dass in der Absorptionsstufe bei einem Teil der Anlagen nur Schwefelsäure im Kreislauf geführt wird, während bei einem andern Teil der Anlagen sich Schwefelsäure-Kohlenwasserstoff-Emulsion im Umlauf befindet. Die letztgenannte Arbeitsweise hat sich zwar bei der Diisobutyl-Herstellung nach dem Cold Acid-Verfahren gleichfalls gut bewährt, führte aber bei Umstellung auf das Hot Acid-Verfahren zu erhöhten Korrosionsschwierigkeiten. Die Leistungen verschiedener Anlagen zur Herstellung von Diisobutyl nach dem Cold Acid-Prozess zeigt folgende Tabelle:

	Isobutylen im Eingang	davon in H ₂ SO ₄ absorbiert	vom absorbierten iC ₄ H ₈ polymerisiert	Diisobutylen im Polymerisat	Ausbeute Diisobutylen bezogen auf eingesetztes Isobutylen
I	12 %	78 %	75 %	72 %	42 %
II	13 %	82 %	87,5 %	75 %	54 %
III	20 %	86 %	89 %	69,5 %	53,2 %

./.

Ein typisches Cold Acid-Rohpolymerisat enthält 8 % C₄, 75 % Diisobutylene, 17 % Trimeres + Höhere. Die O.Z. des hydrierten Diisobutylens beträgt etwa 99,5. Der Säureverbrauch (auf 93 %ige gerechnet) beträgt pro cbm fertiges Isooktan ca. 32 kg.

Hot Acid-Prozess

Der Hot Acid-Prozess unterscheidet sich vom Cold Acid-Prozess dadurch, dass man bei der Absorption höhere Temperaturen (77-85°C) anwendet. Hierdurch wird

- 1.) der Polymerisationsprozess in die Absorptionsstufe verlegt und
- 2.) wird ausser Isobutylene auch das n-Butylene von der Schwefelsäure absorbiert und beide Olefine zu Misch-Oktylene polymerisiert.

Die Umstellung der Anlagen auf den Hot Acid-Prozess war demgemäss nicht schwierig, doch traten im Gefolge dieser Umstellung einige besondere Komplikationen auf:

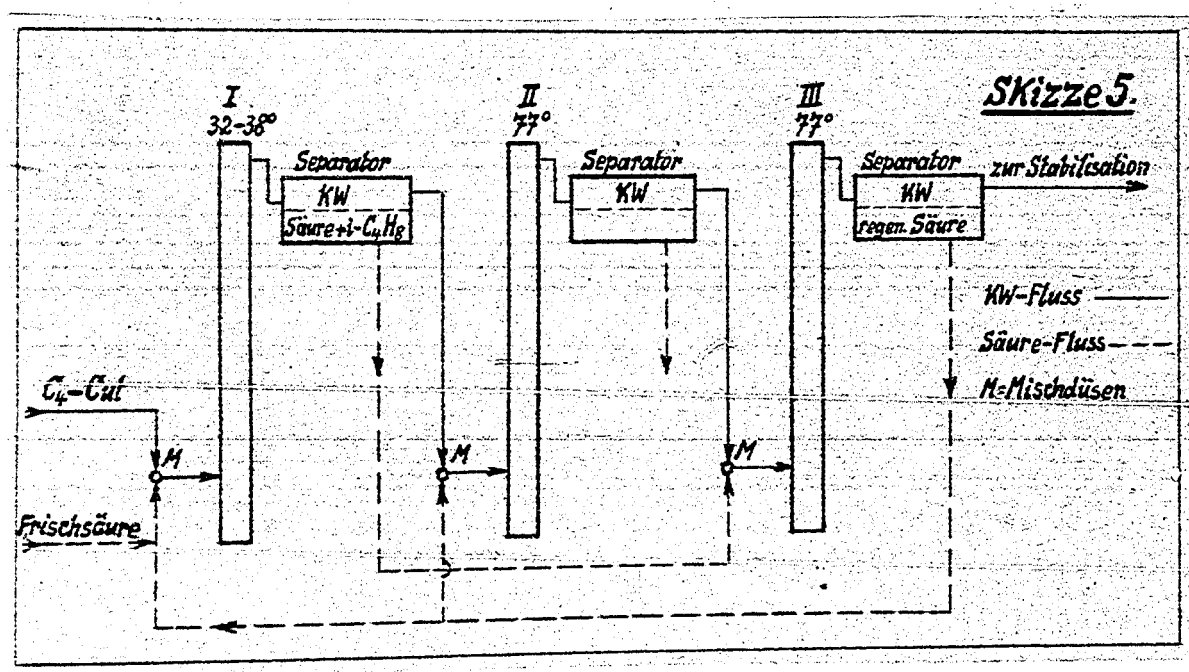
- 1.) Es stieg der Gehalt an Schwefelsäureverbindungen im Polymerisationsprodukt.
- 2.) Man begegnete grösseren Korrosionsschwierigkeiten.
- 3.) Es musste durch besondere Massnahmen dafür gesorgt werden, dass möglichst viel Isobutylene in Reaktion mit n-Butylene trat, um eine max. Ausnutzung des Isobutylens für die Herstellung des hoch-oktanzahligen Misch-Polymerisats zu gewährleisten.

Zu 1): Die Entfernung der mit Natronlauge unter 100°C nicht zerstörbaren Schwefelsäure-Verbindungen aus dem Produkt wurde erreicht durch Behandlung des Polymerisats bei erhöhter Temperatur (140-160°C) mit NaOH unter entsprechendem Druck.

Zu 2): Die erhöhten Korrosionserscheinungen konnten ganz beseitigt werden. Es war festgestellt worden, dass sie besonders an Stellen turbulenter Strömung auftraten, also beispielsweise an und hinter den Mischdüsen für Kohlenwasserstoff

und Säure sowie hinter Querschnittsverengungen in den Rohrleitungen, etc. Da ausserdem die Korrosion in den Anlagen, in denen Säure-K.W.-Emulsion im Kreislauf geführt wurde, besonders stark war, ist für das Hot Acid-Verfahren die Arbeitsweise, nach der nur Säure im Kreislauf geführt wird, vorzuziehen. Hierbei haben sich auch geringere Schwierigkeiten bezüglich Abdichtung der Pumpen ergeben, die sich bei Emulsionsförderung als besonders schwierig gezeigt haben. Im übrigen hat man durch Vermeidung von turbulenten Strömungen Korrosionen nach Möglichkeit auf ein Mindestmass beschränkt.

Zu 3): Zwecks Erzeugung max. Mengen Misch-Polymerisat ist es notwendig, n-Butylen nach Möglichkeit in grossem Überschuss über Isobutylen zu haben. Um dies, insbesondere bei solchen C₄-Kohlenwasserstoffen, in denen das Verhältnis n-Butylen: Isobutylen von Natur aus niedrig ist, zu erreichen, wurde folgende Arbeitsweise mit Erfolg versuchsweise angewendet:



Wie aus obiger Skizze ersichtlich, werden von dem einströmenden C₄-Gemisch in der ersten Stufe bei 32-38° C etwa 30-40% des Isobutylens selektiv von Schwefelsäure absorbiert. Die Rest-C₄ Kohlenwasserstoffe enthalten jetzt n-Butylen im Überschuss

über Isobutylen und werden nach Abtrennen von der isobutylenhaltigen Säure in der zweiten Stufe mit regenerierter Säure bei 77°C behandelt, wo praktisch alles Isobutylen und ein entsprechender Anteil n-Butylen in Polymerisat übergeführt wird. Das die zweite Stufe verlassende, praktisch nur noch n-Butylen enthaltende C_4 -Gemisch wird in einer dritten Stufe mit der isobutylenhaltigen Schwefelsäure aus der ersten (Absorptions-) Stufe zusammengebracht, in der gleichfalls bei 77°C das Isobutylen der Säure mit weiteren n-Butylen-Mengen aus dem C_4 -Gemisch polymerisiert wird.

Durch diese Arbeitsweise ist es möglich, bei der Polymerisation stets ein günstigeres n : iso-Verhältnis einzuhalten als bei der normalen Arbeitsweise. Die versuchsweise Verarbeitung eines C_4 -Cuts, der etwa 31-32 % n-Butylen und 13-15 % Isobutylen enthielt, ergab bei normaler Arbeitsweise eine Polymerisatbildung von 170,5 %, bezogen auf polymerisiertes Isobutylen, und mit obiger Fahrweise eine Polymerisatbildung von 185 %, bezogen auf polymerisiertes Isobutylen.

In der folgenden Tabelle sind einige typische Betriebsergebnisse aus technischen Hot Acid-Polymerisationsanlagen zusammengestellt:

Säure : K.W. im Reaktionsraum:	4-5 : 1	3,5 : 1
Säure-Konzentration:	70 %	70,5 %
Temperatur:	76-80 $^{\circ}\text{C}$	79-85 $^{\circ}\text{C}$
Gew.-% i- C_4H_8 im Eingang:	13,7	13,3
Gew.-% n- C_4H_8 im Eingang:	29,4	35,5
Gew.-% i- C_4H_8 polymerisiert:	97,1	94,8
Gew.-% n- C_4H_8 polymerisiert:	35,4	36,6
% Polymer bezogen auf i- C_4H_8 :	196	202
Oktylgehalt im gasfreien Polymer:	81 Vol.-%	77 Vol.-%
1 kg H_2SO_4 (93 %) erzeugt gasfreies Polymer:	28,7 ltr	32,5 ltr
O.Z. nach Hydrierung:	96,5	97,5

In der nachfolgenden Tabelle sind die Betriebsbedingungen für eine andere Anlage, in der ein C₄-Gemisch von höherem Isobutylene: n-Butylene-Verhältnis (18 % i-, 27 % n-Butylene) verarbeitet wurde, dargestellt. In dieser Anlage wurde Emulsion im Kreislauf geführt (Säure: K.W.-Verhältnis 1 : 1). Bemerkenswert ist, dass bei einer Verweilzeit von 11,3 Min. nur 131,6 % Polymerisat ausbeute, bezogen auf i-Butylene, erhalten wurde, während nach Vergrößerung der Verweilzeit auf 20,9 Min. durch Einführung weiterer Time-Tanks die Polymerisat ausbeute auf 141,6 % verbessert werden konnte:

	<u>Alte Anlage</u>	<u>Erweiterte Anlage</u>	<u>% Steigerung</u>
Inhalt des Polymerisationssystems ltr	2850	5300	87
Vol.K.W. im Polymerisator, ltr	1420	2650	87
B.B.-Eingang ltr/Min.	125,6	126,8	0,9
Verweilzeit Min.	11,3	20,9	85
Kreislaufpumpenförderung ltr/Min.	1513	2725	80
Rückführungsverhältnis	5,0	9,8	96
Säure:K.W.-Verhältnis	1 : 1	1 : 1	0
H ₂ SO ₄ -Verbrauch (100 %) gr/ltr Polymer	22,8	28,8	26
ltr Polymer/kg H ₂ SO ₄	43,9	34,7	--
ltr Polymer/ltr. Isobutylene	1,316	1,416	7,7

Für die gleichfalls beobachtete starke Steigerung des H₂SO₄ Verbrauchs konnte eine Erklärung noch nicht gegeben werden.

./.

I S O M E R I S I E R U N G

Herr Dr. Hantge berichtet über die Versuche zur Isomerisierung von n-Butan mit Aluminiumchlorid in Oppau.

Die Versuche wurden sämtlich im V2A-Schüttelautoklaven von 1/2 ltr Inhalt im 100 ccm Masstab durchgeführt. Als Katalysator dienten 10 % Al Cl₃, die mit 30 % Diatomit-Pulver verdünnt wurden. (Ohne Diatomit waren die Ergebnisse schlechter, desgl. mit Kieselgel, ebenso bei 5 % und 2,5 % Al Cl₃). Es wurde mit Veränderung der Zeit und Temperatur in flüssiger Phase bei Eigendruck gefahren.

In 10 Stunden wurde bei 105°C ein Umsatz zu 60 % i-Butan, 1 % Propan und 7 % höher-siedenden K.W. (=88 % i-Butanausbeute) erhalten. Zusatz von Chlorwasserstoff als Aktivator verkürzte die Zeit und erhöhte Umsatz und Ausbeute. Mehr als 1 atü HCl (bei den Apparaturabmessungen entsprach 1 atü HCl gerade 1 % HCl bezogen auf Kohlenwasserstoffe) ist zur Erzielung bester Ausbeuten und Umsätze nicht erforderlich. Günstigste Reaktionszeit ist 1-2 Stunden.

Zeit Std.	Temp. °C	atü-% HCl	% Umsatz			% i-C ₄ Ausbeute
			% i-C ₄	% C ₃	% C ₅ u. höhere	
1	105	1	58	1	2	95
2	105	1	63	1	1	97

Anwendung von Wasserstoff zeigt im ganzen nur wenig Einfluss. Sie wirkt sich in kürzerer Reaktionszeit, guter Ausbeute und gutem Umsatz bei etwas erhöhter Temperatur aus. (Versuche im Rührautoklaven 1 Std., 120°C, 1 atü HCl).

H ₂ atu	% Umsatz			% i-C ₄ Ausbeute
	i-C ₄	C ₃	C ₅	
	71	7	7	84
10	63	0	1	98
50	66	1	1	97

Eine Reihe von weiteren Fragen soll in einer kleinen, kontinuierlich laufenden Apparatur geklärt werden.

Herr Dr. Hantge hält es für möglich, dass der Kontakt am Schluss der Versuche noch nicht erschöpft ist.

Herr Dr. Herold teilte über die Versuche in Leuna zur Isomerisierung von n-Butan mittels $AlCl_3$ mit, dass die auf der letzten K.W.-Besprechung von Leuna vertretene Ansicht, dass die Isomerisierung nicht von Aluminiumchlorid, sondern von dessen Kohlenwasserstoff-Anlagerungsverbindung katalysiert wird, sich bei der weiteren Untersuchung als nicht haltbar erwiesen hat. Der seinerzeit mit 1 % angegebene Kontaktverbrauch hat sich auch bei den weiteren Untersuchungen nicht geändert. Nach den Erfahrungen von Leuna ist es zweckmässig, dem Gas etwa 10-20 % HCl zuzusetzen.

Da es unzweifelhaft einen grossen Vorteil bedeuten würde für die Isomerisierung einen festen Kontakt zur Verfügung zu haben wurden in Leuna entsprechende Versuche gemacht, Aluminiumchlorid auf Träger aufzubringen. So z.B. wurde mit einem Kontakt, bestehend aus 17 % Aluminiumchlorid, das auf einem bei 450° im Vacuum getrockneten Al_2O_3 niedergeschlagen war, gearbeitet. Die Versuche befinden sich noch im Anfangsstadium, sodass Näheres hierüber noch nicht gesagt werden kann.

Herr Dr. Ringer weist darauf hin, dass auch in USA Versuche mit Aluminiumchlorid auf Trägern durchgeführt wurden. Von den verschiedenen Sorten Aluminiumoxyd, die für die Mischung mit Aluminiumchlorid in Frage kamen, soll sich besonders das in dem Abschnitt über katalytische Dehydrierung (S.15) bereits erwähnte Aluminiumoxyd eignen. Die Herstellung dieser Isomerisierungskontakte geschah in einem Fall z.B. durch einfache Mischung der Kontaktbestandteile und nachfolgende

Verformung in Pillen. Der Aluminiumchloridgehalt des Kontakts wurde bei diesen Untersuchungen variiert von 30-70 %; man hat zum Schluss einen 50 % Al Cl_3 -haltigen Kontakt verwendet. Die Temperatur bei der Isomerisierung soll nicht über 105°C sein, Druck 14 at, HCl am Anfang nicht über 2 Mol.-%, bezogen auf n-Butan. Nach den in USA gemachten Erfahrungen schädigt ein grösserer HCl-Zusatz den Kontakt und wirkt auf das zu isomerisierende Gas spaltend. Es wurde aber erkannt, dass es zweckmässig ist, den Kontakt von Zeit zu Zeit zwecks Regeneration einer HCl -Behandlung zu unterwerfen.

Eine als besonders vorteilhaft angesehene Arbeitsweise besteht darin, dass man die HCl-Konzentration während des Prozesses steigert in demselben Mass, in dem die Kontakt-Aktivität abzunehmen beginnt. Man ist dabei bis auf 20 Mol.-% HCl gegangen. Ein derartiger fester Aluminiumchlorid-Kontakt war 2000 Stunden in Betrieb, wobei der Umsatz von anfänglich 65 % auf 45 % zurückging. Der Kontakt hat 1800 kg Isobutan pro kg Aluminiumchlorid produziert. In der ersten Zeit wurde der Kontakt jeweils nur über das Wochenende mit HCl regeneriert, späterhin wurden dem Gas allmählich ansteigende HCl-Mengen zugesetzt. Es ist wichtig, mit dem HCl-Zusatz nicht zu früh, andererseits aber auch nicht zu spät zu beginnen.

Nach amerikanischen Versuchen kommen andere Trägermaterialien als Al_2O_3 , ferner Noritkohle und vorbehandelter Bauxit für die Herstellung von Kontakt nicht in Frage.

Interessant ist es, dass bei den amerikanischen Isomerisierungsversuchen sich des öfteren Schwierigkeiten infolge der zu starken Wärmetönung der Reaktion ergeben haben, wodurch der Umsatz zurückging und die Lebensdauer der Kontakte beeinträchtigt wurde. In Leuna hat man derartige Schwierigkeiten bisher noch nicht beobachtet. Es wird sich jedoch empfehlen, im Einklang mit den amerikanischen Erfahrungen, für die Isomerisierungsreaktion nicht zu grosse Rohrdurchmesser zu wählen (nicht über 50 mm) Die Frage der Herstellung von

Mischkontakten für die Isomerisierung ist auch in USA noch nicht gelöst. Man hat Versuche gemacht mit imprägnierten, getauchten und gemischten Kontakten. Bei der Kontaktherstellung ist darauf zu achten, dass Wasser eine gewisse Rolle spielt. Als sehr zweckmässig hat sich erwiesen, 100 %iges Aluminiumchlorid zur Vorreinigung des Eingangsgases vorzulegen.

Die Isomerisierungsversuche in Leuna und Oppau sollen im Hinblick auf die Entwicklung fester Kontakte weiter fortgesetzt werden, wobei es erwünscht wäre, wenn man einen anderen Träger als Tonerde auffinden würde.

Im Rahmen des Alkylierungsprojektes kommen die Arbeiten über Isomerisierung jedoch erst in zweiter Linie in Frage.

Im Einklang mit amerikanischen Ergebnissen wurde auch bei uns gefunden, dass die Isomerisierung höherer Kohlenwasserstoffe zu sehr viel schlechteren Ergebnissen führt. Nach amerikanischen Versuchen soll sich für die Isomerisierung höherer Kohlenwasserstoffe ein Gemisch von Aluminiumchlorid mit Aluminiumspänen besonders geeignet haben. Die Selektivität der Isomerisierung soll hierbei von 92-93 % zu Anfang auf 98-99 % angestiegen sein.

Herr Dr. Bähr weist darauf hin, dass bei der Alkylierung von Benzol gefunden wurde, dass mit verschiedenen Aluminiumchlorid-Sorten verschiedene Resultate erzielt worden sind. Beispielsweise erhielt man mit dem einen Aluminiumchlorid 5 %, mit einem anderen 3 % Nebenprodukte.

POLYMERBENZIN-HERSTELLUNG

Herr Dr. Schütze berichtet über den Stand des Polymerbenzinverfahrens.

Die beiden Polymerbenzinaanlagen bei der Brabag in Schwarzheide (Hoch- und Mitteldruckanlage) laufen seit Inbetriebnahme ohne Störung. Bei der dritten (Hochdruck-) Anlage für die Verarbeitung von 15-25 tato Gasol für die Gewerkschaft Victor in Rauxel soll in diesem Frühjahr mit der Montage begonnen werden. Die Anlage soll um die Jahresmitte angefahren werden.

Interesse für eine Polymerbenzinaanlage besteht auch seitens der Mineralölwerke Stettin-Pölitz. Die Anlage soll Paraffin-Spaltgas mit etwa 45% $C_3 - C_4$ -Olefinen neben etwa 25% Äthylen verarbeiten. Es wird eine Produktion von etwa 4000 tato Benzin erwartet. Laboratoriumsversuche mit einem diesem Gas entsprechenden höheren Äthylengehalt bestätigten unsere Erwartung, dass das Äthylen, wenn es in grösserer Konzentration angewendet wird, zu einem Teil (im vorliegenden Falle 50%) mit polymerisiert wird. Die Oktanzahl des Benzins wird hierdurch nicht beeinflusst, doch fällt der bis 200° siedende Anteil des Rohpolymerisats von etwa 93% auf 87%.

Weiteres Interesse für eine Polymerbenzinaanlage zur Verarbeitung von Krackgasen aus Rohöl (Olefingehalt 25-30%) besteht auch seitens der Apollowerke in Pressburg. Es würde zunächst eine Anlage für die Erzeugung von 1500 tato Benzin in Frage kommen.

Die Versuche zur Weiterentwicklung des Polymerisationsverfahrens haben jetzt dazu geführt, dass die Herstellung einer grösseren Charge Magnesiumkontakt beginnen kann, mit dem im Frühjahr ein Grossversuch in der Hochdruckanlage in Schwarzheide durchgeführt werden soll. Nach den Ergebnissen der Laborversuche

wird es zur Erreichung einer langen Kontaktlebensdauer vorteilhaft sein, Magnesiumphosphat-Kontakte bei 180-190°C zu fahren. Bei der bisher üblichen Reaktionstemperatur von 220°C verläuft die Umwandlung des Magnesiumorthophosphats in das inaktive Metaphosphat anscheinend zu rasch. Eine Probe von 1 ltr Magnesiumphosphat-Kontakt war am 30.7. des vergangenen Jahres nach Leuna geschickt worden zwecks Untersuchung auf seine Verwendbarkeit für die Isobutylene-Polymerisation.

Herr Dr. Herold teilt dazu mit, dass der Versuch befriedigend verlaufen sei; es hätten sich keine Unterschiede gegenüber dem in Leuna gebräuchlichen Phosphorsäure-Asbest-Kontakt gezeigt. Leuna möchte eine grössere Probe von 300 ltr des Kontaktes für einen Grossversuch haben.-

Gelegentlich eines kurzen Besuchs in der Besprechung wurde Herr Direktor Dr. Bütetisch zusammenfassend über den derzeitigen Stand der Versuchsarbeiten, insbesondere soweit sie für das Alkylierungsprojekt von Leuna von Wichtigkeit sind, unterrichtet. Herr Direktor Dr. Bütetisch hob bei der Gelegenheit noch einmal hervor, dass der Bau der Alkylierungsanlage in Leuna infolge einer Auflage seitens des Reichs jetzt schnellstens vorangetrieben werden müsse, und begrüsst es in diesem Zusammenhang besonders, dass die Frage eines geeigneten Kontakts für die Dehydrierung von n-Butan durch die Versuchsarbeiten von Oppau gelöst und dass Oppau in der Lage ist, diesen Kontakt auch in grossem Masstabe für die Beschickung der Dehydrierungsanlagen zur Verfügung zu stellen.

Die nächste Erfahrungsaustauschsitzung soll in einem halben Jahr stattfinden.

Herold

2037

Wapp: Mineralöl-Kommission (MOK)

109

Bag Target

3 043 -30/4.02

Niederschrift über die Mineralölbesprechung in Berlin
am 22. April 1941.

Eingang: Stickstoff-Abt.
18 JUN 1941 01990

- Teilnehmer: die Herren
- Dir. Dr. Bütefisch
 - Dir. Dr. Pier
 - Dir. Dr. Sauer
 - Dir. Dr. Müller-Cunradi
 - Dir. Dr. Goldberg
 - Dir. Dr. Fischer (zeitweise)
 - Dir. Dr. Schunck
 - Dr. Bähr
 - Dr. Becker
 - Dr. Hartmann
 - Dr. Heintzeler
 - Dr. Henning
 - Dr. Herold
 - Dr. Jäckh
 - Dr. Jannek
 - Dr. Langheinrich
 - Dr. Ringer
 - Dr. Werner
 - Dr. Wietzel
 - Dr. Zorn

Jan 1 Konitz...
H. Hoff
Dr. Henning
Konitz...
Rückgabe
Jan 1
9.7.41

Dir. Dr. Conzen
 Dr. Willig

Direktor Dr. Bütefisch führte einleitend aus, daß im Zusammenhang mit der Zusammenfassung des Mineralölgebiets innerhalb der Sparte I Ölbesprechungen in kurzen Abständen vorgesehen seien. In diesen Besprechungen sollen alle neu aufkommenden Fragen, die einen größeren Kreis interessieren, erörtert werden, und außerdem soll über wichtige Arbeitsgebiete wie auch Vertragsfragen von den Sachbearbeitern zusammenfassend berichtet werden. Ferner wird auch zu den beantragten Krediten der Sparte I, soweit sie den Mineralölsektor betreffen, in diesen Ölbesprechungen Stellung zu nehmen sein.

In der Niederschrift über die Ölbesprechungen wird über die einzelnen Vorträge nur kurz referiert werden. Wegen spezieller Einzelfragen wird den interessierten Stellen anheim gestellt, die Originalberichte bei den Sachbearbeitern anzufordern.

1. Verträge.

Dr. Heintzeler.

a) Stand der Verhandlungen.

Abgeschlossen sind die Verträge für: Brabag/Böhlen, Brabag/Magdeburg, Brabag/Zeitz, Scholven I/II, Welheim, Wintershall. Unmittelbar vor dem Abschluß steht der Vertrag mit Pölitz.

Mit Gelsenberg und Rhein-Union sind die Verhandlungen ziemlich weit gediehen; sie ruhen jedoch z.Zt. im Hinblick auf die aufgetauchten Materialschwierigkeiten.

Die Verhandlungen mit Brüx sind eingeleitet; Blechhammer hat einen Vertragsentwurf erhalten, aber noch nicht Stellung genommen.

b) Angleichung der Verträge an einen Einheitstyp.

Erstrebt wird, die Verträge mit den einzelnen Hydrierlizenznehmern möglichst gleichmäßig zu gestalten; erhebliche materielle Abweichungen verbieten sich schon in Anbetracht der Meistbegünstigungsklausel. Ein absolut starres Vertragsschema, das dem Lizenznehmer nur die Wahl zwischen Annahme und Ablehnung läßt, ist im Gegensatz zu den U.S.A. in Deutschland nicht durchführbar, da die Voraussetzungen bei uns wesentlich andere sind und unelastisches Verhandeln von seiten der I.G. zu einer Verstimmung der Lizenznehmer führen kann.

c) Lizenzsätze.

Als Normallizenzsätze der I.G. haben sich folgende Sätze herausgebildet, die jeweils für die Dauer von 12 Jahren zu zahlen sind:

	<u>Auf Basis von Kohle und Kohlederivaten</u>	<u>Auf Basis von Öl und Ölderivaten</u>
Autobenzin	0,65 Pfg./kg	0,60 Pfg./kg
Flugbenzin vom Typ Oktanzahl 87 verbleit	0,75 "	0,70 "
Treibgas	0,50 "	0,45 "
Dieselmotorkraftstoff	0,45 "	0,40 "
Schmieröl	1,00 "	?
Heizöl und Mittelöl	0,25 "	?
Hochleistungskraftstoff	{ Die Lizenz ist mindestens dieselbe wie bei Flugbenzin; bei höheren Erlösen für Hochleistungskraftstoff gegenüber Flugbenzin soll auch die Lizenz entsprechend höher werden.	

Auf die vorgenannten Normallizenzsätze wird für die 200 000 Jato überschreitenden Mengen ein gestaffelter Mengenrabatt gewährt, der bis auf 70% der Normallizenz für die 1 000 000 Jato übersteigende Menge absinkt.

Die der Brabag eingeräumten Lizenzsätze sind teilweise etwas niedriger als die vorgenannten Normallizenzsätze; den übrigen Lizenznehmern gegenüber wird dies jeweils damit begründet, daß die Brabag als erste Firma außerhalb des Rahmens der I.G. eine Hydrieranlage errichtet hat und im Hinblick auf diese Pionierarbeit auch eine gewisse Besserstellung als andere Lizenznehmer verlangen kann.

d) Erfahrungsaustausch.

Die Durchsetzung der Erfahrungsaustauschklausel macht im allgemeinen keine Schwierigkeiten mehr; Brux hat die entsprechende Vertragsbestimmung bis jetzt ohne Kommentar hingenommen.

e) Die Neben- und Abfallproduktklausel macht immer wieder Schwierigkeiten; bis jetzt gelang es überall, die Klausel mit geringen Abweichungen durchzusetzen; inwieweit sich unsere Ansprüche aus dieser Klausel im Ernstfall durchsetzen lassen, bleibt abzuwarten.

f) Kontaktbezug:

Die Lizenznehmer der I.G. müssen sich für den Normalfall verpflichten, die erforderlichen Kontakte von der I.G. zu beziehen; dabei machen zwei Fragen Schwierigkeiten:

1. Brüx verlangt die Aufnahme einer Klausel in den Vertrag, daß die I.G. zum Ersatz allen Schadens (auch Produktionsausfall!) verpflichtet ist, wenn durch ihr Verschulden ungeeignete Kontakte geliefert oder die Lieferfristen nicht eingehalten werden. Im Prinzip muß man den Wunsch der Lizenznehmer nach einer solchen Sicherung als berechtigt ansehen, wenn man den Lizenznehmern verbietet, selbst Kontakte herzustellen oder Kontakte von dritter Seite zu beziehen. Praktisch ist die von Brüx vorgeschlagene Klausel sehr gefährlich, da sie Anlaß zu endlosen Auseinandersetzungen mit dem Lizenznehmer geben kann (Wann ist ein Kontakt als "ungeeignet" anzusprechen? Wo liegt die Grenze zwischen entschuldbarem und fahrlässigem Verhalten der I.G.?). Da dieser Punkt materiell von sehr großer Bedeutung ist, soll versucht werden, Brüx durch Hinweis auf die bereits kraft Gesetzes bestehenden Ersatzansprüche zum Verzicht auf die Aufnahme der Schadensersatzklausel in den Vertrag zu bewegen und im übrigen im Weg der Korrespondenz unsere Haftung so weit wie möglich abzugrenzen.
2. Als Preis für die Kontakte berechnen wir Selbstkosten (einschließlich Amortisation, Kapitalverzinsung und Generalunkosten) plus einem Gewinn von 10%. Diese Preisberechnung wird von verschiedenen Lizenznehmern, z.B. Brüx, beanstandet. Es soll durch Rücksprache mit der Zentralbuchhaltung (Direktor Kraus) geklärt werden, ob diese Preisstellung heute noch berechtigt ist, wobei auch das nicht unerhebliche Risiko der I.G. beim Kontaktgeschäft zu berücksichtigen ist.

g) Haftung der I.G. für Hochdruckmaterial.

Bei Gelsenberg sind Materialschwierigkeiten bezüglich des 700-atü-Hochdruckmaterials aufgetaucht, ebenso bei Welheim. Von den Lizenznehmern ist bereits der Vorschlag gemacht worden, daß die I.G. die beanstandeten Stücke ohne Kosten für den Lizenznehmer austauscht, wobei auch bereits die Frage des Ersatzes von Produktionsausfall angeschnitten wurde. Zur Rechtslage ist vorläufig folgendes zu sagen:

Auf Grund der Lizenzverträge sind wir verpflichtet, den Lizenznehmern unsere gesamten Erfahrungen nach bestem Wissen und Gewissen ("tel quel") zur Verfügung zu stellen. Abgesehen vom Fall der Brabag haben wir in den Lizenzverträgen keinerlei Verfahrens- oder Materialgarantie übernommen. Aus den Lizenzverträgen kann also keine Haftung der I.G. für auftauchende Materialschwierigkeiten abgeleitet werden, sofern nicht von der I.G. bei der Hingabe der Erfahrungen schuldhaft etwas falsch gemacht worden ist. Die Verpflichtungen der I.G. im Zusammenhang mit dem Bau der Anlagen Gelsenberg und Welheim sind im einzelnen nicht festgelegt; beide Firmen haben zum Bau in erster Linie die Ölbau herangezogen; der Umfang der Verpflichtungen der I.G. im Zusammenhang mit der Errichtung der genannten Anlagen ist deshalb nicht ganz klar; mit Bestimmtheit aber kann gesagt werden, daß eine Schadenersatzpflicht der I.G. solange nicht besteht, als kein Verschulden der I.G. im Zusammenhang mit der Errichtung der Anlagen vorliegt. Bei Gelsenberg ist die Lage insofern schwierig, als der Lizenzvertrag noch nicht unterschrieben ist; es ist zu erwarten, daß Gelsenberg auf Grund der aufgetauchten Materialschwierigkeiten unter Berufung auf seine "Pioniertätigkeit" eine erhebliche Ermäßigung der Normallizenz verlangen wird.

2. Projekt Auschwitz.

a) Planung

Dr. Langheinrich.

Es wurde über die für Auschwitz geplanten Verfahren und ihre voraussichtliche Kapazität berichtet. Das Referat hierüber liegt noch nicht vor und wird nachgereicht.

b) Kohle- und Koksversorgung.

Dr. Henning.

Auschwitz braucht für die vorgesehene Buna- und Treibstoffproduktion etwa 650 000 jato Energiekohle und 350 000 jato Schwelkoks. Lieferung erfolgt durch Fürstengrube, die im Verhältnis 51:49 im Besitz von I.G. und Pless ist.

Die Fürstengrube liegt etwa 20 km nordwestlich Auschwitz. Ihre Förderung beträgt zurzeit etwa 350 000 jato; sie soll bis 1944/45 auf 1,5 Mill jato gebracht werden. Es ist vorgesehen, die Feinkohle für Energiezwecke und die Nusskohle für Verschwelung zu verwenden. Da der Anteil an Nüssen zu gering ist, kann die Grobkohle mit den Plessgruben auf dem Weg einer Verkaufsgemeinschaft gegen Nüsse beliebig getauscht werden.

Unterlagen über die Kohlenbeschaffenheit der einzelnen Flöze sind nur aus einer Tiefbohrung vorhanden. Zurzeit wird ein Flöz in etwa 70 m Tiefe abgebaut. Die Kohle ist jung, aschearm und teerreich, praktisch nicht backend. Das Hauptflöz liegt in etwa 850 m Tiefe mit ca. 13 m Mächtigkeit. Für diese Kohle ist ein starkes Backvermögen festgestellt. Zwischen diesem Sattelflöz und dem heutigen Abbaufloz liegt eine Reihe abbauwürdiger Flöze mit voraussichtlich geringeren Backzahlen. Die Backfähigkeit der Kohle ist von Bedeutung bei der Schwelung; Backzahlen von über 12-14 nach der oberschlesischen Methode bereiten in den normalen Schwelanlagen Schwierigkeiten.

Als Schwelverfahren kommen in Frage: Spülgas-Schwelung nach Lurgi, Heizflächenschwelung nach Koppers und eventuell Didier. Die Entscheidung hängt von zurzeit laufenden Vergleichsversuchen des RWA ab. Da in den höheren Lagen mit weicher Kohle und entsprechendem Abrieb zu rechnen ist, muß die Schwelanlage entsprechend größer gebaut werden; sie wird für ca. 400 000 - 450 000 t Koks projektiert. Der Koksstaub geht in die Energieerzeugung, die mittleren Korngrößen sind für die Karbidanlage vorgesehen und die gröberen Anteile gehen in die Vergasung, die kontinuierlich mit Sauerstoff erfolgen soll. Der anfallende Teer soll vorerst verkauft werden. Es wird mit einem Gesamtanfall von 60-70 000 t gerechnet, davon mindestens 60% Marineheizöl und 10% Benzin.

Der Standort der Schwelanlage, ob auf Fürstengrube oder in Auschwitz, liegt noch nicht endgültig fest.

c) In der Diskussion berichtete Dr. Bähr über den Stand der Arbeiten auf dem Gebiet der Herstellung von festem Koks und Heizöl aus nichtbackenden Kohlen durch Brikettieren unter Zusatz von anhydrierter Kohle bzw. Hydrierrückständen und Schwelen der Preßlinge. (Hykoks-Verfahren).

Die seit etwa 3 Jahren durchgeführten Arbeiten gingen zunächst von dem Bestreben einer Durchsätzerhöhung in der Hydrierung aus, wobei der Grundgedanke vorlag, die bei höheren Durchsätzen der Hydrierung anfallenden asphaltreichen Rückstände, deren Aufarbeitung in Kugel- oder Schneckenöfen Schwierigkeiten bereitet, durch Zumischen von Kohle, Brikettieren und Verschwelen der Preßlinge aufzuarbeiten. Im Verlauf der Versuche wurde gefunden, daß der Abschamm und der Schleuderrückstand sowohl der Braunkohle- als auch der Steinkohlehydrierung sich durch Einstellen eines geeigneten Erweichungspunktes - was zweckmäßig durch Abtöppen eines Teiles der Öle leicht gelingt - als Brikettiermittel sowohl für Braunkohle als auch für nichtbackende Steinkohlen geeignet ist.

Diese Briketts ergeben des weiteren bei einer Verschwelung sowohl in Spülgasöfen als auch in außenbeheizten Öfen der verschiedenen Systeme einen gut geflossenen Koks, sofern die dazu verwendete Kohle eine Backzahl zwischen 8 und 16 (O.S.-Methode) aufweist. Der bei der Verschwelung gleichzeitig anfallende Teer ergibt auch beim Spülgasverfahren zu etwa 70 bis 75% ein testgerechtes Heizöl. Es wurde die Kohle der verschiedenen Kohlenreviere, Ruhr, Saar, Oberschlesien, untersucht. Insbesondere bei den nichtbackenden Kohlen von Oberschlesien und Lothringen wurde festgestellt, daß auf diesem Wege ein Koks bis zu der Micumhärte 80 hergestellt werden kann, was einem Hochofenkoks entspricht.

Die praktische Seite dieses Verfahrens besteht nun darin, den Schleuderrückstand einer Hydrierung als Brikettiermittel für eine nichtbackende Kohle zu benutzen, um aus dieser Kohle zugleich den Koks für die Wasserstofferzeugung der Hydrierung herzustellen. Da hierbei der Asphaltgehalt des Rückstandes nicht mehr den Engpaß für den hochdruckseitigen Durchsatz der Hydrierung darstellt, kann nun der Durchsatz ohne Rücksicht auf den Asphaltgehalt entsprechend erhöht werden und das bei dem größeren Durchsatz anfallende Schweröl kann als Heizöl abgezogen werden. Die Menge des Schleuderrückstandes reicht für die Erzeugung der anteilmäßigen Menge Koks für eine Hydrierung gut aus, so daß man bei Anwendung des Verfahrens hinsichtlich der Koksbeschaffung der Hydrierung nicht mehr auf Kokskohle, sondern auf nichtbackende Kohle, wie sie in Oberschlesien zum größten Teil zur Verfügung steht, angewiesen ist.

Um nun dieses Verfahren allgemein für die Erzeugung von Koks auch unabhängig von einer Kombination einer Schwelerei mit einer Hydrierung durchzuführen, wurden Versuche zur Herstellung eines Brikettiermittels für die Hydrierung durchgeführt und es stellte sich heraus, daß bei etwa 400 bis 420°C

fahren der direkten Vergasung mit Sauerstoff und Wasserdampf sich gut eignete.

Die Wirtschaftlichkeitsberechnungen ergaben, daß trotz des Aufwandes für die Brikettierung und des zugefügten Bindemittels die Kokskosten bei Einsatz von 100.- Rm. für die Tonne Heizöl und bei einem Preis von 8,50 Rm. für Kohle in Oberschlesien auf 15.- bis 16.- Rm zu stehen kommen. Der Preis liegt im allgemeinen für Koks um 1.- Rm. pro Tonne höher als die in den Ofen eingesetzten Briketts. Diese günstigen Ergebnisse beruhen darauf, daß die als Brikettiermittel zugesetzte anhydrierte Kohle bis zu etwa 35% ihres Gewichtes einen für Heizölzwecke sehr geeigneten Teer liefert, wodurch der Preis der anhydrierten Kohle beinahe vollkommen abgedeckt wird.

3. Rumänien.

Direktor Dr. Fischer.

Direktor Dr. Fischer gab einen Überblick über die Aufgaben, die der deutschen Mineralölwirtschaft aus der Zusammenarbeit mit der rumänischen Ölindustrie erwachsen. Voranzustellen ist, daß wir gegenüber den unabhängigen rumänischen Ölfirmen praktisch keine Einwirkungsmöglichkeiten haben, die außerhalb der privatwirtschaftlichen Zusammenarbeit liegen. Anders liegt es natürlich bezüglich der Firmen der Continentalen, also der Concordia und Colombia sowie des Petrol Blocks. Ebenso wird es möglich sein, einen gewissen Einfluß auf die Entwicklung bei der Astra Romana zu nehmen. In allen Fällen werden aber z.B. Einführung von neuen Verfahren und Neuinvestierungen nur dann in Frage kommen, wenn sie auch rein privatwirtschaftlich zu verantworten sind.

Für die I.G. wird es sich darum handeln, der rumänischen Ölindustrie technische Unterstützung zu geben. So ist zunächst an die Errichtung einer Alkylatanlage gedacht, und zwar voraussichtlich bei der Astra Romana. Ferner sollen gegebenenfalls in einer Raffinerie der Continentalen eine begrenzte Menge Schmieröl und daneben

möglichst viel Paraffin hergestellt werden.

Bei den Planungen für Rumänien ist zu berücksichtigen, daß auf lange Sicht mit einer Erdölproduktion von nicht mehr als 4 Millionen Jato zu rechnen ist.

4. Über den heutigen Stand der Herstellung von Alkylat.

Dr. Herold.

Nach kurzer Einleitung über die Entwicklung der Herstellung von Isooktan oder isooktanähnlichen Sondertreibstoffen vom reinen Isobutylen aus dem Isobutylalkohol der Kohlenoxydwasserstoff-Katalyse bis zur Verarbeitung von Normalbutylen und Isobutan mit Hilfe der Alkylierreaktion wird an einer Tafel das Schema des AT 244-Verfahrens geschildert. Es gliedert sich in die eigentliche Alkylierreaktion, die in Rührbehältern mit innerer Verdampfung durchgeführt werden soll, in die Nachwäsche der Rohalkylat-Lösung und die Aufarbeitung derselben auf dem Wege der Destillation einerseits zu einem redestillierten Alkylat, andererseits zu einem normal-butanhaltigen Rücklauf-Isobutan und einem reinen Normalbutan als Rückfluß zur Dehydrierung.

Im Anschluß daran werden anhand von Diagrammen die Gründe dargestellt, die zu dieser Art Verfahrensausgestaltung geführt haben. Im einzelnen werden nach kurzem Eingehen auf die vorgeschaltete Dehydrierung behandelt die Beziehungen zwischen

- a) Schwefelsäure-Konzentration und Alkylat-Zusammensetzung,
- b) Einfluß des Phasenverhältnisses (Schwefelsäure zu Kohlenwasserstoffgemisch) auf Alkylat-Beschaffenheit und Ausbeute,
- c) Einfluß der Art der Abfuhr der Reaktionswärme,
- d) der Vermischungsart auf Alkylat-Zusammensetzung,
- e) ihre Abhängigkeit von der Verweilzeit,
- f) die Beziehungen von Alkylat-Konzentration und
- g) von Isobutan-Konzentration zur Alkylat-Beschaffenheit,

- h) die Abhängigkeit der Oktanzahl und
- i) des Schwefelsäureverbrauchs von der Isobutan-Konzentration,
- k) der Einfluß der Reaktionstemperatur auf Schwefelsäure-Verbrauch und Alkylat-Beschaffenheit.

Auf die Beziehungen der Destillationsmaßnahmen zu den Alkylier-Bedingungen wird anhand von Diagrammen näher eingegangen und wiederholt auf die Nachteile der Durchführung des unumgesetzten Normalbutans aus der Dehydrierung auf die Verhältnisse bei Alkylierung und Destillierung hingewiesen.

Im zweiten Teil werden die Vorteile einer vorhergehenden Abtrennung des durchlaufenden Normalbutans hervorgehoben und die Auswirkung eines solchen unter Benutzung einer Wäsche mit 50%iger Silber-Nitrat-Lösung einerseits auf Beschaffenheit des Alkylats und andererseits auf Energieverbrauch und Anlagekosten an anschaulichem Beobachtungsmaterial geschildert. Zum Schluß werden noch Angaben über Rohprodukt-Anforderungen, Ausbeuten und Produkt-Eigenschaften sowie Art der vorgesehenen Schwefelsäure-Rückgewinnung gebracht und Einzelheiten über Größe der Einheiten, Kapazitäten der geplanten Anlagen und Termine mitgeteilt.

5. Kontaktfragen.

Dr. Langheinrich.

Das Referat über diesen Bericht wird nachgereicht.

6. Kredite.

Direktor Dr. Goldberg.

Es wurden die beantragten Kredite der Sparte I auf dem Mineralölgebiet im einzelnen durchgesprochen. Lediglich bezüglich des vom Hochdruck beantragten Kredits in Höhe von 4,1 Millionen Mark für die DHD-Anlage Oppau wurde empfohlen, daß Hochdruck nochmals prüft, ob hierfür nicht ein Kredit vom Luftfahrtkontor zu erhalten ist.

121

Der vorgesehene Bericht von Herrn Dr. Zorn über Schmieröle wurde wegen Zeitmangels auf die nächste Mineralölbesprechung verschoben.

gez. Ringer

- Verteiler:
- Prof. Dr. Krauch
 - Dir. Dr. Schneider
 - Dir. Dr. v. Knieriem
 - Dir. Dr. Bütefisch
 - Dir. Dr. Pier
 - Dir. Dr. Sauer
 - Dir. Dr. Müller-Cunradi
 - Dir. Dr. Fischer
 - Dir. Dr. v. Staden
 - Dir. Dr. Goldberg
 - Dir. Dr. Schunck
 - Dr. Heintzeler
 - Dr. Henning
 - Dr. Herold ✓
 - Dr. Bähr
 - Dr. Langheinrich
 - Dr. Wietzel
 - Dr. Zorn
 - Büro Sparte I

Dir. Dr. Conzen } Gasolin Wien
Dr. Willig }

By Gas 122

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.

Exemplar Nr. 4

Lag Target
3043, -30/4.02

PROTOKOLL

der

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

Themen:

- Butan-Dehydrierung
- Butylen-Konzentrierung
- Isomerisierung
- Alkylierung
- Polymerbenzin

7.5?

Verteiler:

Direktor Dr. Müller-Cunradi	1x	
Direktor Dr. von Staden	1x	
Direktor Dr. Schunk	1x	
Direktor Dr. Herold	5x	2x Klock
Dr. Wietzel	5x	1x Klock
Dr. F. Winkler	1x	
Hochdruckversuche	3x	

ABTEILUNG MINERALÖL

Berlin, August 1942

Anwesenheitsliste

Leuna

Oppau

Hochdruckversuche

Abt. Mineralöl

Herold
Käding
Kaufmann
Nowotny.
Pohl
Weidmann

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

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

Ringer
Schellmann

124

Inhaltsverzeichnis

Vornotiz zum Protokoll	Seite 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) Isobutan + Butylen	" 11
Isobutan + Butylenpolymerisat	" 12
Isobutan + Diisobutylene	" 13
Isobutan + Propylenpolymerisat	" 13
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

125

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 Isobutylen 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. Bähr 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.

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 Ø 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 % bzw. 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 Dehydriergas 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 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.

12

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.

12

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 bzg. auf Einsatz C ₄ H ₁₀	% C auf Kontakt bzg. 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.

131

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 (Schwarzker-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 Kilianpresse 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.

133

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.

und mit Butan

Butylenkonzentrierung durch AgNO₃-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) AgNO₃-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 AgNO₃-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 halbt Technische 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.

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 Isomerisierungssofen, 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°C besteht und daß die Temperatur der Ofenmitte etwa 1-2°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-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 diesen Bedingungen und bei Einsatz von n-Butylen erhält man folgende Siedekurve des redestillierten Alkylats:

Engler-Analyse des redestillierten Alkylats

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

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)

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:

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

In 55 Std. wurden erhalten 840 kg Rohalkylat entsprechend 205 Gew.% bzw. auf Olefin. 90% des Rohalkylats sieden bis 185°C. Der Säureverbrauch betrug 6,5 Gew.% bzw. 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>Hydrierzahl</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.

	<u>Olefinkomponente</u>	
	- 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 % bezg. auf Olefin	205	157,5
Reinalkylat (bis 185°C) % bezg. 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)	3)
2,4-Dimethylpentan	6) 12	6) 9
2,2,4-)	21)	22)
2,3,4-) Trimethylpentan	29) 78	19) 73
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 % bezg. auf Olefin	175	
Reinalkylat (bis 185°C) % bezg. 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

Olefinkomponente mitaufgeführt.

Olefinkomponente

C₃ C₃ Polymerisat

Versuchsbedingungen:

Temperatur ^o 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 ^o C)		
% bezg. auf Rohalkylat	97	84

Eigenschaften des Reinalkylats:

M.O.Z.	89	78,5
Siedekurve	%	%
bis 90 ^o C	40	4,5
90-98 ^o C	31	1,5
98-120 ^o C	15	33
120-185 ^o C	11(Siede-	46
	ende 186 ^o)	
185-250 ^o C		10

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

Isobutan + Polymerisat aus Fischer-Gasol

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

Versuchsbedingungen:

Temperatur ^o 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 ^o C)	
% bezg. auf Rohalkylat	85,5

Eigenschaften des Reinalkylats:

M.O.Z.	85 (bei anderen Versuchen bis 88)
--------	-----------------------------------

139

Siedekurve	<u>%</u>
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-)	25
2,3,4-} Trimethylpentan	12
2,3,3-)	14,5
3,4-Dimethylhexan	vorhanden
Isoparaffine (C ₉ und höher)	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.	<u>Zusammensetzung des Eingangsgases</u>			<u>Ausbeuten</u>		<u>M.O.Z. des Reinalkyl.</u> (bis 185°C)
	% -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	

<u>Siedekurve</u>	<u>Versuch 1</u>	<u>Versuch 5</u>	<u>Versuch 8</u>
	%	%	%
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

Alkylierung von Propylen + Isobutan Versuche von Dr. Bertram
mit Borfluorid-Flußsäure-Katalysator (verlesen von Dr. Jannek)
(Oppau)

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

Die Versuchsanordnung 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 Eigen- druck von unten durch ein Kupfersieb in den Autoklav ein, passierte die stark gerührte, auf Raumtemperatur gehaltene Katalysatorlösung und wurde oben durch ein Überlaufrohr abge- zogen, 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 C₃:iC₄ 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 abge- trennt. Die Katalysatorlösung, aus der zunächst die festen Ab- scheidungen 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 fol- genden Versuch Verwendung zu finden. Die erhaltenen Rohalkylate wurden stabilisiert und anschließend gewaschen und getrocknet.

Während 5 Versuchsreihen der beschriebenen Art wurde ein Ab- klingen der Katalysatorwirkung nicht festgestellt.

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

144

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 Gesamtolefin
- oder 181% bezogen auf umgesetztes Gesamtolefin.

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

142

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 Lau- gewäsche in einer Kolonne (7) in Isobutan und Alkylat ge- trennt. Das Alkylat wird durch Ventil (13) entfernt, das Isobutan durch Leitung (8) entweder mit der Rückschwefel- säure 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 ge- regelt 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 ab- geführt 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 verschie- denen 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-Hochdruck- kontakt fließt bei der Polymerisation Phosphorsäure ab, die durch Nichtbeachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen zu

143

Fig. 1

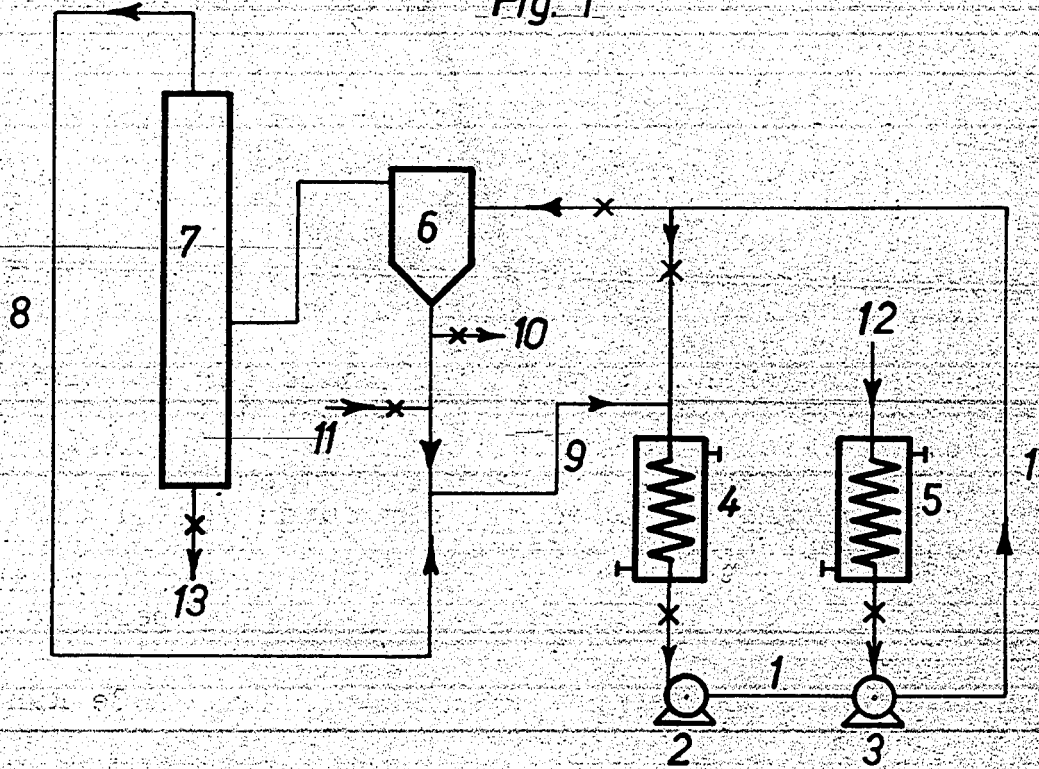
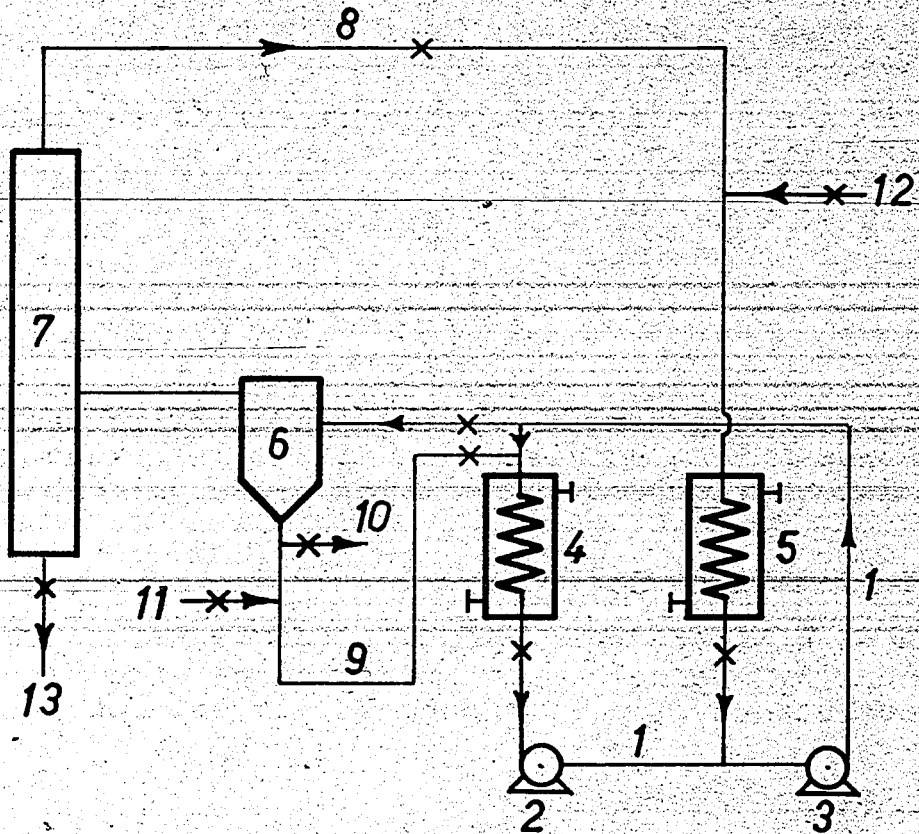


Fig. 2



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 Abfließen 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 Ltr.-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.

	<u>Fahrweise</u>	<u>Gas</u>	<u>Phase</u>	<u>Temperatur</u> <u>°C</u>	<u>Druck</u> <u>atü</u>
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 Laboratoriumsmäßstabe, 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 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 Siedeendpunkt aufweist.

	Hydriertes Polymerbenzin	B ₄ -Kraftstoff
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 Benzinm 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 verschoben 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 (~4 at) über der entsprechenden B₄-Kurve. Diese Versuche waren orientierender Art. Es ist beabsichtigt, im B.M.W.-Flugmotor die Ergebnisse nachzuprüfen.

Artennotiz

Bericht über die Referate zur Mineralölbesprechung in Berlin

am 16.7.1942

Anwesend die Herren:

Dir. Dr. Pier	Ludwigshafen	Dr. Simmler	} Oppau
Dir. Dr. Müller-Cunradi	"	Dr. Baumeister	
Dr. Heintzeler	"	Dr. Werner	
Dr. Michael	} Hochdruckver- suche Lu	Dr. Klein	} Sparte I
Dr. Simon		Dr. Hartmann	
Dr. Christmann		Dir. Dr. Bütefisch	
Dr. Becker		Dir. Dr. Giesen	} Leuna
Dr. Free		Dir. Dr. Herold	
Dr. Jäckh		Dr. Langheinrich	
Dir. Dr. Goldberg zeitw.)	} Oppau	Dr. Wenzel	} Berlin Preßburg Wien
Dr. Wietzel		Dir. Dr. Fischer	
Dr. Häuber		Dir. Dr. Willig	
Dr. Duftschmid		Dir. Conzen	

1. Dr. Michael: Die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach der Schaum-
fahrweise

Die Schaumfahrweise ist nach Ansicht des Referenten derjenigen mit Kühlungseinbauten überlegen, weil der eigentliche Kontaktraum 100%ig ausgenutzt werden kann und keinen Raum für die Einbauten verliert.

Gasverteilung

Es wird für die Schaumfahrweise jetzt nur die Gasverteilung durch einen Schaumstein von 0,1 mm Porenweite vorgenommen. Es stehen Gasblasen von 3 - 5 μ . Die Porenweite ist wichtig, ebenso wie die Bläschengröße. Bei zu feinen Bläschen trennt sich das Gas nicht mehr vorschriftsmäßig von dem Öl. Der Ofen ist zu stark mit Gas gefüllt und die Leistung des Ofens geht zurück. Einen Überblick über das Verfahren gibt die beigegefügte Skizze.

Apparatur

In einem stehenden Ofen wird durch einen Schaumstein das Gas in feiner Verteilung durchgedrückt. Das darin stehende Produkt geht mit dem Gas gemeinsam in einen Entgasungstopf. Darunter befindet sich ein Kühler, der den Kreislauf um etwa 5° herunter kühlt. Mit einer Pumpe wird das Öl wieder zurückbefördert. Ein kleiner Teil des Kreislaufes, der der Produktion entspricht, wird abfiltriert und abgezogen. Zur Abdichtung der Pumpen-Stopfbüchsen wird ein Spülölkreislauf von dem Umwälzgut abgezweigt.

Das richtungesetzte Gas wird am Ende des Entgasungstopfes abgezogen, geht über zwei Kühler und Abscheider (120° und 200°) und dann je nach Bedarf durch eine Kohlensäurewäsche (druckwasserbetrieben), dann durch einen Kieselgelturm und durch eine Tiefkühlung zur Abscheidung der Produkte. Wenn man die Kohlensäure, welche bis 30 % im Abgas betragen kann, auswäscht, so kann man bis zu 95%igen Umsatz des Gases gelangen, unter der Voraussetzung, daß wenig Inerte in dem Ausgangsgas vorhanden waren.

Die ursprünglich befürchtete Schleifwirkung des Kontaktes besteht nicht. Nach 100 Tagen war in Pumpen, Stopfbüchsen und dergl. nichts festzustellen.

3043-30/4-2
1. August

147

Apparategröße

Die größte benutzte Einheit ist ein 1,5 cbm-Ofen, der als längste Laufzeit 120 Tage aufwies und zwischendurch nur dreimal aus betriebsfremden Gründen unterbrochen wurde.

Erreichte Leistung

In diesem großen Ofen wurde eine Leistung von 0,35 erreicht, was für eine Produktion von 80 to einen Sumpfraum von 50 cbm ergibt. In kleinen 10 l-Öfen wurden schon Leistungen von 0,5 und 0,6 erzielt. Sie konnten im Großen noch nicht erzielt werden, weil die dafür speziell nötigen Schaumsteine noch nicht beizubringen waren.

Synthesebedingungen

Es wird immer noch mit 20 atü und 250 - 280° Synthesetemperatur gefahren. Über 280° läßt sich mit dem eigenen Öl nicht mehr fahren, da der Dampfdruck zu groß ist und der Ofen sich entleert. Es müßte dann Fremddöl zugespeist werden. Verhältnis CO : H₂ ist wie 5 : 4.

Produktion

Man ist im kleinen Ofen bis auf 40 % Paraffin gekommen, im großen allerdings nur bis auf 20, wenn man die Synthese vom Paraffin anstrebt. Im Durchschnitt enthält das Reaktionsprodukt folgende Nicht-Kohlenwasserstoffe.

Alkohole	10 %
Aldehyde u. Ketone	5 %
Ester	3 - 4 %
Säuren	1 %
Alkohole im Produkt-	5 %
wasser	

Anhand des Schaubildes werden die aus 1000 Nm³ CO + H₂ (5 : 4) sich ergebenden Reaktionsprodukt gezeigt.

Es ergeben sich:

- 240 m³ CO₂
- 44 kg H₂O
- 10 kg Vergasung
- 18 kg Gasöl
- 9 kg Alkohole im Wasser
- 77 kg Benzin (bis 2000)
- 47 kg Mittelöl 260° - 350°
- 31 kg Paraffin über 350°
- 182 kg Produkte

in Sonderkreislauf

- 1 kg Sperröl
- 3 kg Sumpf

Im Großversuch soll mehr Mittelöl erzielt werden können. Die C₃-Kohlenwasserstoffe sollen zu 70 % geradkettig sein.

Sauerstoff- und Olefin-Gehalt der Produkte

	Sauerstoff-Gehalt	Olefin-Gehalt
C ₃ -C ₄ -Kohlenwasserstoff	-	
Benzin	3 - 5 %	80 %
Mittelöl	2 %	70 %
Paraffin	1 - 2 %	60 - 53 %

Sulfierbares im Mittelölbereich soll 40 % sein? Das Produkt soll

x Vermutlich gezeint 200 - 3500

Bereits schon im Tonnenmaßstab an das Hauptlaboratorium geliefert werden. Im dem Paraffinanteil sind zahlreiche Ketogruppen vorhanden. Durch Hydrieren geht das unansehnliche dunkel gefärbte Produkt in ein Paraffin der gleichen Qualität, wie es der Fischer-Gatsch ist, über.

Kontakt

Es wird noch wie vor aus Kohlenwasserstoff erhaltliches feines Gas angewandt, das reduziert wird. Die Lebensdauer ist stark abhängig von dem Schwefelgehalt des Gases. Die Aktivität ist im Kleinversuch in 10 Minuten um 40 % heruntergegangen. Dr. Michael glaubt, daß der Kontakt mindestens eine Lebenszeit von 74 - 72 Jahr hat. Ist die Aktivität durch Schwefel beeinträchtigt, so kann der Kontakt durch Erhitzen an der Luft, Reduzieren und Mahlen wieder zur ursprünglichen Aktivität gebracht werden.

Verarbeitung der Olefine

Fractionen des Ausgangsmaterials	Werte	Nach der Wasserabspaltung durch Destill.	Entstandene Alkohole	Destill als Benzin
50 - 100°	21	21	13 kg C6-C7 4 kg C20	6 kg mit Cetanzahl 65, dehydratisiert, mit 0,4 % Blei 75
100 - 150°	18	15	9 kg C8-C11 3 kg C20	

Schmieröl

Ausgangsmaterial: Mittelöl 200 - 350°
Menge : 30 kg ergeben 11 kg Schmieröl, V.J. 85,
(Stockpunkt unbekannt) 4 kg Heizöl
15 kg Benzin

Sulfonate

Mit Schwefelsäure konnten aus 30 kg 18 kg Sulfonate erhalten werden. (60%ige Ausbeute). Das Restöl hat als Dieselöl eine Cetan-Zahl von 60, während das Ausgangsmaterial 70 hatte.

Lederöl

Auch hierfür ist das Mittelöl brauchbar.

Fettsäure

Nach dem Verfahren von Dr. Reuge lassen sich Fettsäuren aus den Olefinen mit 40 % Ausbeute erzielen.

Krackung

Der Paraffinanteil kann nach der Hydrierung leicht bei 400° gekrackt werden. Es entstehen 70 % Mittelöl mit 70 % Olefin-Gehalt
20 % Benzin
10 % Gas

Der hohe Gehalt an Polymeren ist offenbar durch die Art der Katalysierung im Hauptlabor. bedingt.

Alkohole

Die im Produkt enthaltenen Alkohole C₈ - C₁₁ wurden mit Adipinsäure verestert und ein Stockpunkt des Gies von -400 gefunden.

Primärbenzin

Das Benzin hat eine geringere Oktanzahl als das Öl der Michael-Fahrweise I. (Gasphasefahrweise). Das Rohbenzin hat eine Oktanzahl von 65 - 68, (Alles nach der Research-Methode bestimmt) bei einem Produkt, das bei 250° synthetisiert wurde. Über Tonerde dehydratisiert, steigt sie auf 70. Bei 280° Synthesetemperatur hat das über Tonerde raffinierte Produkt 76 Oktanzahl.

2. Dr. Dufschmid. Ölumlaufl-Verfahren

Das Verfahren ist praktisch das gleiche wie bei dem Michael-Schaum-Verfahren, nur daß mit festangeordnetem Kontakt gearbeitet wird und deshalb keine Trennung vom Kontakt vorgenommen zu werden braucht.

Maximaler Ofeninhalt:	bis jetzt 1,5 cbm
optimale Leistung :	0,72 kg/Tag und ltr. Kontakt
Umsatz :	in zwei Stufen 87 %
Ölumlaufl :	wesentlich weniger als Michael
CO ₂ -Bildung :	ganz vorwiegend gegenüber
	der Wasserbildung
Produktzusammensetzung:	150 g Gesamtprodukt, davon
	40 % Benzin
	20 % Gasöl
	20 % Hartparaffin
	15 % Gasöl
	15 % Alkohole

(Vermutlich sind 10 % davon im Produktwasser, deshalb auf Nadesiganfall bezogen Summe 110 %)

Im einzelnen wird erhalten:

	C-Zahl	% Gew. von 150 g	% Gief.
	C ₈	5,5	75 - 80 %
	C ₉	7,4	75 - 80 %
	C ₁₀	10,0	60 - 75 %
	C ₁₁	12,5	50 - 70 %
20 - 500	C ₈	5,5	55 - 60 %
50 - 750	C ₉	7,4	50 - 55 %
75 - 1000	C ₁₀	10,0	50 - 55 %
100 - 1250	C ₁₁	12,5	40 - 50 %
125 - 1500	C ₁₀	10,0	35 - 40 %
150 - 1750	C ₁₁	12,5	35 - 40 %
175 - 2000	C ₁₁	12,5	
200 - 2250	C ₁₁	12,5	
225 - 2500	C ₁₁	12,5	
250 - 2750	C ₁₁	12,5	
275 - 3000	C ₁₁	12,5	
3000		11,4	
Hartparaffin		20	
Alkohole		5,7	

Ölefine: 50 % verzweigt
50 % geradkettig

3. Dr. Wietzel: Arbeitsweise des Ammoniaklabors.

Es wurde in Richtung auf Paraffin-Synthese und Synol gearbeitet. Bezüglich des letzteren konnten die Ergebnisse von Leuna voll bestätigt werden. Die Paraffinsynthese verläuft mit derselben Gasbelastung wie bei der Fischer-Synthese und ergibt bis jetzt mit 55-70 % über 320° Siedendem als Maximum. Für eine Olefin-Herstellung wird ein Eisenschmelzkontakt empfohlen, der 70 % Olefine macht, während ein Eisenfällungskontakt im Durchschnitt 50 % Alkohole liefert. In letzter Zeit haben sich Anhaltspunkte dafür ergeben, daß man durch den Kontakt die Fraktionsbreite gewünschter Fraktionen beeinflussen kann.

Oppau arbeitet im halbtechnischen Maßstab.

Diskussion

Dr. Wietzel: Die hydrierten Olefine der Synol-Synthese wurden nach der Methode von Leithe als nicht völlig geradkettig gefunden, immerhin noch mehr als die der Olefin-Fahrweise, die nur zu 70 % geradkettig gefunden wurde. Dies scheint nicht mit der Geradkettigkeit der Synol-Alkohole übereinzustimmen.

Die Erörterung ergab, daß die Methode vielleicht noch einer Nachprüfung bedarf, da an der Geradkettigkeit der Alkohole und mit hoher Wahrscheinlichkeit der daraus entstandenen Olefine nicht zu zweifeln ist.

Dir. Dr. Pier bemerkt, daß die Temperatur in der Sumpf-Fahrweise 70° höher liegen als in Gasphase. Er regt eine vergleichende Zusammenstellung aller Verfahren an, was Dr. Bütetisch nachdrücklich unterstrich, um einen bewußten Einsatz für einen gewünschten Verwendungszweck zu ermöglichen.

Dir. Dr. Müller-Cunradi stellte fest, man sei an einer eigenen Synthese-Anlage für Paraffin in Oppau nicht aus Entschlußlosigkeit vorbeigegangen, sondern weil man das Produkt von den Fischer-Synthesen billiger erhalte als man es selbst machen könnte.

Dr. Ringer weist auf die Pläne hin, in Rumänien Paraffin herzustellen und nach Deutschland einzuführen. Das Produkt hat jedoch einen Gestehspreis von etwa RM -.80.

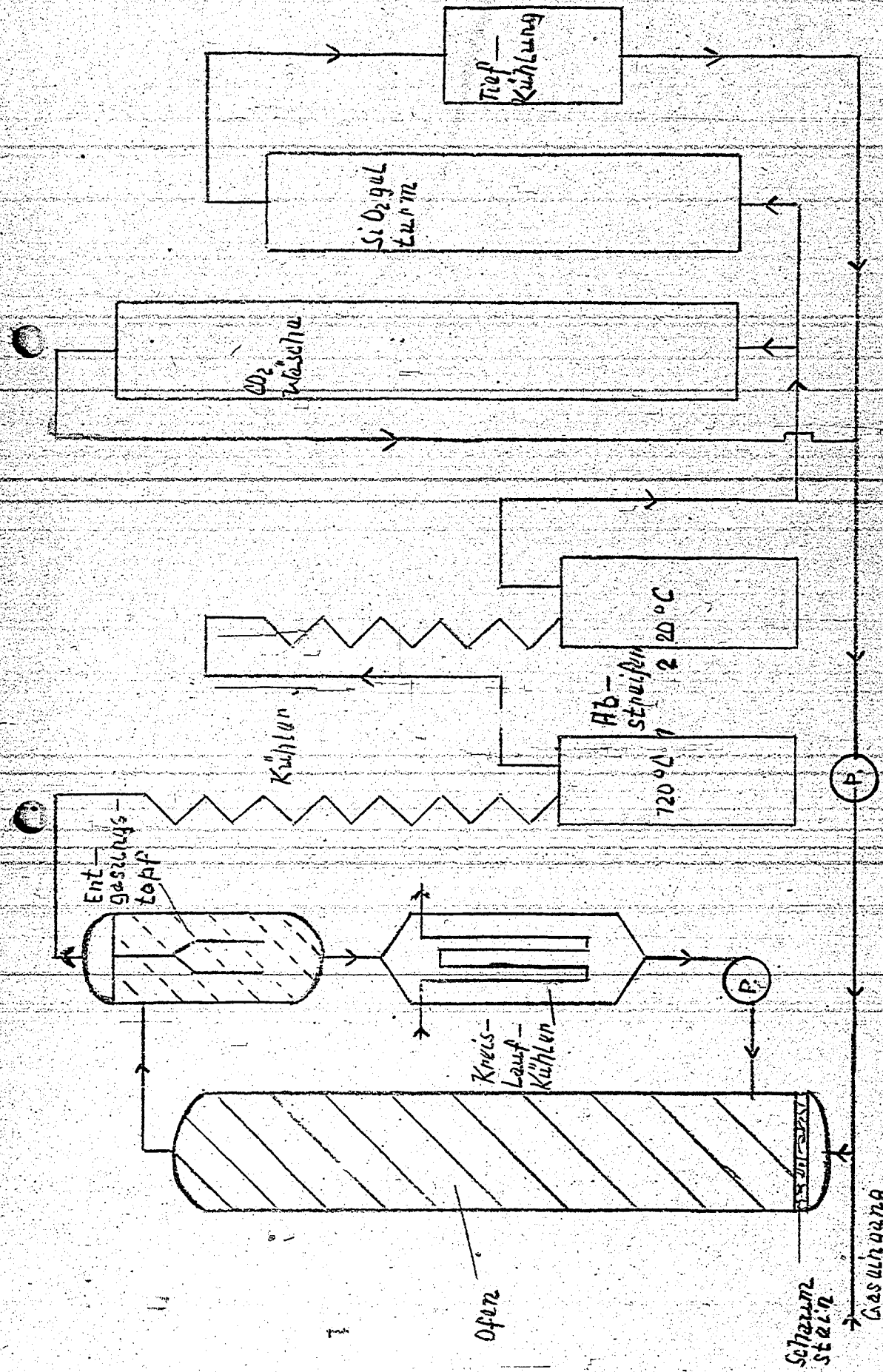
Abschließend wurde von Dr. Müller-Cunradi festgestellt, daß bei einem Paraffinpreis von RM -.50 dieses Ausgangsmaterial für die Oxydation zu teuer sei, falls wieder Friedensverhältnisse vorliegen.

© Herrn Dir. Dr. Herold

A.W.P. 2 x

Herrn Dr. Wintzer/Dr. Breywisch/Dr. Reisinger

Herrn Dr. Wenzel



Schemazeichnung des Schaumphaseverfahrens

Dr. Michael 16.7.42

Referat über Kohlenwasserstoffsynthese, besonders zur Herstellung von Olefinen und deren Verwendung

Es war im vorigen Jahre bereits über die Lenkung der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Reaktion bei mittleren Drucken und Eisenkatalysatoren berichtet worden, die bei niedrigen Temperaturen, geringer Gasbelastung und geringen Umsätzen pro Katalysatoreinheit zu stark alkoholhaltigen Produkten führt und erst bei höheren Temperaturen, stärkerer Gasbelastung und höheren Umsätzen vorwiegend kohlenwasserstoffhaltige Körper erzeugt. In einer Versuchsanlage mit 4 Kontaktöfen (je 750 l) konnte Leuna die im Kleinen gefundenen Synol-Erfahrungen bestätigen. Nach einer kurzen Skizzierung der technischen Herstellungsdaten für die Olefin- (Benzin-, Dieselöl-) Fahrweise wird in einem Schaubild ein Überblick über die bei der Synol- und Olefin-Fahrweise anfallenden Produkte gegeben. Ein weiteres Schaubild zeigt die wichtigsten Einsatzmöglichkeiten der Olefine für Polymerisation zu Schmierölen, zu Polymerbenzin, Alkylat-Herstellung, Sulfieren zu Waschmitteln und Oxieren zu Aldehyden bzw. Alkoholen. Dabei können die niederen Olefine vor der Oxierung durch Polymerisation vergrößert werden.

Die interessanteste Verarbeitungsmöglichkeit der Olefine ist die Oxo-Reaktion, die von der Ruhrchemie gefunden und in Leuna zu einem kontinuierlichen Verfahren zur Erzeugung von Alkoholen fertig ausgearbeitet wurde. Beim Studium der Oxo-Reaktion ergab sich, daß durch die Anwesenheit vom Kobaltcarbonyl eine teilweise Wanderung der Doppelbindungen einsetzt und die Oxierung dann von den Olefinen mit verlagerten Doppelbindung ausgeht. Schwächer als Kobaltcarbonyl wirkt Eisencarbonyl. Während so die Oxo-Reaktion zu Gemischen von geradkettigen mit α -alkylverzweigten Alkoholen führt, sind die Synol-Alkohole völlig geradkettig. Damit treten neben den verzweigten Isobutyl-Alkohol der α -methylverzweigte Oxo-Alkohol und der geradkettige Synol-Alkohol als neue Typen. Durch verschiedenartige Kombination von Oxo-Verfahren mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthese einmal auf Synol gefahren (Oxierung des olefinischen Restöles) oder auf Olefin betrieben, ergeben sich außerdem noch verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von Gemischen und Synol- und Oxo-Alkoholen. (5 Abbildungen).

773

Eingang: Stickstoff-Abt.
15. JAN. 1943 00114

15/1

Vertraulich!

Eag Target
3 048 - 30/4.02 -1-

Jan. 11. 1943
H. Kneif
H. Kraus
H. Weizel
H. Kloyer

B e r i c h t

über die dritte interne Spartenansprache der Sparte I
in Berlin am 11.11.1942.

Seite:

5-6
Jan 16. 1943

1.) Forschungsarbeiten der Leunacr Laboratorien	3 - 5
2.) Produktionsfragen	6
3.) Überblick über die bei Sparte I bearbeiteten Auslandsprojekte	7 - 11
4.) Verträge	12 - 13

Anwesend waren nachstehende Herren:

- Direktor Dr. Bütetisch, Leunawerke
- " Dr. Goldberg, Oppau
- " Dr. Müller-Cunradi, Oppau
- " Dr. Pier, Ludwigshafen
- " Dr. Sauer, Leunawerke
- " Dr. v. Staden, Leunawerke
- " Dr. Schneider, Leunawerke
- " Dr. Strombeck, Leunawerke
- " Dr. Herold, Leunawerke

1) Forschungsarbeiten der Leunaer Laboratorien.

Dr. Herold.

Dr. Herold gibt an Hand von 16 Tafeln einen Überblick über neuere Entwicklungsarbeiten im Ammoniakwerk Merseburg und weist einleitend darauf hin, dass er nur solche Arbeiten berücksichtigen wird, die Neuartiges darstellen und sich nicht mit der Ausgestaltung laufender Prozesse befassen, dass er auch dabei nur Fortgeschrittenes berücksichtigen kann. Er betont, dass bei der Auswahl der Arbeitsthemen stets die eigene Rohstoffgrundlage bestimmend war, und dass man sich von dem Bestreben der Einfügung in die eigenen Produktionsziele leiten liess. Er weist darauf hin, dass sich nahezu alle Entwicklungsarbeiten auf zwei grosse Arbeitsgebiete des Werkes zurückführen lassen, das der Kohlehydrierung und das der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Katalyse. Besonderer Wert wurde dabei auf die verfahrenstechnische Ausgestaltung der bearbeiteten Grundreaktionen gelegt und vielfach neue Wege, die erstmalig Eingang in die Technik finden, beschrrieben, wie in einzelnen Beispielen gezeigt wird.

Zunächst wird die Entwicklung auf dem Katalysator-Gebiet behandelt und auf das Arbeiten mit bewegten Kontaktmassen näher eingegangen (Äthylenchlorierung, Wirbelreduktion, T 52-Verfahren, Staubkracken, Kugelkontakte).

Weiter befasst sich der Bericht mit den Arbeiten zur Kieselgel-, Aktivtonerde- und Bleicherde-Erzeugung sowie mit der Herstellung neuartiger Hydrosilikate mit grosser Wasserkapazität zum Zwecke der Bodenverbesserung, alles auf der Grundlage des Aufschlusses eigener Generatorschlacke.

Die mit solchen Oxydkatalysator-Kombinationen vornehmlich arbeitenden Verfahren zur Herstellung von Sondertreibstoffen, wie T 52-Prozess, AT 244-Verfahren und Katalytisches Kracken werden nur gestreift, da auf den letzten Mineralöl-Kommissions-Sitzungen eingehender darüber berichtet worden ist.

Im Zusammenhang damit wird auf das Toluol-Gewinnungsverfahren aus Aromatenbenzinen durch Extraktion mittels flüssigen Schwefeldioxyds und anschliessender Hilfsstoffdestillation eingegangen und das in Arbeit befindliche 30 000 jato-Projekt für Leuna erwähnt.

Dann werden Verfahren geschildert, die von Zwischenprodukten aus dem Kohledruckhydrierprozess ausgehen. Zunächst das Keton-Gewinnungsverfahren aus Sumpphase-Abstreifer, welches gestattet, mittels Wasser-Extraktion und einer folgenden Anzahl Destillationsmassnahmen sowie einer Dehydrierstufe Azeton und Methyl-Äthyl-Keton zu gewinnen und als Nebenprodukt mittels Hilfsstoff-Destillation über Chlorzink-Doppelverbindung Azetonitril abzutrennen.

Dann wird über die Gewinnung von Brenzkatechin aus den Zwischenfraktionen der Rohphenol-Zerlegung aus Brüxer Abwasserphenol-Extrakten berichtet und über Reinigungs- und Weiterverarbeitungsmöglichkeiten auf Adipinsäure und Luran durch Kernhydrierung, Dehydratation und Oxydation vorgetragen. Im Anschluss daran befasst sich das Referat mit der Restsäure-Aufarbeitung, da beim Adipinsäure-Ausbau auf 800 moto allein 40 moto daran anfallen. Als Grundlage dazu dienen Löslichkeitsunterschiede der einzelnen Bestandteile in Wasser und verschiedenen konzentrierten Salpetersäuren in Abhängigkeit von der Temperatur.

Dies leitete dann auf Arbeiten zur Synthese längerkettiger Dikarbonsäuren über, die als Bausteine für Polyamid-Kunststoffe sehr gesucht sind, und mit denen man sich auf Grund bestimmter Erfahrungen eigener Mitarbeiter befasste. Dafür ist ein Verfahren zu besonders geleiteter Elektrolyse in wasserfreiem Medium aus Adipinsäure-Halbester in Entwicklung, für das die theoretischen Grundlagen und die technische Ausgestaltung im einzelnen geschildert werden. Als Ausgangsmaterial dient Adipinsäure-Halbester, für den eine eigene Herstellungsweise in zwei Arbeitsgängen über den Di-ester mittels neuartiger Harzkontakte in heterogener Katalyse in flüssiger Phase ausgearbeitet wurde. Auch darauf wurde im einzelnen eingegangen.

Von weiteren Veredelungsprodukten aus Adipinsäuren wurden Verfahren zur Igamid-Vorprodukt-Erzeugung mit Methylhexan-diol 1,6 (Methyladipol) und von Adipinsäuredinitril und Hexamethyldiamin näher behandelt und zum Schluss dieses ganzen Gebietes als letzte Art der Phenolverwertung die Verbesserung des Phenolesters des Mersols, nämlich des Mesamolls, geschildert und über Kombinationsweichmacher unter Verwendung von Vorkühleröl aus der Hydrierungs-Rückstandsaufarbeitung und ihren vorteilhaften Einsatz auf dem Igelit-Gebiet besonders zur P-Sohlen-Herstellung berichtet.

Aus dem Mersol-Gebiet wurde im Hinblick auf den Bericht des Herrn Dr. Smeykal bei der vorangegangenen Sitzung über den Einsatz von Erdöl in die Mersolat-Erzeugung nur auf ein neues Konversions-Verfahren zur Erdalkali- und Aluminium-Mersolat-Herstellung hingewiesen.

Aus dem umfangreichen Bereich der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Katalyse wurde nur über drei neuartige Prozesse, die sich schon in technischer Entwicklung befinden, vorgetragen, von denen einer ins Methanol-Gebiet gehört, der zweite in die eigentliche Kohlenoxyd-Wasserstoff-Katalyse während der dritte eine Sonderkatalyse darstellt. Der erste befasst sich mit der Essigsäure-Synthese durch Kohlenoxyd-Einlagerung in Methanol nach den Vorarbeiten des Amerikaners Hardy, für dessen Ausgestaltung besonders die Über-

158

windung von Materialschwierigkeiten bei der Kompression und im Reaktionsraum im Vordergrund stand, der zweite stellt eine besondere Art der Fortentwicklung des Fischer-Verfahrens bei mittleren Drucken über Eisenkatalysatoren dar und ist durch die Verwendung eines Spezialofens mit niedriger Schichthöhe und die dadurch ermöglichte Erzeugung geradkettiger primärer Alkohole gekennzeichnet (Synol-Verfahren), während es sich bei dem dritten um den bekannten Oxo-Prozess handelt, der im Gegensatz zum vorangegangenen stark verzweigte Alkohole liefert und dessen Bearbeitung in Leuna zur Ausgestaltung eines Fließprozesses für beide Stufen führte. Diese kontinuierliche Arbeitsweise hatte eine erhebliche Leistungssteigerung zur Folge und soll in der Grossversuchsanlage in Holten demnächst weiter ausprobiert werden. Ausserdem wird betont, dass inzwischen auch der Einsatz von Krackolefinen aus Erdöl-Fraktionen gelungen ist, weil das Nachhydrieren mit schwefelunempfindlichen Sulfid-Katalysatoren aufgefunden wurde.

Zum Schluss wird ein auf etwas ungewöhnliche Weise von aussen herangetragen Problem behandelt, das mit der Zeit stärker bearbeitet werden musste und dann zur Erstellung einer Versuchsanlage führte, die in einigen Monaten in Betrieb genommen werden soll und deren Aufgabe und Arbeitsweise im einzelnen geschildert wurden. Sie dient der Anreicherung von schwerem Wasser auf Grund der Gesetzmässigkeiten, wie sie für die rektifizierende Destillation gelten.

3) Überblick über die bei Sparte I
bearbeiteten Auslandsprojekte.

Dr. Goldberg.

Spanien.

An Hand von Karten, in die die Standorte der verschiedenen in Spanien geplanten Stickstoffprojekte eingezeichnet waren, wurden die einzelnen Projekte unter besonderer Hervorhebung der neuen INI-Pläne durchgesprochen.

Bei den bereits in der Durchführung begriffenen Projekten von Sefanitro und Nicas waren Schwierigkeiten bei der Beschaffung der NE-Metalle und legierten Stähle aufgetreten, die zunächst ernste Verstimmung bei den Firmen auslösten, durch die deutsch-spanischen Handelsvertragsverhandlungen vorerst aber überwunden werden konnten. Diese Schwierigkeiten hatten Montecatini sich zunutze gemacht, um ihre Position wieder zu stärken. Mit Rücksicht hierauf, aber auch aus anderweitigen übergeordneten Gesichtspunkten heraus haben wir mit Montecatini ein Abkommen über Aufteilung der spanischen Stickstoffprojekte getroffen, wonach Sefanitro (25 000 t N) allein von I.G., S.I.N. (8 500 t N) allein von Montecatini und Nicas (10 000 t N) wenn möglich technisch und finanziell, auf jeden Fall aber finanziell gemeinsam behandelt werden soll. Bei den noch folgenden Projekten ist eine entsprechende Aufteilung nach t N vorgesehen.

An weiteren Projekten bestanden zunächst das der Hidro Nitro Española mit 10 000 t N, wofür bereits die Erklärung als Industrie von nationalem Interesse gegeben ist, und das der Compañia An Española del Azoe mit 37 500 t N - beide auf Basis Elektrolyse - sowie 3 Projekte auf Basis Lignit, nämlich das des Ebro-Konzerns, der Productos del Nitrogeno und der Carbones de Berga mit zusammen 34 000 jato N, in die wir intensiv eingeschaltet waren, z.T. durch Abschluss von Vorverträgen. Durch die Gründung des "Instituto Nacional de Industria" (I.N.I.) im Dezember 1941, dem von spanischer staatlicher Seite die Planung auf dem gross-industriellen Gebiet übertragen wurde, vollzog sich eine durchgreifende Änderung in der spanischen privatwirtschaftlichen Projektbehandlung, auf die auch wir uns umstellen mussten. Ausser der Hidro Nitro, deren Projekt bereits als nationalwichtig erklärt war, wurde keine Baugenehmigung mehr erteilt, weil das I.N.I. selbst die Planung übernahm. Dabei besteht die Absicht, nicht nur eine nationale Stickstoff- sondern auch eine nationale Treibstoffindustrie und zwar weitgehend auf Lignitbasis unter eventueller Beteiligung der oben genannten Firmen aufzubauen. Anstelle der oben erwähnten suspendierten Stickstoff-Projekte (71 500 jato N) sehen die I.N.I.-Pläne gegenwärtig an Stickstoffanlagen lediglich vor 1 Anlage auf Basis Kohle oder Schwelkoks

161

in Puertollano (10 000 jato N) und eine Anlage auf Basis Schwelkoks in Teruel (25 000 jato N) mit späterer Vergrößerung um 50 % zusammen 47 500 jato N. Beide Projekte sollen von der neu gegründeten Empresa Nacional "Calvo Sotelo" de Combustibles Líquidos y Lubrificantes bearbeitet werden und zwar die kleinere Anlage in Puertollano eventuell in Kombination mit einer Tieftemperatur-Hydrierung von 100 000 jato Teerdurchsatz beschleunigt, die grössere in Teruel erst bis 1948 im Rahmen der 2. Ausbaustufe eines dort geplanten grossen Industriekombinats, das aus einer Al-Fabrik, Carbidfabrik, Fischer-Synthese und Hydrieranlage (100 000 jato Flubi und Autobenzin auf Basis Lignit) bestehen soll. In Puertollano ist ausserdem - und zwar in erster Linie - die Verarbeitung des dortigen Schieferöls nach Lurgi-Schwelverfahren (100 000 jato Rohschieferöl) geplant, wobei jedoch über die Weiterverarbeitung des Rohöls noch keine festen Vorstellungen bestehen. Bei Durchführung aller erwähnten Stickstoffprojekte einschliesslich der von Sefanitro, Nicas und S.I.N. für später geplanten Erweiterungen würde Spanien eine Kapazität von etwa 150 000 jato N erhalten, die um etwa 30 000 jato über dem spanischen Normalverbrauch von 1935/36 liegen würde.

Das I.N.I. hat Herrn Professor Dr. Krauch gegenüber den Wunsch geäussert, für die Behandlung der Projekte mit einer deutschen Zentralstelle verhandeln zu können, die es bei der Koordinierung der verschiedenen Projekte, bei der Auslegung der Allgemeinen- und Nebenanlagen und bei der Wahl der für die Durchführung geeigneten Firmen und Verfahren beraten und ihm bei der Beschaffung der Metallkontingente usw. behilflich sein könne. Mit dieser Aufgabe wurde die MÖB betraut und Vertreter des Reichsamtes und der MÖB reisten gemeinsam nach Spanien, um dort einen entsprechenden Vertrag mit dem I.N.I. abzuschliessen. Wie unsere dort ebenfalls mit dem I.N.I. verhandelnden Herren erfuhren, kamen die Vertragsverhandlungen jedoch noch nicht zum Abschluss, weil die MÖB anscheinend ihren Aufgabenbereich weiter fassen wollte, als dem I.N.I. lieb war. So sollte die MÖB vorgeschlagen haben, im Namen und für Rechnung des I.N.I. auch sämtliche deutschen Maschinen und Apparate zu beschaffen, während das I.N.I. grössten Wert darauf legte, mit den für die Einzelprojekte zuständigen Firmen selbst zu verhandeln. Unseren Herren gegenüber wurde so mehrfach betont, dass das I.N.I. über die Stickstoffprojekte nur mit der I.G. direkt und keinesfalls mit der MÖB zu verhandeln wünsche. Als die MÖB von uns einen Lageplan und Platz- und Eisenbedarfszahlen für die Stickstoffanlage für ihre Verhandlungen mit dem I.N.I. anforderte, lehnten wir dies daher ab. Daraufhin wurde mitgeteilt, dass der GB Chemie diese Unterlagen verlange.

Es wurde beschlossen, über die Abgrenzung der Tätigkeit von MÖB und I.G. bei den I.N.I.-Projekten mit Herrn Dr. Krauch zu sprechen.

./.

162

Portugal.

Es wurde kurz auf die Projekte der Sapec und Cuf eingegangen, die nicht recht weiterkommen, teils weil die Energiebasis noch fehlt, teils weil sich die Firmen wegen Gefährdung ihres Phosphatbezugs seitens der Engländer scheuen, offen mit deutschen Firmen zu arbeiten.

In Italien plant die Soc. Italiana Carburanti Sintetici (SICSA) eine Stickstoffanlage (70-80 tato N) auf Basis von Abgasen einer ebenfalls projektierten Fischer-Anlage. Mit Rücksicht auf Montecatini haben wir Skoda, die uns das Projekt zur gemeinsamen Bearbeitung meldeten, dieses zur selbständigen Bearbeitung freigegeben.

Südosten.

Zu Rumänien wurden kurz die für nächstes oder übernächstes Jahr zu erwartende Fertigstellung der Rupul-Anlage sowie die weiteren Baupläne von Nitrammonia und der neugegründeten Azote S.A.R. erwähnt.

In Bulgarien ruht das Projekt zurzeit, wenn sich auch die Bulgaren weiter für die Errichtung einer eigenen Stickstoff-Industrie interessieren.

Die Pläne von Pét, die N-Anlage auf 60 tato NH_3 auf Basis Erdgas zu erweitern, sollen vorerst wegen eines von Leuna behandelten Mersolat-Projektes auf gleicher Basis zurückgestellt sein. I.G. will bei den Stickstoffplänen keinesfalls Unterstützung geben, wenn auch Pét in Aussicht gestellt haben soll, dem Stickstoff-Syndikat beitreten zu wollen.

Bamag wurde veranlasst, auf eine Anfrage der Nitrochemia, Budapest, auf eine Stickstoffanlage für 25 tato N auf Basis Erdgas für Pét statt der Erdgasbasis Verwertung der in Pet anfallenden Krackgase vorzuschlagen.

Rechnungen von Uhde und VP, Leuna, für die slowakische Bauernbank, Pressburg, ergaben, dass eine Düngemittelherstellung höchstens in Form von ammonisiertem Superphosphat eine geringe Rentabilität versprechen kann.

Die 1938 von dem serbischen Kriegsministerium der Firma Pauling in Auftrag gegebene Anlage (23 tato konz. HNO_3 und 8,6 tato NH_4NO_3 für Sprengstoffzwecke auf Basis Lignit mit Casale-

163

Synthese) fiel 1941 dem OKW als Kriegsbeute zu, das sie der I.G. zur Übernahme anbot. Nachdem der Angebotspreis der I.G. nicht befriedigt hatte, wurde die ganze Anlage der Wifo zu einem etwas höheren Preise zur Liquidation übertragen; dabei erhalten Degussa die Synthese und Gaswerk Breslau die Gasgeneratoren, während Verbrennung und Konzentration in einer Wifo-Anlage (wahrscheinlich DAG-Christianstadt) zur Aufstellung kommen sollen.

Türkei.

Die Errichtung einer Anlage zur jährlichen Erzeugung von 8 500 t Mischdünger (Superphosphat und Ammonsulfat) für einen grossen Zuckerkonzern ist an der Ablehnung der I.G., sich finanziell zu beteiligen, gescheitert.

Das Kriegsministerium wünscht erneut ein Angebot auf eine HNO_3 -Anlage (20 tato HNO_3 konz.), dessen Bearbeitung von der Vorprüfstelle freigegeben worden ist.

Nordische Länder.

Trotzdem das dänische Projekt nach unseren Informationen noch immer nicht spruchreif ist, drängen Skoda auf Abschluss des geplanten Konsortialabkommens mit der Begründung, dass wir die Lage falsch beurteilten. Wir werden diese nochmals überprüfen. Am 13.11. ds. Jhs. werden wir mit Skoda hierüber verhandeln und uns vorbehaltlich der späteren Zustimmung der Dansk zu der konsortialen Behandlung des Projekts bereit erklären.

In Schweden haben Skoda mit Vertrag vom 15.7. ds. Jhs mit Kooperativa Foerbundet ein Abkommen über Lieferung einer Stickstoffanlage (6 200 tato N als Kalksalpeter) getroffen. Dabei haben sie die Iran-Anlage (NEC-Verfahren) verkauft, ohne uns zuvor davon zu verständigen, wie wir es bei den fortgeschrittenen Verhandlungen über unsere Vereinbarung mit Skoda hätten erwarten können. Das Exportreferat des RWIM hat den Verkauf gefördert, sodass unsere Bemühungen zur Verhinderung ergebnislos waren. Die Lizenzverpflichtungen gegenüber der Hydro Nitro haben Skoda nach ihren Angaben ein für allemal abgegolten.

In Finnland tauchen einige private Stickstoffpläne auf Basis Holz oder Torf auf, die nicht sehr ernst zu nehmen sind.

Frankreich.

Nachdem die I.G. die Generallizenz für Europa für die Hydrier-Verfahren von der IHEC erworben hat, hat sie an den Staatssekretär für die industrielle Produktion in Paris geschrieben und eine Zusammenarbeit mit der I.G. bei den zwei schwebenden Projekten von Béthune (25 000 tato Benzin und 25 000 tato Methanol) und der Minière des Landes angeregt. Der Staatssekretär hat sich zu Besprechungen bereit erklärt.

Argentinien.

Der mit der Argentinischen Regierung 1938 über Köln-Rottweil geschlossene Vertrag über Errichtung einer Stickstoffanlage (11 tato HNO_3 konz.) wurde mit der Option auf Abschluss eines neuen Vertrages nach Kriegsende gelöst, sodass wir über die fertig daliegenden Anlageteile frei verfügen können. Für die Synthese interessiert sich Flix; die Hoko-Anlage wird in Deutschland Verwendung finden.

Japan.

Es wurde über die Abwicklung des Toyo Koatsu-Projektes (Winkler-Generator, Druckwasserwäsche und Hochdruckgasreinigung) sowie über die Herstellung des Konvertierungs- und des Ammoniaksynthesekontaktes in Japan berichtet und kurz auf die noch schwebenden Hydrierungsverhandlungen mit der japanischen Armee eingegangen.

4) V e r t r ä g e .

Dr. Goldberg.

Es wird kurz über den Stand der Verträge über die Salpetersäure-Anlagen der Wifo berichtet, bei denen nichts grundsätzlich neues zu erwähnen ist.

Die Verhandlungen mit der DAG wegen der Hoko-Anlage Christianstadt sind noch im Gange. Wie bereits früher berichtet, ist das Ziel dieser Verhandlungen, die Anlage zur Erzeugung von Hokoäure aus Ammoniak als I.G.-Anlage zu betreiben, ähnlich wie dies bei den Wifo-Anlagen der Fall ist. Eine Aussprache mit Herrn Dr. P. Müller (DAG) hat schon vor längerer Zeit zu einer grundsätzlichen Zustimmung der DAG zu unseren Wünschen geführt. Einzelheiten sollten dann noch auf einer Technikerbesprechung in Christianstadt geregelt werden, zu der es jedoch bisher trotz unseres mehrfachen Drängens nicht gekommen ist. Dr. Bütefisch hat nun mit Dr. Mayer das Problem nochmals besprochen und wiederum eine grundsätzliche Übereinstimmung erzielt. Einzelheiten sollen demnächst nochmals in etwas erweitertem Kreise besprochen werden. Es wird auf Verlangen des RWIM die Gründung der Studien- und Verwertungsgesellschaft für Ammoniakverbrennung erwähnt, welche einen Zusammenschluss der Salpetersäure-Hersteller des Grossdeutschen Reiches darstellt mit der Aufgabe, die Platin-Situation in der Stickstoff-Industrie zu untersuchen und Massnahmen vorzubereiten und anzuordnen, durch die bei der Ammoniakverbrennung Platin eingespart oder ersetzt werden kann.

Die Vereinbarung mit Skoda wegen einer Zusammenarbeit bei Auslandsprojekten auf dem Stickstoffgebiet ist nunmehr unterschrieben worden. Ebenso haben die Verhandlungen mit Montecatini zu einer Einigung über die Aufteilung der spanischen Stickstoff-Projekte auf I.G. und Montecatini geführt.

Linde hat zur Verwertung seines Zweischaufelverfahrens (Spaltung von Kokereigas) eine Anlage bei Terni gebaut und nunmehr zur Behebung der dort aufgetretenen Betriebschwierigkeiten die Hilfe von Leuna erbeten. Diese Hilfe ist grundsätzlich zugesagt worden. Da jedoch das Verfahren von Linde in Konkurrenz zu bestehenden Methanspaltverfahren der I.G. steht, muss bei den Vereinbarungen mit Linde darauf gesehen werden, dass unsere Mitarbeit nicht zu einer Benachteiligung unserer eigenen Verfahren führt. Linde soll uns daher Gelegenheit geben, in den von ihm bearbeiteten Fällen auf Wunsch auch mit unseren Verfahren zu konkurrieren.

Zu dem geplanten Bau von Trockeneisfabriken in Heydebreck, Lins und Poelitz wurde beschlossen, dass die I.G. die Anlage in Heydebreck nur bauen wird, wenn die investierten Mittel durch einen Liefervertrag sichergestellt werden.

Die zurzeit schwebenden Verhandlungen für die Finanzierung von Treibstoff-Anlagen durch das RLM wurden kurz erwähnt

Es wird über den geplanten Ausbau des Stickstoffwerkes Königshütte gesprochen, wo bekanntlich eine Erweiterung um 300 tate N als Kalkammonsalpeter beabsichtigt ist. Königshütte verhandelt hierüber mit Bamag und Uhde. Dabei ist noch unklar, inwieweit Königshütte tatsächlich beabsichtigt, diesen Firmen Aufträge zu erteilen. So hat Königshütte auch noch nicht anerkannt, dass es von den KAS-Patenten der I.G. abhängig ist, wobei es sich darauf beruft, dass eines dieser Patente während der Polenzeit zu Fall gebracht wurde, während wir den Standpunkt vertreten, dass infolge Erstreckung der deutschen Patente auf Ostoberschlesien die Erweiterung der Anlage unter unsere deutschen Patente fällt.

Dr. Schneider fragt bei dieser Gelegenheit, wie weit die Prüfung des Reichsamtes über die zweckmässige Verteilung der neuen Stickstoff-Produktion auf Königshütte und die beiden I.G.-Werke gediehen ist. Ein Ergebnis dieser Untersuchung ist jedoch bisher noch nicht bekannt geworden.

Es wird weiter berichtet, dass die neu gegründete Schlesische Chemie A.G., Breslau, deren Leiter Herr Generaldirektor Fitzner ist, die Absicht hat, eine Stickstoff-Anlage mit 3-400 tate N Leistung zu bauen. Die Gruppe hat sich zu diesem Zweck an Hibernia gewandt, um das Mont-Cenis-Verfahren zu erhalten. Nach Mitteilung von Herrn Uhde darf damit gerechnet werden, dass Hibernia in dieser Angelegenheit nichts tun wird. Eine Mitteilung, ob das Reichsamt diesen Bauplan billigt, besitzen wir noch nicht.

Über den Stand der Hydrierlizenzenverträge ist nichts neues zu berichten. Ebenso nicht über die Verträge zur Lizenzierung unserer Hilfsverfahren wie Alkazid- und Clausverfahren und Methan-spaltung.

Herrn Direktor Dr. Herold

G 167

Vertraulich!

Bericht

über die erste interne Spartenansprache der Sparte I
in Berlin am 20.1.1943.

	<u>Seite:</u>
1.) Die physikalischen Arbeiten des Ammoniaklaboratoriums	3 - 5
2.) Bericht über das Werk Waldenburg	6 - 7
3.) Die Methanol-, Toluol- und Salpetersäurelage in Deutschland	8 - 10
4.) Die Herstellung von Brikettiermittel aus Hydrierprodukten, insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer Verbindung zwischen Hydrierung und Schwelung	11 - 17

Exp Target
3.043.180/4.02

./.

Anwesend waren nachstehende Herren:

Direktor	Dr. Bütetisch,	Leunawerke
"	Dr. Schneider,	Leunawerke
"	Dr. Herold,	Leunawerke
"	Dr. Langheinrich,	Leunawerke
"	Dr. Müller-Cunradi,	Oppau
"	Dr. Pier,	Ludwigshafen
"	Dr. Sauer,	Leunawerke
"	Dr. Schierenbeck,	Oppau
"	Dr. v. Staden,	Leunawerke
"	Dr. Strombeck,	Leunawerke
"	Dr. Wietzel,	Oppau
"	Dr. Chr. Beck,	Waldenburg
"	Dr. K. Meyer,	Berlin

1) Überblick über einige physikalische Arbeiten
des Ammoniaklaboratoriums Oppau.

Dr. Wietzel.

Optische Methoden im weitesten Sinne des Wortes haben in den letzten Jahren steigende Bedeutung erlangt als Hilfsmittel bei chemischen Untersuchungen. Neben der altbekannten Atom-spektralanalyse für die Untersuchung von Metallen und ihren Legierungen, die in jedem chemischen Laboratorium gebräuchlich ist, sind Arbeiten über Molekülspektren zu erwähnen, ebenso die röntgenphysikalischen Forschungsmethoden.

Die Molekülspektren finden vielseitige Anwendung für die chemische Analyse und Konstitutionsermittlung, und zwar entweder indem man das ultrarote Absorptionsspektrum der Moleküle ermittelt oder, wie das bei uns seit über 7 Jahren der Fall ist, durch Ausnutzung des Ramaneffektes. Beim Ramaneffekt entsteht durch Lichtstreuung an den Molekülen einer Substanz bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht ein neues Emissionsspektrum, das wesentlich mehr Spektrallinien enthält als das ursprünglich eingestrahlte Licht. Diese Ramanlinien sind von Molekül zu Molekül verschieden und ihre Anordnung im Spektrum ist abhängig von der Konstitution der bestrahlten Substanz. Diese Tatsache nutzt man aus bei der Analyse, und es hat sich gezeigt, dass die Ramanspektren als analytisches Hilfsmittel besonders wertvoll sind, gerade in solchen Fällen, wo die üblichen chemischen Analysemethoden zeitraubend und umständlich sind oder u.U. überhaupt versagen. Eine der ersten Anwendungen für die industrielle Forschung betraf z.B. die Untersuchung isomerer Paraffinkohlenwasserstoffe bis C₈, und seitdem sind die wichtigsten Arbeiten mit Hilfe der Ramanspektren auch immer wieder bei der Untersuchung der Treibstoffe ausgeführt worden. In Verbindung mit den bekannten Methoden der Feinfraktionierung lieferte die Ramananalyse der synthetischen Treibstoffe und insbesondere der Fliegerbenzine so die Aufklärung für alle in diesen Treibstoffen vorhandenen Komponenten bis zu C₈. Neuerdings konnte der Anwendungsbereich wesentlich erweitert werden durch Einbeziehung der durch Dehydrierung hergestellten Höchstleistungsfliegerbenzine; hier wurden die vorhandenen Aromaten bis zum Siedepunkt 200 systematisch mit Hilfe der Ramanspektren ermittelt. Ausser den vorstehend genannten Sondergebieten lassen sich die Molekülspektren auf fast alle Probleme der organischen Chemie anwenden.

Neben den Schwingungsspektren der Moleküle untersuchen wir auch das ultraviolette Absorptionsspektrum, das sich bequem zur Gesamtbestimmung der Aromaten bei Benzenen anwenden lässt und mit dem erfolgreich Sonderfragen im Bereich der höherkondensierten Aromaten bearbeitet werden konnten. Es liess sich zeigen, dass Coronen C₂₄H₁₂



durch teilweise Hydrierung entweder in die

Struktur I



I

oder



II

Struktur II

hydrierte Ringe
schraffiert

umgewandelt wird. Bei I besitzt der nicht hydrierte Teil die gleiche Struktur wie Anthrazen und zeigt ein Absorptionsspektrum, das im wesentlichen mit dem des Anthrazens identisch ist. Analog wurde für ein anderes Hydrierungsprodukt die Struktur II erschlossen aus der Ähnlichkeit ihres Absorptionsspektrums mit dem des Phenanthrens.

Röntgenphysikalische Untersuchungsmethoden finden ebenfalls für analytische Arbeiten Anwendung und vorzugsweise für die Konstitutionsermittlung kristallisierter Stoffe. Aus der Beugung der Röntgenstrahlung im Kristallgitter gewinnen wir Aufschlüsse über die Anordnung der Atome im Kristall (Kristallstruktur) und über die Lage der einzelnen Kristalle in dem untersuchten Werkstoff (Faserstruktur). Die Strukturanalyse ermöglicht eine Bestimmung der Teilchengrösse der submikroskopischen Primärteilchen, aus welchen ein Stoff aufgebaut ist (z.B. bei Russ). Im Oppauer Röntgenlaboratorium sind Einrichtungen vorhanden, um alle Arten von Röntgenaufnahmen anzufertigen, Debeye-Scherrer-Aufnahmen, Faserdiagramme, Hoch- und Tief-Temperatur-Aufnahmen, Drehkristall- und Rückstrahltaufnahmen. Neben der seit Jahren durchgeführten Untersuchung von Katalysatoren und Düngemitteln hat in letzter Zeit die Prüfung von Kunststoffen erhöhte Bedeutung gewonnen. So konnte bei den Superpolyamiden die beim Strecken eintretende Verfestigung durch die Bildung einer Wasserstoffbindung zwischen benachbarten Molekülketten erklärt werden. Mit neuen verfeinerten wissenschaftlichen Methoden studierten Grimm, Brill, Peters und Hermann die Elektronenverteilung an Salzen und Metallen und konnten so die grundlegenden Unterschiede zwischen der homöopolaren, heteropolaren, metallischen und van der Waals'schen Bindung durch die räumliche Verteilung der Elektronendichte erkennen. Hierzu liegen Untersuchungen vor an Kochsalz, Diamant, Magnesium und Hexamethylentetramin.

Verschiedene Untersuchungen unseres Herrn Dr. Hochheim über das Reflexionsvermögen der Metalle führten zu einem Verfahren zur Herstellung von Metallspiegeln auf Glas durch Verdampfung im Hochvakuum. Die von ihm eingeführte Hochheim'sche Legierung bot gegenüber dem bis dahin benutzten Silber wesentliche Vorteile. Heute werden Metallspiegel nach diesem Verfahren in grossem Umfang bis zu Abmessungen von 2 m \varnothing betriebsmässig hergestellt.

Im Anschluss an ausländische Vorarbeiten beschäftigten wir uns auch mit der Verdampfung von Salzen im Hochvakuum. Eine mit einer sehr dünnen Salzschrift versehene Glasplatte zeigt eine erhebliche Steigerung ihrer Lichtdurchlässigkeit. In Verbindung mit I. G. Wolfen und Camerawerk München bemühen wir uns um die Einführung dieser "unsichtbaren Gläser" bei der Konstruktion lichtstarker optischer Geräte.

Durch die Arbeiten von Dr. Hochheim wurde die Eignung des aus Eisencarbonyl hergestellten Eisenpulvers für die Herstellung von Massekernen für Pupinspulen erkannt. Seitdem wird die Eisenpulverfabrik Op. von uns bei der Herstellung und Prüfung ihrer Eisenpulversorten E und H laufend beraten, und in Zusammenarbeit mit zahlreichen auswärtigen Firmen wurden diese Pulver in die elektrische Nachrichtentechnik eingeführt. Als Massekerne für Pupinspulen spielen sie in der Fernsprech- und Fernmeldetechnik eine grosse Rolle, und als Massekerne mit geringen Verlusten haben sie für die drahtlose Telephonie und die Rundfunktechnik sehr grosse Bedeutung erlangt.

Von den katalytischen Arbeiten im Physikalischen Laboratorium Op. erwähnen wir nur die NH_3 -Synthese mit extrem reinen Gasen. Durch das Studium der Vergiftung von Ammoniakkatalysatoren durch H_2S , PH_3 , O_2 und CH_4 gewannen wir neue Erkenntnisse über die optimale Zusammensetzung eines Katalysators für den Ammoniakprozess, der jetzt unter betriebsmässigen Bedingungen erprobt werden soll. Neuere Untersuchungen über die Katalyse wurden mit Hilfe der Emaniermethode ausgeführt, um Aufklärung über die inneren Oberflächen von Katalysatoren oder Trägersubstanzen für Kontakte zu gewinnen.

Aus vakuumtechnischen Arbeiten entstand im Laufe der Zeit eine umfangreiche Apparatur zur Molekulardestillation hochsiedender, wärmeempfindlicher Stoffe, die gegenwärtig für die Erzeugung von Apiezonölen benutzt wird. Apiezonöle sind Mineralöle mit äusserst niedrigem Dampfdruck, die in physikalischen Laboratorien, in der Röhren- und Fernsehtechnik, zum Betrieb von Diffusionsluftpumpen unentbehrlich geworden sind. Die Methoden der Molekulardestillation werden weiter ausgebaut für Anwendungen in zahlreichen Zweigen der organischen Chemie.

172

2) Bericht über das Werk Waldenburg.

Dr. Chr. Beck.

Es wurde zunächst über die Entwicklungsgeschichte des Werkes Waldenburg von seiner Erbauung im Jahre 1929 an bis zur völligen Übernahme durch die I.G. am 1.1.40 berichtet. An Hand von Lichtbildern wurden dann die Methanol- und die Witol-Anlage eingehend erläutert.

Die Methanol-Kapazität war zunächst auf 35 000 tato mit Erweiterungsmöglichkeit auf 70 000 tato festgelegt. Der Ausbau auf 70 000 tato wurde im Frühjahr 1940 beschlossen. Für die Synthesegasherstellung wurde das in Oppau ausgearbeitete Verfahren zur Umwandlung von Methan mittels Sauerstoff in ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff gewählt, das hier zum ersten Mal in grosstechnischem Maßstabe durchgeführt wurde und den gehegten Erwartungen entsprochen hat.

Im März 1940 wurde mit den ersten Abbrucharbeiten der alten Maschinenfundamente in Walol und gleichzeitig mit der Montage der von Leuna und Herne übernommenen Lindeapparate begonnen. Im September 1940 begann der eigentliche Neuaufbau in den Hauptfabrikationsräumen mit der Errichtung der Maschinenfundamente. Am 9.1.42 wurde der erste Linde-Apparat in Betrieb genommen. Am 7.3.42 wurde die erste Methanumwandlungsapparatur gezündet zum Trockenfeuern und Hochheizen. Am 12. Juni 1942 begann das Anheizen des 1. Methanol-Ofens. Am 25. Juni 1942 fiel das erste Methanol an. Bis heute wurden ca. 12 000 t Rohmethanol produziert. Seit 17.1.43 wird mit 2 Methanolöfen gleichzeitig gefahren. Der Bedarf an Kokereigas mit ca. 2 m³ je kg Rohmethanol und der Stromverbrauch mit ca. 2 kWh je kg Rohmethanol entspricht den Erwartungen.

Im November 1939 war beschlossen worden, durch die Wirtschaftliche Forschungsgesellschaft, Berlin, in unmittelbarem Zusammenhang mit der Methanol-Fabrik der I.G. eine Anlage zur Erzeugung von Toluol aus Benzol und Methanol zu errichten zunächst für eine Produktion von 36 000 tato Toluol. Das Verfahren sollte in Leuna bearbeitet und die Projektierung und der Bau der Anlage durch die Firma Uhde unter der Betreuung des Leunawerkes erfolgen. Die Betriebsführung sollte die I.G. übernehmen, die Wifo sollte aufs engste mit der I.G. zusammenarbeiten. Das Verfahren besteht in der Vereinigung von Benzol und Methanol an einem Phosphorsäure-Katalysator unter einem Druck von ca. 35 Atm. bei 320-360°C. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch besteht nach Abtrennung des Reaktionswassers aus ca. 10 % Toluol, 3-4 % Xylol und 1,5 % höher methylierten Benzolen. Der Rest (ca. 85 %) ist Benzol. Aus diesem Gemisch wird durch fraktionierte Destillation Toluol gewonnen. Das Verfahren musste vom Laboratoriumsmaßstab sofort ins Grosse übertragen werden. Die Anlage kostete bisher etwa 15 Mill. RM. Der Bau begann

im März 1940. Im Juni 1941 wurde der erste Kontaktofen vorgeheizt. Am 18.7.41 fiel das erste Toluol an. Das Verfahren bereitete in der Folgezeit viele Schwierigkeiten. Die Hauptschwierigkeit verursachten Korrosionen durch Phosphorsäure, die an den Ventilen und den Wärmeaustauschern auftraten, die aber durch Einspritzen wässriger Natronlauge behoben werden konnten. Eine zweite beträchtliche Schwierigkeit liegt darin, dass anscheinend geringfügige Abweichungen in der Herstellung des Kontaktes dessen Haltbarkeit und Umsatzfähigkeit stark variieren, wodurch starke Schwankungen in der Produktionshöhe bedingt sind. An der Lösung dieses Problems wird noch gearbeitet. Der Verbrauch an Rohmaterialien für das Verfahren, besonders der Verbrauch an Methanol ist noch sehr unbefriedigend, was wesentlich mit der schlechten Kontaktqualität zusammenhängt. Die Produktion der Witol-Fabrik beträgt seit Juli 1941 bis heute

- ca. 10 400 t Toluol
- ca. 3 120 t Xylol
- ca. 1 760 t Schwerbenzol.

Zum Schluss wurden noch Angaben über die Höhe der Gefolgschaft und über deren Unterbringung und Verpflegung gemacht.

In der Diskussion wurde von Leuna zugesagt, dass beschleunigt an der Behebung der Kontaktschwierigkeiten gearbeitet werden wird.

3) Die Methanol-, Toluol- und Salpetersäurelage in Deutschland.

Dr. Karl Meyer.

Herr Dr. Meyer gibt anhand von Schaubildern einen Überblick über die Erzeugungsziffern der Pulver- und Sprengstoffindustrie seit Kriegsbeginn und den augenblicklichen Produktionsstand, wobei die Sprengstoffseite besonders betont wird. Als hauptsächlich eingesetzter Sprengstoff erscheint das Trinitrotoluol wegen seiner guten Explosivstoffeigenschaften, guten Verarbeitbarkeit und bisher ausreichender Rohstofflage. Hinzu kommen in untergeordneter Menge andere Sprengstoffe, ab 1942 in steigendem Masse Hexogen. Hexogen wird in erster Linie für hochleistungsfähige Spezialmunition und in Ermangelung genügender Trinitrotoluolmengen zum Aufpulvern von Ersatzsprengstoffen immer mehr herangezogen. Ammonsalpeter und Dinitrobenzol als Streckmittel helfen die von der Wehrmacht geforderten Sprengstoffmengen zu erreichen.

Die Produktionszahlen des Weltkrieges 1914/18 wurden stark überschritten. Die Erzeugungsziffern entsprechen der Planung. Das im Sommer 1942 aufgestellte Sofortprogramm sieht eine starke Erhöhung vor, welche über das im Weltkrieg nie erreichte Hindenburg-Programm stark hinausgeht.

Entsprechend den Erfordernissen der Front verlangt die Wehrmacht möglichst sofortige Steigerung der Tri-Erzeugung. Die zur Verarbeitung von 10 000 moto Toluol notwendige Tri-Kapazität ist grössenordnungsmässig vorhanden. Nach neuen Angaben sieht die Toluolsituation wie folgt aus:

aus	I. Quart. 1943	II. Quart. 1943	III. Quart. 1943	IV. Quart. 1943	I. Quart. 1944
Kokereien und Gasanstalten	5.500	5.500	5.700	5.800	5.800
Waldenburg Benzol/Methanol	1.500	2.000	2.500	2.800	3.000
Holten (Heptan)	-	-	-	200	1.200
Ludwigshafen (Dehydrierung)	-	-	-	-	800

./.

✓

Zusätzlich zu diesen Erzeugungszahlen können Waldenburg und Holten ohne besonders beachtenswerte Neu-Investitionen eine Steigerung erfahren, und zwar:

- Waldenburg durch Verbesserung des Kontaktes um ca. 800 moto auf insgesamt 3.800 moto
- und
- Holten durch Verarbeitung des im Betrieb Schwarzheide der Ruhr-Chemie anfallenden Heptans um ca. 800 moto auf insgesamt 2.000 moto.

Während der Vorschlag von Professor Martin, Ruhr-Chemie, das in Schwarzheide anfallende Heptan in Holten zu verarbeiten, schon zur Durchführung vorgesehen ist, kann der andere Vorschlag dieser Seite, Herausschneiden von 1.600 moto Toluol aus importiertem rumänischen Erdöl, der dringenden Forderung nach sofortiger ausreichender Toluolverversorgung nicht nachkommen. Es wird geprüft, wieweit Xylol und insbesondere Gemische von Toluol/Xylol für zivile und militärische Sprengstoffe eingesetzt werden können. Die Vorversuche lassen ein gutes Ergebnis erwarten.

Die Besprechung der HNO₃-Situation ergibt, dass nach einer überwundenen Mangellage im 3. Quartal 1942 jetzt und auch in nächster Zeit genügend Salpetersäure vorhanden sein wird. Eine starke Tri-Steigerung über die ursprünglich geplanten Grössen hinaus kann aber wieder eine Mangellage schaffen!

Die Besorgnisse wegen eines im Jahre 1943 sich ergebenden grossen Fehlbetrages an Methanol sind schon behoben, da durch Führerentscheid festgelegt wurde, dass auf Kosten anderer Fabrikationen die Sprengstoffherstellung immer genügend bedient wird. Es sind an und für sich sehr grosse Sprengstoffmengen vorhanden, welche sich ergaben, weil die Erzeugungszahlen nur in kurzen Zeiträumen vom jeweiligen Monatsverbrauch überholt wurden. Die Deckung ist aber auf die Dauer nicht ausreichend, weil diese Mengen auf sehr grosse Frontlinien verteilt sind und sich tatsächlich schon wiederholt in einzelnen Frontteilen Verknappungen ergeben haben. Die möglichst sofortige Steigerung der Sprengstoffherzeugung durch grössere Toluolproduktion ist daher die dringendste Forderung.

Diskussion:

Herr Dr. Herold bestätigt, dass die von Herrn Dr. Meyer genannten Toluolzahlen seitens Waldenburg verlässlich gefertigt werden und keine ernstlichen Kontaktschwierigkeiten mehr bestehen.

Herr Dr. P i e r erwähnt, dass schon mehrmals den verantwortlichen Stellen ausführlich dargelegt wurde, dass aus der Druckhydrierung mehrere tausend moto Toluol herausgenommen werden können. Hierbei braucht keine Qualitätsverminderung des

Treibstoffes, wohl aber eine mengenmässige Kürzung untergeordneter Grösse in Kauf genommen zu werden.

Trinitroäthylbenzol wurde seinerzeit als nicht den Anforderungen entsprechend vom Vaffenamt abgelehnt. Äthylbenzol könnte aber sofort in grösseren Mengen hergestellt werden, wenn Benzol freigegeben wird. Herr Dr. Meyer hat es übernommen, diese Frage sowie den Einsatz von Xylol und dessen Gemischen zu klären.

Da gewisse Aussicht besteht, dass bei dem neuen Verfahren von Dr. Knöffler, welches eine Verbindung des K- und E-Verfahrens darstellt, eine weitaus bessere Methanolausbeute gegenüber dem SH-Verfahren errächt wird, wurde vereinbart, dass im Interesse der Gesamtlage die Wasag jede Unterstützung der I.G. und der Dynamit A.G. erhalten wird.

4) Die Herstellung von Brikettiermittel aus Hydrierprodukten, insbesondere unter dem Gesichtspunkt einer Verbindung zwischen Hydrierung und Schwelung.

Dr. Bähr

Zusammenfassung

Es werden die Verfahren zur Herstellung von Brikettiermittel aus Hydrierrückständen, wie Abschamm oder Schleuderrückstand, und die Erzeugung derselben durch milde Hydrierung als der sogenannten "anhydrierten Kohle" = "Anko" beschrieben, wobei die Brikettiermittel als solche an fremde Betriebe (Arbeitsweise Scholven) abgegeben oder im eigenen Betriebe zur Herstellung von Schwelbriketts verwendet werden, aus denen durch Verschwelung neben dem Schwelteer und Schwelöl aus den Rückständen Schwelkoks für die Wassergaserzeugung (Arbeitsweise Blechhammer) gewonnen werden kann. Sonach kann die Rückstandsaufarbeitung einer Hydrierung mit einer Schwelung in sinnvoller Weise zur Erzeugung von Schwel-Formkoks vereinigt werden.

Die Herstellung von anhydrierter Kohle kann mit der hydrierenden Verarbeitung des Schwelteeres, insbesondere des nach Abtoppen des Mittelöles verbleibenden Dickteeres, in der Weise kombiniert werden, dass der Dickteer zum Anreiben der Kohle benutzt und der entstehende Kohlebrei auf Mittelöl und anhydrierte Kohle für Brikettierzwecke hydriert wird, so dass hierbei eine zweifache Kombination zwischen Hydrierung und Schwelung mit besonders gutem Wirkungsgrad erzielt wird.

Bei der Verwendung dieser Hydrierungsprodukte, insbesondere der anhydrierten Kohle als Brikettiermittel, kann aus nichtbackender Kohle über die Brikettierung und Verschwelung ein Qualitätskoks mit ähnlichen Eigenschaften wie der Hochtemperaturkoks erzeugt werden, der für Pintsch-Generatoren zur Erzeugung von Wassergas oder auch für Hochofenzwecke brauchbar sein dürfte.

Die Möglichkeit der Herstellung von Brikettiermittel aus Hydrier-rückständen sowie die Erzeugung von anhydrierter Kohle sind in Grossversuchen erwiesen; Scholven liefert seit April ds. Jhs. in technischem Maßstabe getoppten Abschamm als Brikettiermittel, mit welchem im laufenden Betriebe Briketts hergestellt werden.

Die Erzeugung der Schwelbriketts und deren Verschwelung wurde ebenfalls in sämtlichen bekannten Schwelofensystemen bilanz-mässig in technischem Maßstabe durchgeführt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden im Vergleich mit den vom Reichsamt für Wirtschaftsausbau erhaltenen, mit Nusskohle durch-

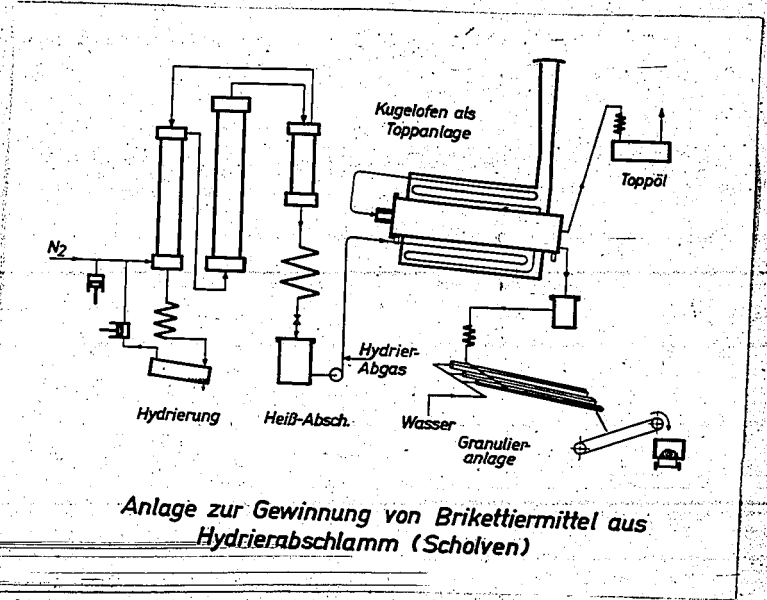
177

geführten Bilanzversuchen Wirtschaftlichkeitsberechnungen auf LSÖ-Grundlage aufgestellt, wonach bei den entsprechenden Syndikatskohlepreisen für Nusskohle (15,65 RM + 1.-- RM Fracht) und Brikettierkohle (11,37 RM + 1.-- RM Fracht) der mit anhydrierter Kohle oder Hydrierrückständen erzeugte Formkoks mit 16,72 RM / t am billigsten ist, Nusskoks mit 17,59 RM / t bzw. 20,09 RM / t preislich in der Mitte liegt, während der Formkoks unter Verwendung von Sulfitablauge als Brikettiermittel mit 23,11 RM / t am teuersten zu stehen kommt.

Von den Schwelöfen zeigen die Spülgasöfen mit 22.-- RM / tato Kohledurchsatz die niedrigsten Anlagekosten, während die übrigen Schwelöfen um 10.-- bis 18.-- RM / tato Kohledurchsatz höhere Anlagekosten zeigen. Bei der hydriermässigen Weiterverarbeitung des Schwelteeres ist demnach den Spülgasöfen wegen ihrer niedrigen Anlagekosten, ihrer grossen Durchsatzleistungen und der leichten Hydrierbarkeit des hierin gewonnenen Teeres der Vorzug zu geben.

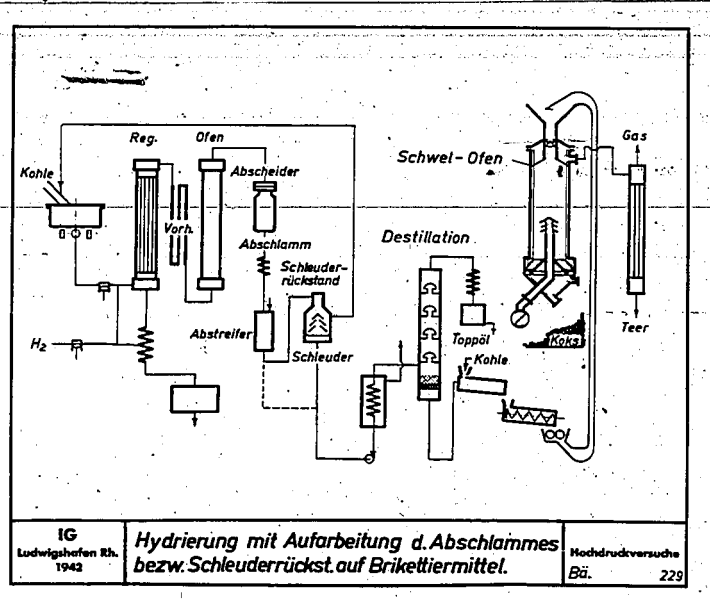
Die Erzeugung von Qualitätskoks über das kombinierte Hydrier-Schel-Verfahren hat bei der nachgewiesenen guten Wirtschaftlichkeit auch vom allgemein-wirtschaftlichen Standpunkt aus grösste Bedeutung, da auf diesem Wege die nichtbackenden Kohlen - insbesondere in Oberschlesien und Lothringen - auf Generator- und Hochofenkoks verarbeitet werden können, wodurch mit den geringen Vorräten an Koks-kohle sparsamer gewirtschaftet werden kann. Für die Hydrierung selbst dürfte durch die Verarbeitungsmöglichkeit der Rückstände mit hohen Asphaltgehalten eine breitere Kohlenbasis geschaffen werden.

Der bei der Hydrierung von Kohle anfallende Schlamm wird in der Weise aufgearbeitet, dass derselbe nach Verdünnen mit Schweröl geschleudert und der Schleuderrückstand in Schnecken- oder Kugelöfen abgeschwelt wird. Hierbei darf ein gewisser Asphaltgehalt nicht überschritten werden, worauf die Bedingungen in der Hydrierung, die Auswahl der Kohle und des Kontaktes eingestellt werden müssen. Bei Vergrösserung der Durchsätze oder Abänderung sonstiger Hydrierbedingungen entstehen asphaltreichere Rückstände, die durch Toppen bis zu einem Erweichungspunkt von etwa 70 bis 90°C gute Brikettiermittel für die Herstellung von Industrie- oder Schwelbriketts ergeben. Nach diesem Verfahren verarbeitet Scholven einen Teil seines Hydrierabschlammes und gibt zur Zeit etwa 2 500 moto dieser Brikettiermittel an fremde Betriebe ab, wobei eine entsprechende Menge Pech freigemacht wird, das auf Grund seines niedrigen Aschegehaltes auf Elektrodenkoks verarbeitet wird. Die Einzelheiten der Arbeitsweise sind aus der folgenden Abbildung zu erkennen.



Bei der Abgabe des Brikettiermittels an fremde Betriebe geht ein Teil des gewinnbaren Öles verloren, so dass zur Einhaltung der Ölleistung eine Erhöhung des Durchsatzes (um 5 bis 7 %) vorgenommen werden muss.

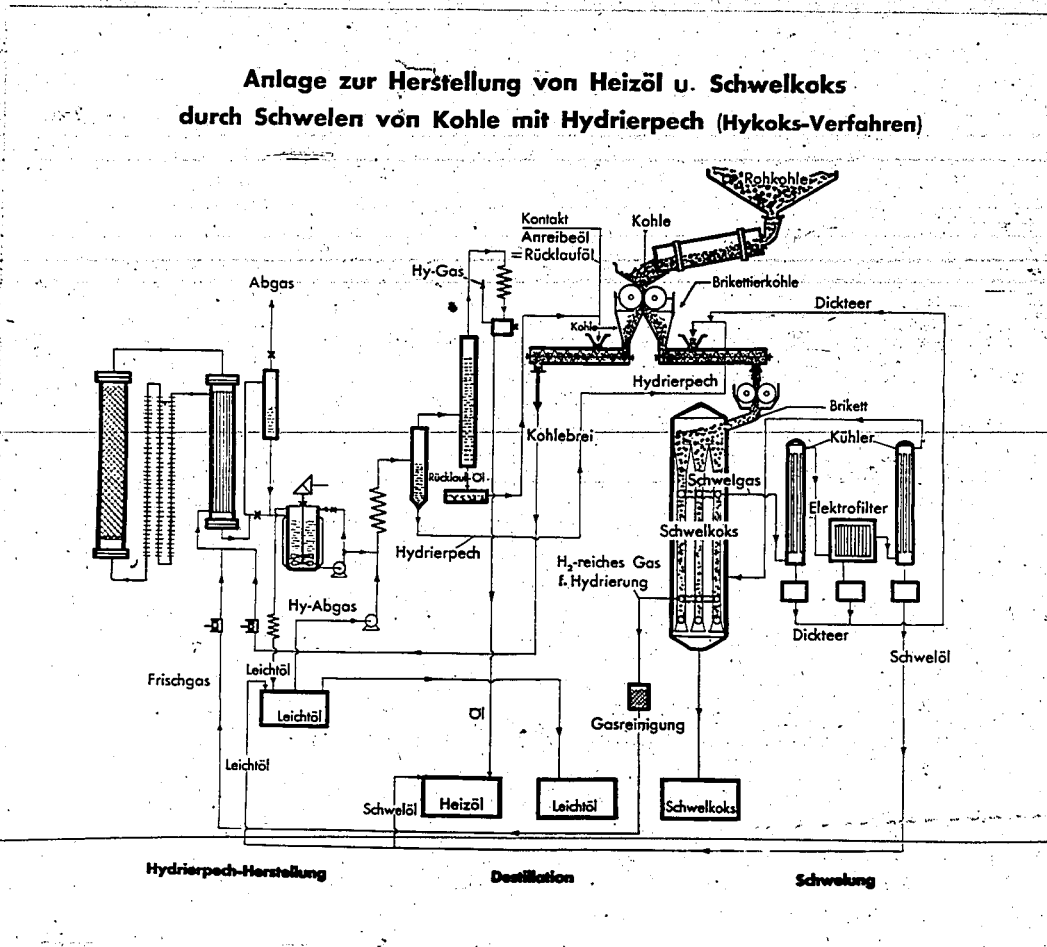
Sofern der getoppte Abschlamm oder Schleuderrückstand für die Herstellung von Schwelbriketts benutzt wird, die im eigenen Betriebe verschwelt werden, entsteht kein Ölverlust, so dass diese Arbeitsweise als vollwertiges Rückstandsauarbeitungsverfahren angesehen werden kann. Dieses Verfahren soll in der Hydrierung Blechhammer nach der in der nachfolgenden Abbildung gekennzeichneten Weise durchgeführt werden.



Die Kokserzeugung aus Schwelbriketts hat für die Herstellung von Qualitätskoks für die Wassergaserzeugung und für Hochofenzwecke grösste Bedeutung, doch werden nur gute Ergebnisse bei der Verwendung von bituminösen Bindemitteln, wie Pech, Schwelpech, Hydrierpech oder dergleichen erzielt, die aber für diesen Zweck nicht zur Verfügung stehen. Es wurde nun gefunden, dass man durch milde Hydrierung von Braun- oder Steinkohle ein pechartiges Produkt erhält, das gute Brikettiereigenschaften zeigt. Dies kann in der Weise hergestellt werden, dass

- 1.) die Kohle mit Mittelöl angepastet und der milden Hydrierung unterworfen wird, d.h. mit grossen Durchsätzen oder niedrigen Temperaturen hydriert wird. Das Öl wird aus dem Hydrierprodukt abdestilliert und kehrt in den Kreislauf zurück, während der Rückstand die anhydrierte Kohle - Anko, das Brikettiermittel darstellt,
- 2.) kann die Kohle auch mit dem Schwelteer angepastet werden und in gleicher Weise der Hydrierung unterworfen werden, wobei der Teer zu Mittelöl und Heizöl aufgespalten wird und die anhydrierte Kohle das Brikettiermittel darstellt.

Letztere Arbeitsweise ist besonders günstig, weil die Verarbeitung des Schwelteeres und die Herstellung des Brikettiermittels im gleichen Prozess durchgeführt werden kann. Die Einzelheiten dieser Arbeitsweise gehen aus der nachstehenden Abbildung hervor.



Die Zusammensetzung der aus getopptem Abschläm, Schleuderrückstand und anhydrierter Kohle hergestellten Brikettiermittel geht aus der folgenden Zahlentafel hervor; zum Vergleich wurde die Zusammensetzung eines Brikettierpeches gegenübergestellt.

Brikettiermittel:		Getoppter		Anke hergestellt mit		Kokereipech
		Abschläm (Schalen)	Schleuderrückstand (Mochhammer)	Umlauf	Schmelze	
Festes	%	29,8	54,7	21,8	24,3	23,0
Extrakt (Benzollösliches)	%	70,2	45,3	78,2	75,7	77,0
Asche im Festen	%	28,5	52,2	21,6	37,8	0,8
S-Asphalt im Extrakt	%	35,1	21,5	25,7	40,2	40,0
Erweichungspunkt	°C	80	85	74	83	70
Verbrauch bei Brikettfestigkeit von 75 kg/cm ² (Bindekraftzahl 15)	%	7-8	14	7-8	8	6,5
Teer nach Fischer	%	30,5	25,8	34,0	40,5	42,0
Koks nach Fischer	%	60,5	65,2	59,8	53,4	55,5

IG
Ludwigshafen Rh.
1943

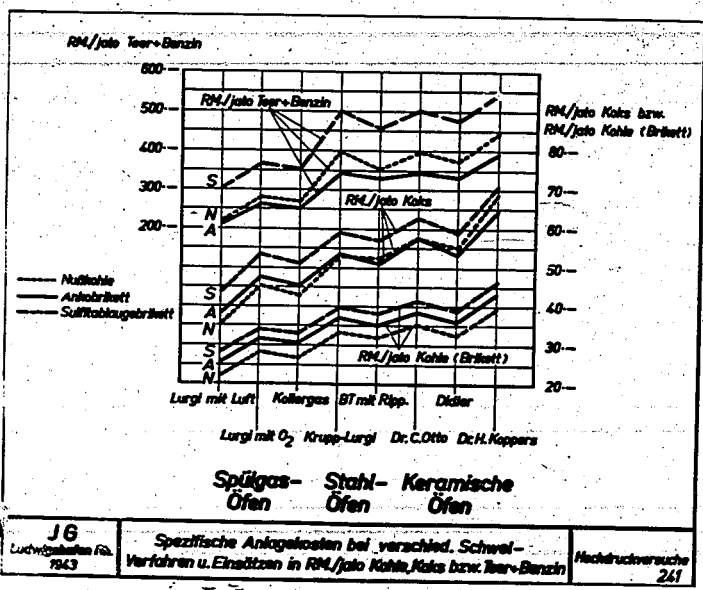
Eigenschaften verschiedener Brikettiermittel.

Hochdruckversuche
245

Eine eingehende Untersuchung der für dieses Verfahren geeigneten Kohlen ergab, dass alle nichtbackenden, teerhaltigen Kohlen, wie Gasflammkohle und Flammkohle mit Backzahlen zwischen 5 und 15 (O.S.-Methode) für die Herstellung von festem Schwelkoks geeignet sind, wofür als Brikettiermittel mit einem Erweichungspunkt von etwa 70 bis 80°C bei getopptem Abschläm und anhydrierter Kohle eine Menge von 7 bis 8 % und bei getopptem Schleuderrückstand eine Menge von 10 bis 14 % notwendig ist. Bei Kohlen mit einer Backzahl unter 5 (O.S.-Methode) müssen die Zusätze entsprechend gesteigert werden. Es empfiehlt sich, den nicht backenden Kohlen einen Zusatz von Magerungsmitteln, wie z.B. 10 % Kokslein und einen Zusatz von Backkohle in etwa der gleichen Größenordnung zuzugeben. Die Trommelhärte der hierbei erhaltenen Schwelkoks beträgt 70 bis 80 %; er ist sowohl in Bezug auf die Trommelhärte als auch in den sonstigen Eigenschaften als Hochofenkoks brauchbar. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen beim Schwelkoks für Generatoren und Hochöfen soll nach Möglichkeit 3 % nicht überschreiten. Durch eine Nachentgasung des Schwelkokes im unteren Teil der Schwelöfen auf etwa 850°C ist dies leicht zu erreichen.

Die Verschmelzung der mit den Hydrierprodukten hergestellten Schwelbrikette kann in allen Schwelöfen, insbesondere auch im Spülgasofen durchgeführt werden, der besondere Vorteile bei der Gross-

erzeugung von Schwelkoks bieten dürfte. Es wurden in den verschiedenen Schwelöfen Bilanzversuche mit Mengen von 20 bis 100 t durchgeführt, und auf Grund dieser Bilanzversuche wurden die Koks-Gestehpreise auf LSÖ-Grundlage errechnet. Hierbei ergibt sich, dass die spezifischen Anlagekosten pro jato Einsatzprodukt bei der Nusskohle mit 22,1 RM am billigsten und mit 28,5 RM bei Sulfitablaugebriketts am höchsten liegen. Die Kokserzeugungspreise bei einem gleichen Kohle-Einsatzpreis von 14,25 RM + 1.--RM Fracht liegen beim Lurgi-Spülgasofen bei 17,59 RM / t für Nusskohle, 21,18 RM / t für Anko-Briketts und 27,75 RM / t für Sulfitablaugebriketts. Für die Brikettierung können aber feinere Kohlen-sortimente, und zwar Feinkohle bis Nuss IV benutzt werden, die mit dem Syndikatskohlepreis von 11,37 RM + 1.-- RM Fracht eingesetzt, einen Kokspreis von 16,72 RM / t bei Anko-Briketts und 23,11 RM / t bei Sulfitablaugebriketts ergeben. In der beiliegenden Kurventafel und Zahlentafel sind die spezifischen Anlagekosten und die Koks-Herstellungskosten wiedergegeben.



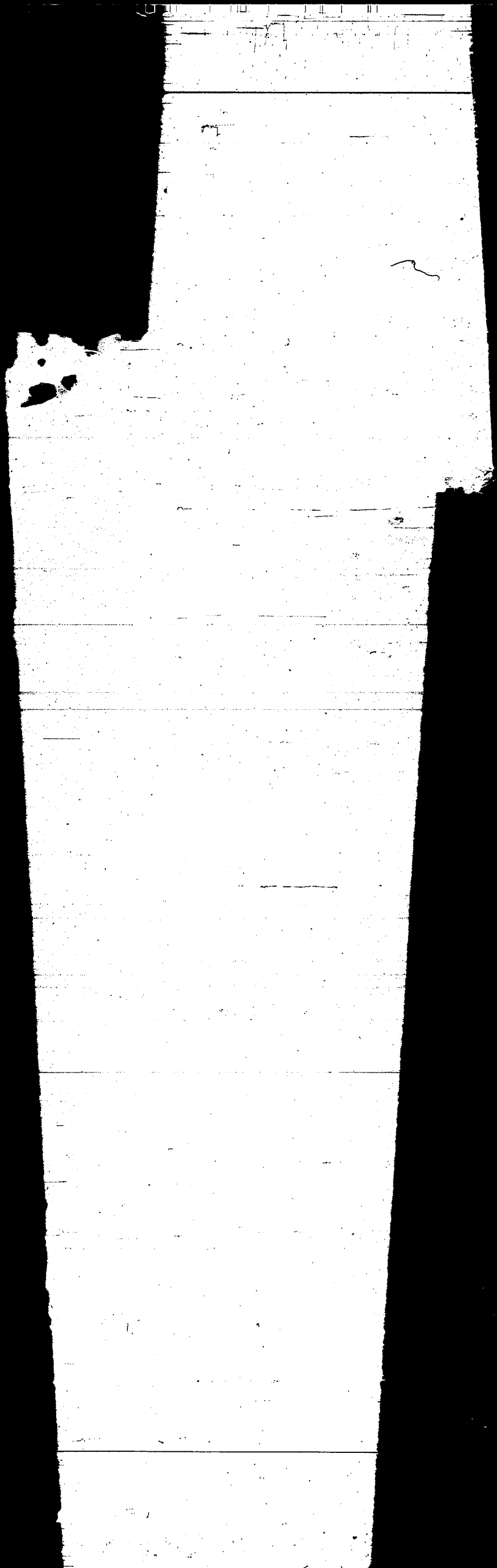
	Spülgas-Verfahren			Stahl-Ofen		Keramische Ofen		
	Lurgi-Ofen	Kolbergas-Ofen	BT-Ofen mit Rippen	C. Otto & Co.	Diölar	Koppers		
	mit Luft-Zusatz RM.	mit O ₂ -Zusatz RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.	RM.
Kokspreis bei gleichem Kohlepreis (14,25 + 1.-- Fracht)								
bei Nusskohle	17,59	17,28	19,20	22,83	19,71	19,97	20,16	22,14
bei Anko-Briketts	21,18	20,81	21,73	24,27	23,02	21,75	20,57	21,88
bei Sulfitablauge-Briketts	27,75	27,46	28,98	31,98	29,85	29,68	28,33	29,80
Kokspreis bei Nusskohlepreis (15,65 + 1.-- Fracht)								
bei Nusskohle	20,09	19,78	21,70	25,33	21,28	22,62	22,80	24,85
Kokspreis bei Brikettierkohlepreis (11,37 + 1.-- Fracht)								
bei Anko-Briketts	16,72	16,25	17,17	19,78	18,53	17,07	16,00	17,24
bei Sulfitablauge-Briketts	23,11	22,71	24,23	27,31	24,38	24,82	23,57	24,98
Teilsätze für Änderung des Kohlepreises um 1.-- RM.								
bei Nusskohle-Koks	1,79	1,79	1,79	1,78	1,84	1,89	1,89	1,92
bei Anko-Brikett-Koks	1,55	1,58	1,58	1,56	1,56	1,62	1,59	1,61
bei Sulfitablauge-Brikett-Koks	1,61	1,65	1,65	1,62	1,62	1,69	1,65	1,67
Teilsätze für Änderung des Heizölpreises um 10.-- RM.								
bei Nusskohle-Koks	0,86	0,86	0,73	0,88	1,07	1,06	1,11	1,10
bei Anko-Brikett-Koks	0,95	0,95	0,80	1,08	1,08	1,13	1,08	1,11
bei Sulfitablauge-Brikett-Koks	0,79	0,79	0,65	0,77	0,91	0,82	0,93	0,92
Teilsätze bei Änderung des Anko-Preises um 10.-- RM.								
bei Anko-Brikett-Koks	1,08	1,08	1,06	1,05	1,05	1,09	1,06	1,08
IG Ludwigshafen Rh. 1943	Kokserzeugungskosten bezogen auf 1 to Kohle- bzw. Brikett-Einsatz (trocken) nach L. S. U.						Hochdruckversuche 250	

Diese Kokserzeugungskosten werden bei Preisen für Heizöl von RM 120.-- pro t und für Pech von RM 45.--/t erzielt. Als wichtigstes Ergebnis kann festgestellt werden, dass nach diesem Verfahren aus nicht backender Kohle ein qualitativ sehr guter Koks zu einem günstigen Preise hergestellt werden kann, der voraussichtlich für die Wassergasherstellung und für Hochofenzwecke Verwendung finden kann. Sonach dürfte dieses Verfahren für die Verarbeitung der in Lothringen und Oberschlesien vorkommenden nicht backenden aber teerreichen Gas-Flamm- und Flammkohlen in Frage kommen, das, wie

aus der nachfolgenden Zusammenstellung über Förderung, Vorrat und Beschaffenheit der Kohlen hervorgeht, für die neuen Gebiete im Westen und Osten grösste Bedeutung hat.

Vorräte und Förderung von Steinkohlen in Großdeutschland (Jahr 1938)

	Vorrat in Millionen t		Gesamt- Förderung		Bewährte Förderung		Kohlen- förderung in Millionen t	Kohlen- erzeugung in Millionen t	Art der Kohlen			Förderung Vorrat - 1200 m Vorrat - 2000 m
	-1200 m -2000 m	-1000 m -1500 m	Zahl	Mächtigkeit in m	Zahl	Mächtigkeit in m			Mager- kohle %	Fett- kohle %	Ges- amtkohle %	
Reichgebiet	34-40		122	79	57	33,6	127,3	33,6	13	66	21	
Aachener Revier	8		40	32	14	1,4	7,7	1,4	22	49	29	
Ober-schlesien West	60	165	477	273	124	1,4	25,9	1,4	13	41	46	
Oberrhein						0,2	36,2	0,2	0,5	28	45	51,7
Karvin-Ostpreuss. Revier	9	12,8	179	107	20	3,2	12,9	3,2	20	60	20	
Saargebiet	3,4		120	70		3,1	14,4	3,1			100	
Lothringen	52	7,9				3,5					100	
Niederschlesien	0,7	3	20	12,7	20	1,4	5,8	1,4				
Sachsen	0,2		11			0,3	3,4	0,3				
Südwestpreuss. & Provinzial- ohne Karvin-Ostpreuss.	0,17	0,38				0,1	3,7	0,1				
Uebrig. Bezirke						1,6	2,0	1,6				
Gesamt						46,3	242,8	46,3				



Synol and KW-synthesis

Bay 3043 - 3

Target 30/4.02

6

00000408

Antennotiz

Über die Herstellung am 5.12.1941 in Oppau, betreffend Synalkontakte

Anwesend, die Herren	Dr. Scheuermann	}	Oppau
	Dr. Kerthmeyer		
	Dr. Kutschmar		
	Dr. Menzel)	Leuna

Es wird das Ergebnis der Untersuchungen des von Oppau gelieferten Kontaktes 1249 mitgeteilt wie es in der Notiz von Dr. Peinze niedergelegt ist (Erscheint in Kürze).

Dr. Scheuermann bittet um Zusendung der Ergebnisse. Er berichtet über die Herstellung des Kontaktes 1249.

Dieser wird zu 80 kg (berechnet auf Trockenkontakt=160 l) in einem Fällgefäß von 2,5 m Brutteraum unter Rühren hergestellt. Es wird kalt gefällt, auf 100° erwärmt und 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Der Kontakt setzt sich im Licht ab. Er wird dreimal mit dem dreifachen Volumen Wasser auf abgesetzten Kontakt verrührt. Eine weitere Auswaschung findet danach nicht mehr statt. Nach dem Abwässern wird der Kontakt auf einer Filterwalze mit Wasser getrennt. Es ergeben sich hierbei kurze harte Würcchen, die in einer 60 cm dicken Schicht im Vakuum bei 80° getrocknet werden. Der fertige Kontakt ist ebenfalls sehr fest und enthält 2,1-3,0 % K. Er besteht in Übrigen aus Fe, Cu, Mg und K auf Nickelgut niedergeschlagen. Die Reduktion soll in 300° mit 1000 mit Wasserstoff durchgeführt werden. 300° sind schon an der Hand.

Über die Reduktion des Kontaktes gibt Dr. Scheuermann an, daß diese Methode (O.D. 12 227 und 12 228) für reine Eisenkontakte ohne Kupferzusatz nicht anwendbar ist.

Es wurde vereinbart, daß Herr Dr. Scheuermann 10 l Kontakt 1249 mit der genauen Reduktionsschritt nach Leuna schickt, damit wir Versuche an dem 3-1-Ofen durchführen können.

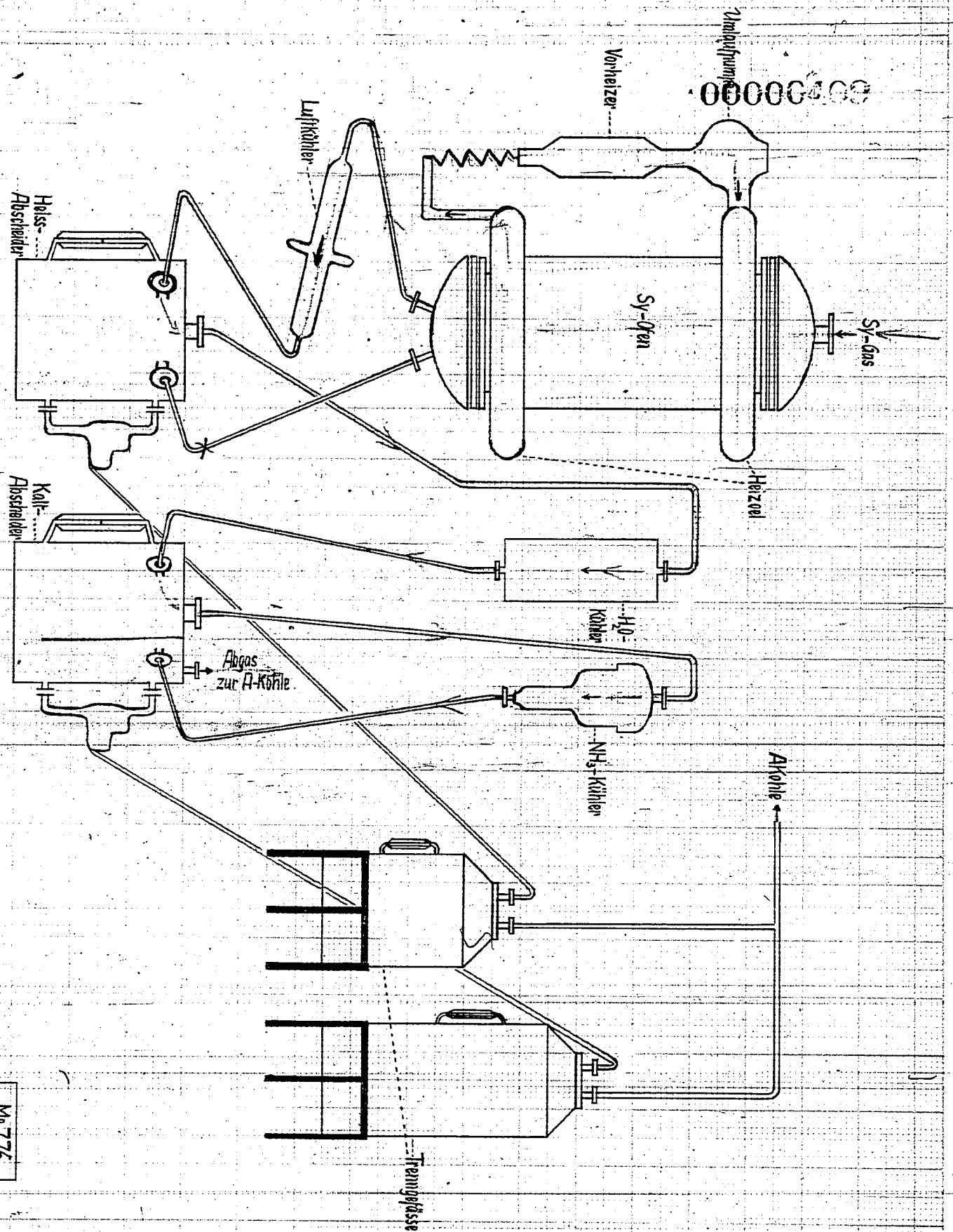
Reduktion von Schwefelkontakten

An dem Versuch Anoden-Kontakt (Kontakt Aluminium-Eisen) wurde festgestellt, daß die Reduktion bei 300° mit einer 400 Wasserstoffbelastung in 30 Std. die besten Ergebnisse ergab wie bei 1 : 1000.

Reduktion von Kontakten

Über die Reduktion der Kontakte berichten wir teilen unsere diesbezüglichen Erfahrungen mit, besonders daß wir die Versuche mit Schwefelkontakten nicht zufriedenstellend, was auch noch unbefriedigenden Effekt bei der Reduktion von Schwefelkontakten. Schwierigkeiten bereitet sich bei der Reduktion von Kontakten. Herr Dr. Peinze teilt mit, daß wir die Reduktion von Kontakten bei 300° mit einer 400 Wasserstoffbelastung in 30 Std. die besten Ergebnisse ergab wie bei 1 : 1000. Es wird vereinbart, daß die Reduktion von Kontakten bei 300° mit einer 400 Wasserstoffbelastung in 30 Std. die besten Ergebnisse ergab wie bei 1 : 1000.

Dr. Menzel



Me 776
 16.12.41. gsm

Synol-Anlage Me 458

16.12.41.

17.12.1941.
00000411

Auszug aus dem Bericht vom 31. Jan. 1941, Lu, Hauptlaboratorium
betr.: Über die Herstellung von Waschrohstoffen und Textilhilfsmitteln
aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Anlagerung von
CO und Alkoholen bezw. Wasser.

Referat der Herren Dr. Kröper, Dr. Bretschneider, Dr. Pistor, Dr.
Schlenk, Hauptlabor Lu.

Seite 6.

Eine C19-Säure nach dem geschilderten Verfahren aus technischen Okta-
decylen synthetisiert, zeigte im Vergleich mit Natriumstearat etwa
das gleiche Weisswaschvermögen, ist aber in der Löslichkeit, der weich-
machenden Wirkung und im Schaumvermögen wesentlich überlegen.

Die Seifen aus Fettsäuren vom Molekulargewicht 208-270, die nach dem
geschilderten Verfahren aus Michael-Olefinen oder Olefinen der Ruhrche-
mie A.G. gewonnen waren, wurden als Natronseifen in 10 %iger Lösung
mit den Natronseifen von Stearinsäure, Ölsäure, Laurinsäure und Paraf-
finoxydationsfettsäuren verglichen. Die zeigten sich in der Löslichkeit
wesentlich überlegen. Im Weisswaschvermögen sind sie den Vergleichspro-
dukten mit Ausnahme von Na-Laurat etwas unterlegen, aber ~~xxxxx~~ deut-
lich besser als letzteres. Nur die Fettsäure vom Molekulargewicht 208 ist
schlechter als Na-Laurinat. Das Waschvermögen auf olivenölgeschmelzter
Wollstückware liegt etwa in der Größenordnung von Na-Oleat. Das Schaum-
vermögen ist ähnlich dem von Na-Oleat und Na-Laurinat mit Ausnahme der
Fettsäure von Mol 208, welche schlechter ist. Die Schaumbeständigkeit
der Na-Seifen aus Michael-Olefinen ist besser als diejenige aus Olefinen
der Ruhrchemie. Daraus und aus dem sonstigen Verhalten der Fettsäure
aus Michaelolefinen (schwerlösliches Na-Salz, höherer Fp. der Fettsäure)
kann man vermuten, dass bei den Michaelolefinen die Doppelbindung
näher dem Ende der C-Kette sitzt.

Für Akte Michael.

Bag Target
3043 -30/4.02

00000412

Versuchslaboratorium

A.E. 127/41 b

Leuna Werke, den 19. 12. 41
21.

Artematis

Ausprüfung des Luftschmidt-(Linkh)-Kontaktes 1374

Der Luftschmidt-(Linkh)-Kontakt wurde bei uns in den kleinen Öfen einmal bei 19 atü (12% CO₂ und Belastung 1 : 600) und ein anderes Mal drucklos (Belastung 1 : 100) gefahren. Die Reduktion erfolgte wie üblich mit Netzwasserstoff bei 600° und einer H₂-Belastung von 1:3000 2 Tage lang.

Beim drucklosen Versuch konnte bis 300° ein konstanter CO₂-Spiegel nicht erreicht werden. Das Kontaktrohr setzte sich langsam zu. Beim Ansetz wurde festgestellt, daß die obere Kontaktschicht verrostet war. Es waren nur Spuren Öl und Wasser angefallen. Beim Druckversuch wurde T₁₂ bei 320° erreicht. Es mußte aber dauernd langsam nachgefahren werden. Nach 20-tägigen Fahren lag die Temperatur bei 246°. Da dieser Versuch nur im kleinen Ofen in Me 776 ausgeführt wurde und deshalb keine Gesamtgasanalyse vorlag, kann nur die spezifische Ausbeute angegeben werden. Sie ergibt 41 g Produkt und 30,3 g Wasser. Im Wasser wurden 1,5% org. Bestandteile gefunden. Bei der Versuchsabwertung wurde folgendes Ergebnis erhalten:

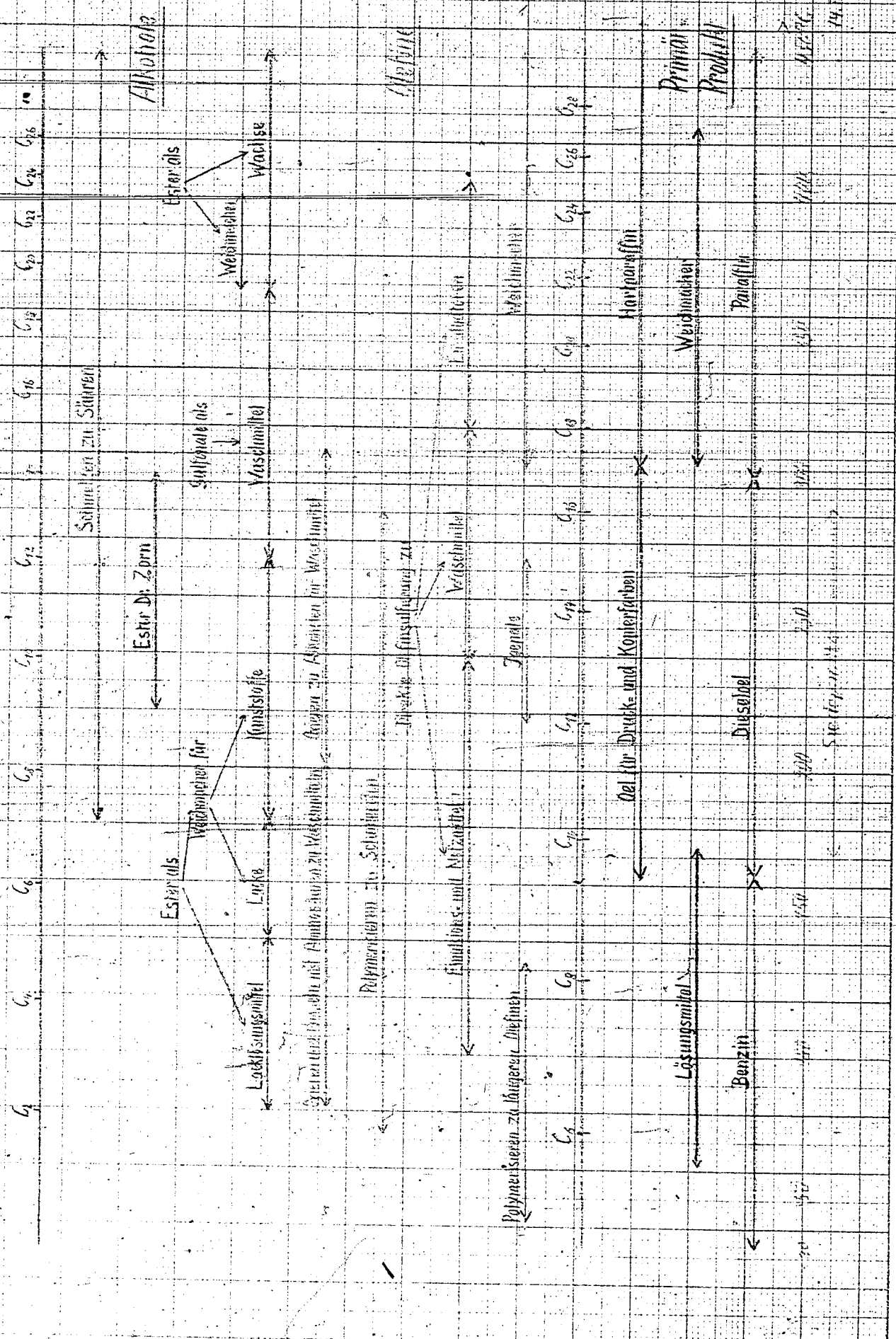
Fraktion	Gesamtfraktion	Gew.% Olefin	Gew.% Alkohol	M-Gewicht des Alkohols (angenommen)
Gesamt	2,0			
200	30,0	61,4	14,1	89
200-230	5,0	80,0	15,4	145
230-350	18,5	56,2	19,1	205
350-380	0,0	66,0	27,7	291
> 380	16,5			

T₁₂ = Temperatur, bei derx % CO₂ im Restgas erhalten wurden.

T. v. Dr. ...

Verwendungsgebiete der Synthesubstanzen bezogen auf Siedepunkt und C-Zahl

000000413



Aktennotiz

Myndung

Ergänzung der Synol-Anlage Me 458 zur Gewinnung
von 100 kg Alkohol/Tag. 1. Teil.

Es werden eingesetzt: 750 kg Synol-Rohprodukt/Tag mit 33 % Alkohol.
Das Produkt soll in folgende Fraktionen aufgeteilt werden:

	160°	40 %	} 40 % entsprechend 500 kg Produkt mit 33 % entsprechend 100 kg Alkohol.
160 -	220°	14 %	
220 -	270°	11 %	
270 -	320°	9 %	
320 -	370°	6 %	
370 -	420°	5 %	
	> 420°	15 %	

Die 100 kg Alkohol werden aus den Fraktionen 160 - 370° gewonnen. Die Fraktion 370 - 420° soll zusätzlich versuchsweise eingesetzt werden.

Eigenschaften der Produkte, die bei der Konstruktion, Beheizung usw. berücksichtigt werden müssen.

< 160°	benzinartige Flüssigkeit
160 - 320°	Öle
270 - 320°	stóckt bei 15°
320 - 370°	} werden zur Verflüssigung auf (50)° gehalten (70)°
370 - 420°	
Rückst. 370°	paraffinartige Substanz Tropfpunkt (80 - 95)° (90 - 110)°
" 420°	

Die Aufarbeitung gestaltet sich folgendermaßen:

In einer vorhandenen Kolonne (30 m³-Blase) wird die Fraktion < 160° abdestilliert. Darauf werden im Vakuum ohne Rücklauf die Anteile bis zu einer Übergangstemperatur von 370° (umgerechnet) abgelesen. Der Sumpf wird in einer bereits konstruierten Apparatur mit Wasserdampf behandelt. Dabei wird u.a. die Fraktion 370 - 420° abgelesen. Die Fraktionen < 160° und 160 - 370° gehen in bereits vorhandene Behälter. Der Sumpf kann wegen seines hohen Tropfpunktes wie Schmelze gelagert werden.

Die Fraktion 160 - 370° geht zur Entesterung in eine Rührapparatur (vorhanden Michael App. Hof Me 225), wo sie bei 115° mit wässriger Lauge behandelt wird und von dort in einen vorhandenen Tank. Das nunmehr von organischen Säuren befreite Produkt wird in einer neu aufzustellenden Kolonne (von Herrn Dr. Mauthner berechnet) in die oben angeführten 4 Fraktionen zerlegt. Für diese und die Fraktion 370 - 420° sind 5 Behälter (1 = 2 m³; 3 = 1 m³; 1 = 2 m³) aufzustellen. Die Destillate gehen zur Borsäureapparatur.

Konstruktionsbüro 2
Versuchslabor. S. x. *mmml*

Symol 73

Aktennotiz

Ergänzung der Symol-Anlage Me 450 zur Gewinnung
von 100 kg Alkohol/Tag. 12. 3. 42

W

A. Die halbttechnische Anlage zur Isolierung von Symolalkoholen aus Symol-
primärproduktfraktionen in der sicher betriebenen Anlage in Me 225
(Unterlagen zur Konstruktion einer größeren Anlage in Me 458:
Tagesproduktion von 100 kg Symolalkoholen.)

Die Bestandteile der Borsäureveresterungsanlage in Me 225:

1a) Die Borsäureveresterungsblase

Nutzraum: 160 Liter Material: Kesselblech M1

Beheizung: Die Blase ist durch einen abnehmbaren elektrischen
Heizkorb, der zwei Heizkreise für Seiten- und Bodenbe-
heizung besitzt, beheizbar.

Rührung: Die Blase ist mit einem Rührwerk (Blattrührer, ca. 100
U/min/Min.) ausgestattet.

1b) Die Kolonnensäule. Auf der Veresterungsblase sitzt eine 3 m hohe
Kolonnensäule von lichten Durchmesser: 200 mm. Vom Ko-
lonnenkopf aus treten während der Veresterung die Benzol-
Wasserdämpfe in einen Dephlegmator, von wo aus der
Kondensat über einen Trennscheider (Ausbildung zweier
Schichten: Wasser unten, Benzol oben) nach Abtrennung
des Wassers in die Kolonne über einen Syphon zurück-
fließt.

1c) Die Kolonnenvorlage. Nach der Veresterung - erkennbar an der Be-
endigung des Wasseranfalles - wird zunächst der Dampf-
unter Normaldruck in eine Vorlage von 100 ml Fassungsvermögen
schließend, bei 2-3 mm Hg das Neutralöl abgetrieben.

2.) Das Verseifungsgefäß. In dem die Verseifung der Borsäureester. Die
als Schluff in der Verseifungsblase zurückbleiben, durch
intensive Ferrührung mit einem etwa 2 Liter fassigen
Borsäurelösung bei 50° vorgenommen wird. Dieses Gefäß
steht durch eine Eisenrohrleitung, die aus der tiefsten
Stelle der Veresterungsblase austritt und durch den
Deckel des Verseifungsgefäßes in dieses eintritt, in
Verbindung. (Nichter leitend durchgeföhrt).

Nutzraum: 200 Liter

Beheizung: Nicht beheizbar

Gestalt und sonstige Ausstattung: Zylinder, an unterer Ende durch
Nippel verschraubt. Die Rührung erfolgt durch einen Blattrührer
(100 U/min/Min.)

Material: Eisen

00000416

3.) Ein Kristallisationsgefäß mit eingebautem Filter. Nach der Verseifung wird zunächst eine ca. 16-17 Liter heiße Borsäurelösung aus dem Verseifungsgefäß über ein Schenkglas bis zum Erscheinen der Trennschicht zwischen Wasser und dem Rohalkohol in das Kristallisationsgefäß mit in halber Höhe eingebautem Filter (Leinen auf Drahtnetzunterlage) abgesogen. Die Lösung wird dort, durch Stickstoffgedruck von unten, über dem Filter gehalten und auf 5°C herabgekühlt; dabei erfolgt die kristallinische Ausscheidung der Borsäure, von der die Mutterlauge in dem Raum unter dem Filter abgesaugt wird.

Mutterraum über dem Filter: ca. 30 l
unter " " " " " 30 l

Material: Eisen, homogen verbleit und zwar nur im Raum über dem Filter.

Der Raum unter dem Filter besitzt eine Stickstoffzuführung und einen Anschlußgutzen zu einem Strahlsauger (Wiegand-Strahler).

4.) Ein Strahlgefäß unterhalb des Verseifungsgefäßes, in das die mit Wasser nachgewaschenen Rohalkohole (Wachwäusche erfolgt gleichfalls im Verseifungsgefäß) über das unter erwähnte Schenkglas abgesogen werden.

Material: Eisen

5.) Ein "Wiegand-Strahler".

Leistung: ca. 75 cm bei 7 m² q.

Der Strahler steht einerseits mit der Abtreibkolonne, andererseits mit dem Kristallisationsgefäß unterhalb des Filters, unerschütterlich in Verbindung.

Tabulennaterial bezüglich der Einsätze und Anfälle für die Borsäure-Veresterungsapparatur in Me 225.

Einsetzung für die Veresterungsblase

Einsetzung	maximal:	Benzol:	Temperatur:
150-2000	71 kg	70	5
200-2500	71 "	"	5
250-3000	73 "	"	5
300-3500	74 "	"	5
350-4000	80 "	"	2

Einsetzung der Einsatzfraktionen

Einsetzung	bei Zimmertemp. flüssig	Tropfpunkt
150-2000	"	< 25°C
200-2500	"	"
250-3000	"	"
300-3500	"	"
350-4000	"	30-40°C
	"	40-60 "

00000417

Anfälligkeit und Temperaturverhältnisse während der Veresterung und bei der Abtreibung der Neutralöle

Während der Veresterung wird die Temperatur der Blase knapp über 50°C gehalten und zwar bei allen Fraktionseinsätzen. Nach der drucklosen Abtreibung des Benzols wird die Kolonne langsam auf Vakuum gestellt und die Neutralöle im Vakuum abdestilliert. Hierbei ergeben sich folgende Temperaturverhältnisse:

Einsätze:			Anfälle:		
Fraktion:	Sumpf: Blasentemperatur:	Neutralöl Übergangstemperatur	Neutralöl	Borsäure-Ester	Wasser
160-220	110-220°C (100 mm)	85-100°C	28-43 kg	35-38 kg	3-6
220-270	95-210 " 4 "	110-140 "	36-43 "	33-40 "	0,5-1,5
270-320	160-255 " " "	100-175 "	40-51 "	26-37 "	0,2-1,2
320-370	155-320 " " "	120-195 "	48-59 "	18-29 "	0,1-1,3
370-420	145-340 " 2 "	75-215 "	50-72 "	10-22 "	0,2-1,3

Der Benzolanfall entspricht etwa dem Einsatz und ist nur bei der niedrigst siedenden Fraktion etwas größer als der Einsatz.

Konsistenz der Borsäureester und der Neutralöle

Die Borsäureester stellen dunkelbraune, bei Zimmertemperatur viskose, mit steigendem Siedebereich noch viskoser werdende Ölar. Die Fraktion des höchsten Siedebereiches (370-420°C) führt zu einem bei Zimmertemperatur pastenartigen, halbfesten Borsäureester, dessen Tropfpunkt etwa im Bereich 35-50°C liegt. Die Konsistenz der Neutralöle entspricht etwa derjenigen der Einsatzfraktionen.

Minimale Zerkleinerungen zur Größenordnung der Verseifungseinsätze

12 Me 225:

Fraktion:	kg Einsatz	kg Verseifungslösung ^{*1}	kg Wasser f. Nachwäsche
160-220°C	15,2	27,3	20
220-270 "	27,6	36,9	20
270-320 "	26,1	30,0	20

*1 = wässrige, 3 % Borsäurelösung.

Bisher festgestellte maximale Veresterungszeiten

Bei reichlichster Zeitbenutzung erfordern die einzelnen Arbeitsschritte des Veresterungsprozesses folgende Zeiten:

Füllen der Blase:	0,25-0,50
Aufheizen auf Veresterungstemperatur:	
Schließen der Veresterung und Ablassen des Wassers:	4,00
Abtreiben des Benzols bei Normaldruck:	2,00
Abtreiben des Restbenzols beim Übergang auf Vakuum:	1,00
Abtreiben des Neutralöles:	9,00
Abkühlen des Blaseninhaltes auf ca. 30°C:	3,00
Gesamt:	18,25-3,50

*2 bezieht sich auf die Veresterung der Fraktion 370-420°C!

Siadelücken im Borsäureester-Neutralölgemisch

Beispiel:

Siedebereich des Einsatzmaterials:	Siedebereich des Borsäureesters:	Siadelücke:
160-220°C	280-340°C	220-280°C = 60°
270-274°C (C12-Alk.)	430-490°C	274-490°C = 216°
weiter extrapoliert:		
270-320	490-540	320-490 = 170°

B. Größe einer neuen geplanten Borsäureveresterungsanlage in Me 458

Aus den oben angeführten Zahlenangaben folgt, daß der Nutzraum einer neuen Veresterungsanlage in Me 458, soweit es die Veresterungsblase angeht, etwa 3x so groß sein mußte, damit eine Tagesproduktion von 100 kg Alkohol gewährleistet ist: d.h. etwa 480 Liter Nutzrauminhalt.

Hierbei wird zur Voraussetzung gemacht, daß pro Tag 2 Veresterungsansätze gefahren werden könnten.

Die Größe dieses neuen Verseifungsgefäßes dürfte etwa mit derjenigen in Me 225 mit 200 Liter Nutzraum übereinstimmen.

Die Größe eines neuen Kristallisationsgefäßes mit eingebautem Filter, die in der Anlage in Me 225 zu knapp bemessen war und die statt 50 l Nutzraum überwand 30 l Nutzraum unter der Filterfläche etwa je 50 l Nutzraum hatte aufweisen müssen, wäre etwa mit je 200 l Nutzraum über und unter der Filterfläche richtig dimensioniert.

Verbesserungen an Verseifungsgefäß

Eine Verbesserung des Verseifungsvorganges muß durch eine wirksamere Rührung des Verseifungsgemisches erzielt werden, da die Wascheffekte in der alten Anlage infolge eines zu langsam laufenden Rührwerkes zu wünschen übrig ließen.

Verbesserungen an der Verseifungsblase

Die Problematik der Arbeitsphase in der Veresterungsblase liegt weniger in der Veresterung selbst, als in Notwendigkeit, die Borsäureesterdämpfe reaktionslos von den Neutralölen zu befreien. Da die Borsäureesterdämpfe schon nach einer 1/2 Std. (bei 220°C) sich bei 35% Borsäurekonz. in wässriger Phase lösen, ist es erforderlich, eine 100%ige Konzentration durch die Neutralöldestillation zu erreichen. Dies geschieht durch Verdampfung in der Blase, bei welcher die Dämpfe durch ein Filzblatt geleitet werden, welches in der Dampfphase liegt. Die Dampfphase ist bei der Dampf-Windströmung im Dampfphase ein Filzblatt, oder eine derartige Einrichtung zur physikalischen Verdampfung bei gleichzeitiger mit mechanischer Zerteilung. Die Dampfphase sollte kühlbar gestaltet werden, sodass man die Verdampfung dieser Umkleiteile steuern kann. Die über 100°C in der Borsäureesterphase auf Temperaturen unterhalb 100°C bringen könnte.

Benötigte Tankräume

- 1.) Für die anfallenden Neutralöle wurden benötigt: Je ein Tank mit 2 cbm Inhalt für die hochsiedenden ($>200^{\circ}\text{C}$) Neutralöle und 1 Tank mit 3 cbm Inhalt für die Neutralöle der Benzinfraaktion ($<200^{\circ}\text{C}$).
- 2.) Für die anfallenden Synolalkohole sind Fässer mit 300 und 600 l Inhalt vorgesehen.
- 3.) Für die ca. 3 %ige Borsäure-Mutterlauge wird ein Faß mit 300 l Inhalt benötigt.
- 4.) Für die regenerierte, feste, aber noch feuchte Borsäure wurde ein Holzfaß, evtl. mit Filterfläche auf einem Holzrost genügen.

Die Frage des Eindampfens von wässrigen Borsäurelösungen ist noch nicht näher behandelt worden. In diesem Zusammenhang sollen noch orientierende Versuche über die Flüchtigkeit der Borsäure im Vakuum abgewartet werden, die in Balde zu Ergebnissen führen.

Schließlich wird für Me 458 eine Faßwaage und eine Tacho-Wage vorgesehen.

Ramberg

00000419
14. März 1942

Me 62 705 B
Holl.-Abr.-Nr. 2299
Laboratorien und Versuche
Synolversuche Me
Me 458



*Abw. des Synol-Anlage
Wenzel*

Im Zuge der geplanten Synolanlage Leuna-Süd sind noch einige Vorstudien über die Aufarbeitungsmöglichkeiten des Synol-Rohproduktes notwendig. Hierzu ist als Ergänzung der Synolversuchsanlage Me 458 die Aufstellung einer Destillations- und Verarbeitungsapparatur erforderlich.

Die Kosten hierfür betragen

RM 40 000.-

G e n e h m i g t
gez. Schneider, Bütefisch, Sauer,
v. Staden, Strombeck.

gez. Mauthner,
" Elbel,
" Wirth,
" Sackmann,
" Herold.

Kennziffer: W Ro X 1693

Bag. Target
3043 -30/4.02

gez. Groh.

Aufstellung einer Destillations- u. Verarbeitungsapparatur.

00006420

Me 62 705 B

Laboratorien u. Versu-
che
Synolversuche Me

Me 458

498	311	1 Rührbehälter mit Heizmantel	<u>Abr.-Nr. 62 705/2400</u>		
		Fremdleistung	770		
		Bürounkosten	30		800
"	311	1 Unterstüztungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2400</u>		
		Fremdleistung	140		
		Bürounkosten	10		150
"	312	1 Elektroschnellrührer	<u>Abr.-Nr. 62 705/2401</u>		
"	005	1 Schalter dazu	<u>Abr.-Nr. 62 705/2427</u>		
		Fremdleistung	460		
		Bürounkosten	20		480
"	313	1 Destillationsblase 1 m ³ m. Rieselverdampf.	<u>Abr.-Nr. 62 705/2402</u>		
		Fremdleistung	770		
		Bürounkosten	30		800
"	313	1 Unterstüztungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2402</u>		
		Fremdleistung	140		
		Bürounkosten	10		150
"	314	1 Kolonne 300 Ø, 5 m lang mit Füllung (Faltenkörper)	<u>Abr.-Nr. 62 705/2403</u>		
		Fremdleistung	770		
		Bürounkosten	30		800
"	315	1 Kondensator 3 m ²	<u>Abr.-Nr. 62 705/2404</u>		
		Fremdleistung	240		
		Bürounkosten	10		250
"	316	1 Umwälzpumpe 1,5 m ³ /h	<u>Abr.-Nr. 62 705/2405</u>		
		Fremdleistung	140		
		Bürounkosten	10		150

Me				
458	317	1 Motor 1,1 kW 1500 U/min.		
"	005	1 Schalter	<u>Abr.-Nr. 62 705/2406</u>	
		Fremdleistung		120
		Bürounkosten		10
				130
"	318	1 Rücklaufpumpe 1,5 m ³ /h	<u>Abr.-Nr. 62 705/2407</u>	
		Fremdleistung		140
		Bürounkosten		10
				150
"	319	1 Motor 1,1 kW 1500 U/min.		
"	005	1 Schalter	<u>Abr.-Nr. 62 705/2408</u>	
		Fremdleistung		120
		Bürounkosten		10
				130
"	320	1 Dampfstrahlsauger für 2 mm Hg	<u>Abr.-Nr. 62 705/2409</u>	
		Fremdleistung		960
		Bürounkosten		40
				1 000
"	320	1 Unterstütsungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2409</u>	
		Fremdleistung		140
		Bürounkosten		10
				150
"	321	1 Veresterungsblase 800 Ø 500 l Inhalt	<u>Abr.-Nr. 62 705/2410</u>	
		Fremdleistung		670
		Bürounkosten		30
				700
"	321	1 Unterstütsungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2410</u>	
		Fremdleistung		140
		Bürounkosten		10
				150
"	322	1 Elektroschnellrührer	<u>Abr.-Nr. 62 705/2411</u>	
"	005	1 Schalter dazu	<u>Abr.-Nr. 62 705/2427</u>	
		Fremdleistung		460
		Bürounkosten		20
				480
"	323	1 elektrisch beheizter Umlaufverdampfer 15 kW	<u>Abr.-Nr. 62 705/2412</u>	
		Fremdleistung		330
		Bürounkosten		20
				350
"	323	1 Unterstütsungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2412</u>	
		Fremdleistung		140
		Bürounkosten		10
				150
"	324	1 Regeltransformator	<u>Abr.-Nr. 62 705/2413</u>	
"	005	1 Schalter	<u>Abr.-Nr. 62 705/2427</u>	
		Fremdleistung		310
		Bürounkosten		20
				330
"	325	1 Umwälzpumpe 1,5 m ³ /h	<u>Abr.-Nr. 62 705/2414</u>	
		Fremdleistung		140
		Bürounkosten		10
				150
"	326	1 Motor 1,1 kW 1500 U/min.		
"	005	1 Schalter dazu	<u>Abr.-Nr. 62 705/2415</u>	
		Fremdleistung		120
		Bürounkosten		10
				130

00000421

Me				
458	327	1 Kondensator 2 m ²	<u>Abr.-Nr. 62 705/2416</u>	
		Fremdleistung	140	
		Bürounkosten	10	150
"	001	1 Trenngefäß	<u>Abr.-Nr. 62 705/2426</u>	
		Fremdleistung	48	
		Bürounkosten	2	50
"	001	1 Unterstützungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2426</u>	
		Fremdleistung	96	
		Bürounkosten	4	100
"	328	1 Kleinstrahlsauger für 2 mm Hg.	<u>Abr.-Nr. 62 705/2417</u>	
		Fremdleistung	620	
		Bürounkosten	30	650
"	329	1 Rührbehälter mit Heizmantel	<u>Abr.-Nr. 62 705/2418</u>	
		Fremdleistung	670	
		Bürounkosten	30	700
"	329	1 Unterstützungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2418</u>	
		Fremdleistungen	190	
		Bürounkosten	10	200
"	330	1 Elektroschnellrührer	<u>Abr.-Nr. 62 705/2419</u>	
"	005	1 Schalter	<u>Abr.-Nr. 62 705/2427</u>	
		Fremdleistung	460	
		Bürounkosten	20	480
"	001	1 Meßgefäß	<u>Abr.-Nr. 62 705/2426</u>	
		Fremdleistung	95	
		Bürounkosten	5	100
"	331	1 Kühler mit Kratzvorrichtung	<u>Abr.-Nr. 62 705/2420</u>	
		Fremdleistung	570	
		Bürounkosten	30	600
"	331	1 Unterstützungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2420</u>	
		Fremdleistung	140	
		Bürounkosten	10	150
"	331	1 Kratzerantrieb	<u>Abr.-Nr. 62 705/2420</u>	
		Fremdleistungen	190	
		Bürounkosten	10	200
"	332	1 Motor 1,1 kW 1500 U/min.	<u>Abr.-Nr. 62 705/2421</u>	
"	005	1 Schalter dazu	<u>Abr.-Nr. 62 705/2427</u>	
		Fremdleistungen	120	
		Bürounkosten	10	130
"	333	1 Filter	<u>Abr.-Nr. 62 705/2422</u>	
		Fremdleistung	240	
		Bürounkosten	10	250
"	333	1 Unterstützungsbock	<u>Abr.-Nr. 62 705/2422</u>	
		Fremdleistung	140	
		Bürounkosten	10	150

421 B

Me				
458	334-	12 Lagerbehälter 2 m ³	<u>Abr.-Nr. 62 705/2423</u>	
	345	Fremdleistungen	3 840	
		Bürcunkosten	<u>160</u>	4 000
"	346-	6 Vorlagen 200 l Inhalt		
	351		<u>Abr.-Nr. 62 705/2424</u>	
		Fremdleistungen	1 440	
		Bürcunkosten	<u>60</u>	1 500
"	346-	6 Unterstützungsböcke	<u>Abr.-Nr. 62 705/2424</u>	
	351	Fremdleistung	570	
		Bürcunkosten	<u>30</u>	600
"	001	Rohrleitungen	<u>Abr.-Nr. 62 705/2426</u>	8 000
"	...	Isolierung der vorstehenden Apparate und Rohrleitungen		
		<u>Auf die in Frage kommende Abr.-Nr. verrechnen</u>		
		Löhne 400 Std.	464	
		Unkosten	400	
		Material	930	
		Materialzuschlag	<u>106</u>	1 950
"	352	Fundament mit Tasse	<u>Abr.-Nr. 62 705/2425</u>	
		Löhne 600 Std.	678	
		Unkosten	650	
		Material	1 550	
		Materialzuschlag	<u>192</u>	3 050
"	...	Verschiedene Betriebskontrollinstrumente		4 500
		Bestellscheine über Finanzplanbüro, Abr.-Nr. werden hier eingesetzt		
"	005	Elektrische Kraftleitungen		600
		<u>Abr.-Nr. 62 705/2427</u>		
"	006	Elektrische Signalanlage		150
		<u>Abr.-Nr. 62 705/2428</u>		
"	014	Elektrische Temperaturmeßanlage		350
		<u>Abr.-Nr. 62 705/2429</u>		
"	016	Elektrische Kraftverteilung		250
		<u>Abr.-Nr. 62 705/2430</u>		
"	017	Erdungsleitungen	<u>Abr.-Nr. 62 705/2431</u>	150
		Unvorhergesehenes		3 410

5 000 35 000

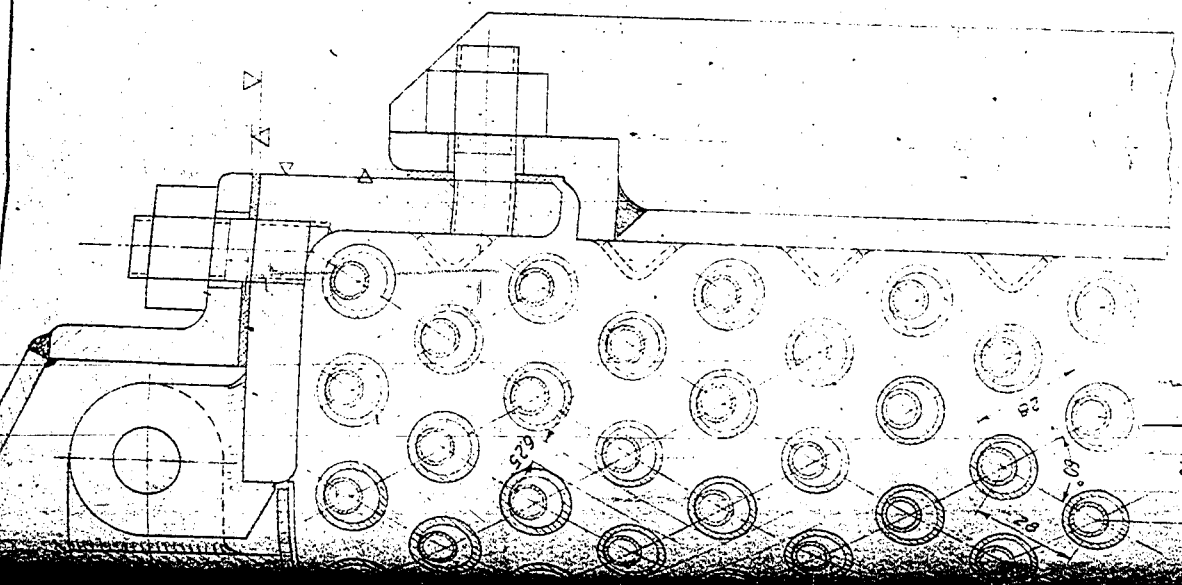
40 000

=====

Synthese

Entwurf eines Synth. Kontaktopfens 2400^ø mit freitragendem Rohrbindel

Kontaktraum



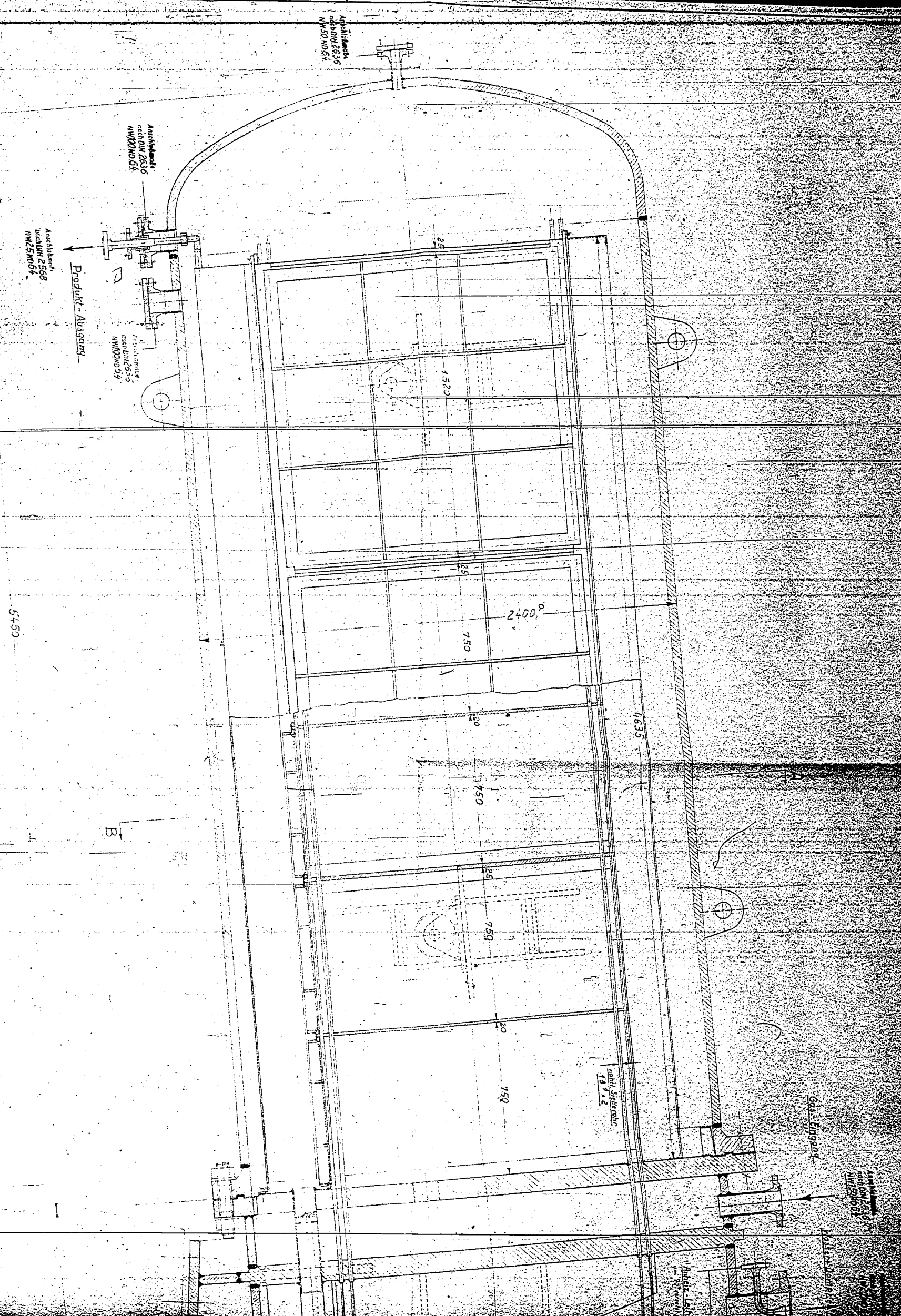
Kontaktraum ca. 68 m³
Rohrfläche ca. 800 m²

Rohrbindel
 Rohre sind Einzelrohre
 Zwischen- und Seitenabstände

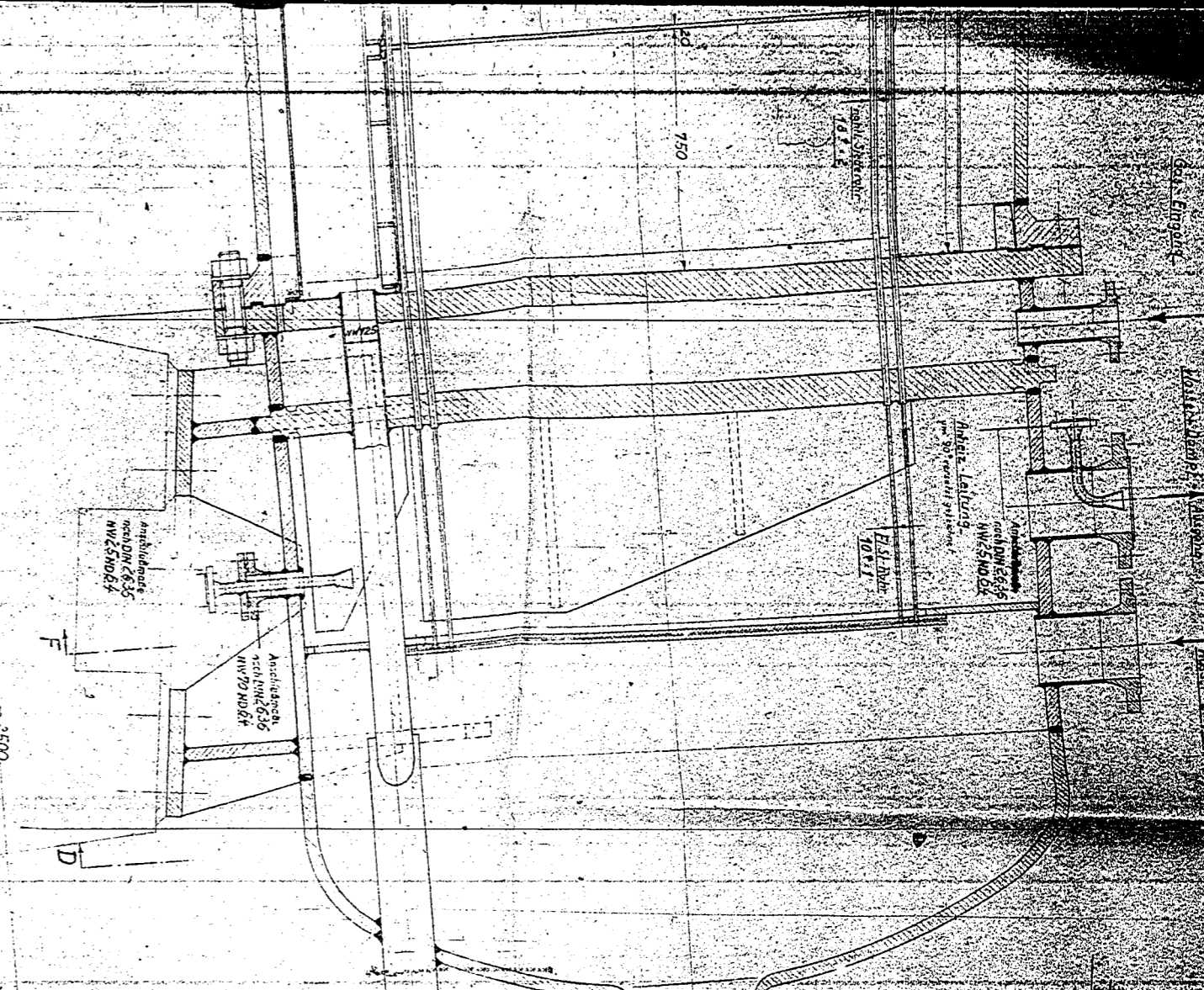
Kontakt
 - 6800 L¹ · 23 kg/L¹ ~ 15700 kg
 - 2100 kg
 - 4400 kg
 - 21000 kg
 - 38800 kg

Wasserfüllung des Rohrbindels
 - 2100 kg
 - 4400 kg
 - 21000 kg
 - 38800 kg

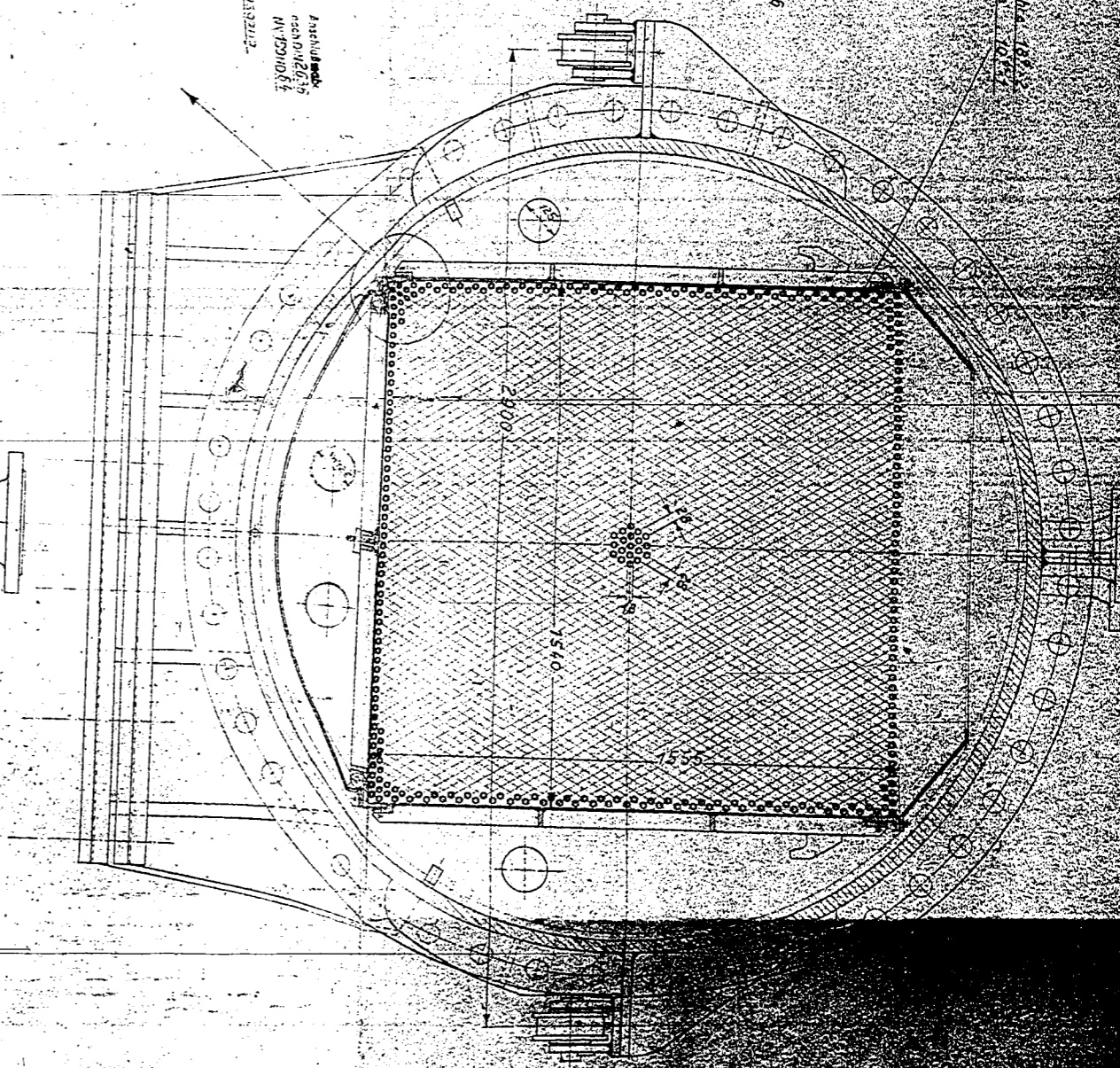
Gewichte



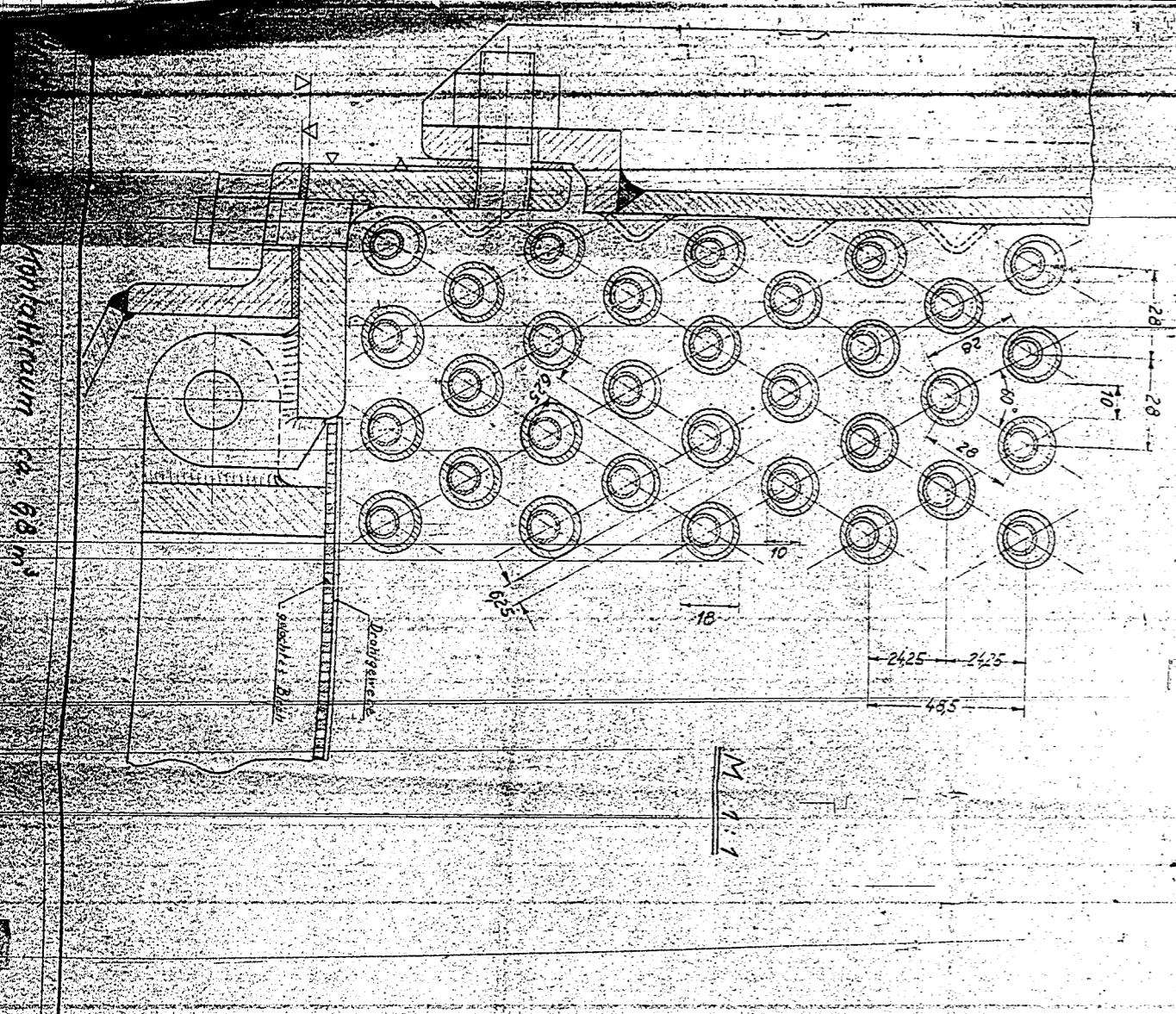
ANLAGEN
 1:10
 1:10
 1:10



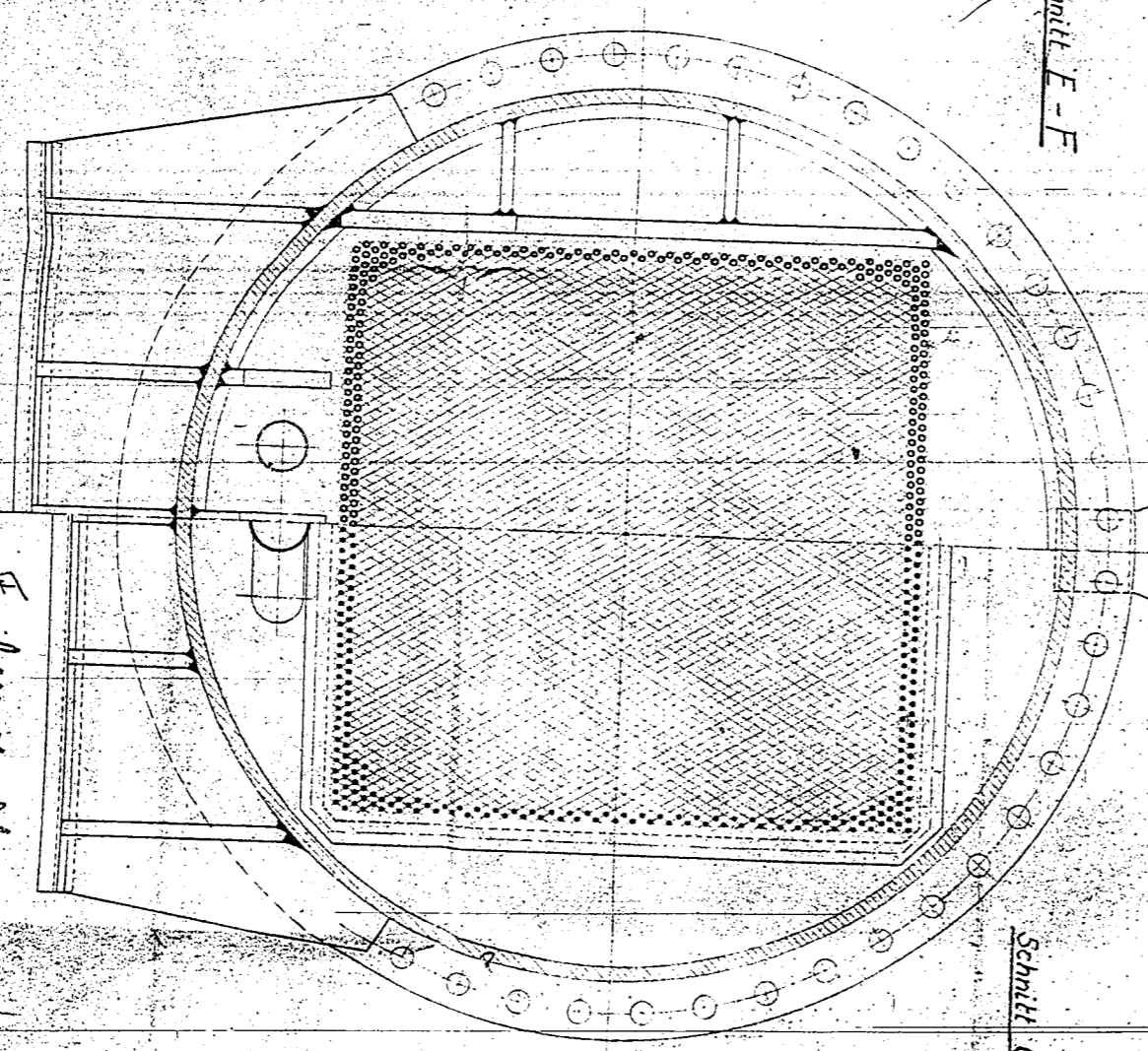
Schnitt E-F



Schnitt C-D



M 1:1



Fruchtagewerks Oker, Nr. 1100/6
 Techn. Büro
 Me 22 Rill 0581
 20 Jun 1942
 O. L. G. 6. 42

Teil	Bezeichnung	Abmessungen	Menge	Material	Bemerkung
M 4949 -1					
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Maschinentechnische Abteilung					
Material:	Stahl				
1:0	1:1	50 mm			
Druck:	12,5	16	20	25	30
Probendruck:	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
Kontur:	H. 1911				
Erstellt von:	22/11/42				

00000424

Leunawerke, den 26.6.1942 Kg.

Besprechungsbericht!

Tag: 18.6.1942.

Anwesende Herren: Dr. Wirth,
Dr. Enzel,
Dr. Kreywisch,
Ing. Schwale,

Betr.:
Synolanlage Luna, Nr. 006.

Im Anhang für Ofen

Der Entwurf für einen Kontaktröhrenofen mit horizontalem Röhrenbündel (Achse etwa $5-6^\circ$ geneigt) nach Zeichnung M 4949-1, wurde nochmals durchgesprochen. Die Größenabmessungen entsprechen dem Plattenofen für 6 m^2 Kontaktmasse der Mitteldeutschen Stahlwerke, die Ausführung dem Versuchssofen für ungefähr 260 Ltr. Kontaktmasse (Zeichnung 4975a-1) mit verschiedenen Änderungen für die Großausführung.

ä. Mantel-:	2400 mm
Kühlrohre:	18/14 mm \varnothing
Rohrteilung:	28 mm (10 mm Rohrwandabstand)
gesamte Länge des Ofens: ungefähr	8,2 m
Abmessungen des Kontaktzuges:	1080 x 1555 x 4635 mm
freier Kontaktmasse: etwa	6,8 m^2
gesamte Kühlfläche: etwa	300 m^2
Betriebsdruck gas- u. wasserseitig:	25 atü
rechn. Betriebsdruck gas- u. wasserseitig:	30 atü.

Es soll am Entwurf noch folgendes berücksichtigt werden:

1. Frischgaseintritt vom Vorräum zwischen den Rohrböden in den Raum mit dem Kontaktbehälter Rückseite seitlich in der Mitte, um eine bessere Gasverteilung zu erzielen.
2. Gasdurchgangsöffnungen möglichst vergrößern, etwa $2 \times 125 \text{ mm}$, da beim Spülen mit H_2 oder N_2 in drucklosem Zustand größere Gasvolumen durchgedrückt werden müssen.
3. Für das Anheizen des Kontaktzuges bzw. das Kühlen desselben bei Stilllegung, sind 2 Einblasedüsen für Dampf bzw. N_2 vorzusehen, 1 x im Austritt-Stutzen für wasser-dampfigemisch und 1 x im Unterteil des Taubes für den Wasseraustritt.
4. Die Stutzen zur Ermöglichung einer Extraktion des Kontaktzuges durch Sprühdüsen sind vorerst nicht vorzusehen.
5. Es ist festzustellen, ob sich Rohre 18/14 \varnothing überhaupt noch mittels Durchziehen einer Kugel aufweiten lassen.
Auf Anruf bei den Mitteldeutschen Stahlwerken gab Herr Obering. Köpfner an, daß vorstehende Rohre seines Erachtens mit entsprechenden Werkzeugen noch aufgeweitet werden können. Ausgeführt ist es bisher bei Plattenöfen noch nicht.
6. Nach Fertigstellung des Entwurfes soll derselbe der Materialprüfung vorgelegt werden, zur Besprechung und Stellungnahme.
- a) Die Möglichkeit der freitragenden, einseitig eingespannten Ausführung des Rohrbündels soll unter Umständen an einem Modellstück nachgeprüft werden.

*Anruf bei Köpfner
29.6.42*

- b) Die Zulässigkeit der Berechnung des Doppelbodens ist zu klären.
- c) Ist für die Montageschweißnaht des gewölbten Bodens am Ende des Wasserraumes unbedingt ein normalisierendes oder spannungsfreies Glühen erforderlich? Kann das Glühen unter Umständen durch Handbrenner erfolgen?
7. Es soll versucht werden, einen elektrischen Vibrator (EBO) zu bekommen, um festzustellen, ob damit die Entleerung des Kontaktes erleichtert wird. (In Nr. 924 sind derartige Vibratoren nach Angabe von Herrn DI. Fuchs an den Außfiltern benutzt worden).

Ferner wurde besprochen:

1. Die Armaturen für den Dampfteil der Platten-Kontaktöfen (Sicherheitsventile, Flüssigkeitsstände, Speisewasser-Regler und Kesselspeise-Pumpen) sollen bestellt werden.
2. Kesselspeisewasser-Pumpen sind nochmals, für 2 Kontaktöfen ausreichend, anzufordern. ~~Weitere Arbeiten wie in der Besprechung vom 6.7.1942.~~

Verteiler: Herren:
 Dr. Sackmann, Dr. Wirth,
 Dr. Menzel +)
 Dr. Wintzer ~~Dr. Brownisch +)~~
 Materialprüfung +)
 Obering. Keinke
 Ing. Schwale
 1 x Akten.

+) 1 Zeichnung N 4949-1.

00000426

Bag* Target
3043 - 30/4.02

Nyrol Yumma Post

Aktennotiz. 8. 7. 42.

Leunawerke, den 16. 7. 1942
Rth/H.

Durch Reaktionswärme erzeugte Dampfmenge in den KI-Synthese-Kontaktöfen.

1 Ofen 2400 mm Ø mit 6 m² Kontakt)
1 Ofen 2800 mm Ø mit 12 m² Kontakt) 18 m² Kontakt

	Bei Benzol	Bei Synol
Auf 1 m ² Kontakt umgesetztes Gas.	250 m ³ /h	150 m ³ /h
Gasmenge bei 18 m ² Kontakt	18 · 250 = 4500 m ³ /h	18 · 150 = 2700 m ³ /h.
Entstehende Wärme je m ³ ungesättigtes Gas	700 Kcal/m ³	700 Kcal/m ³ .
gesamte Wärme-Erzeugung Abstrahlung.	4500 · 700 = 3150 000 Kcal/h = 150 000 " "	2700 · 700 = 1890 000 Kcal/h = 90 000 " "
Erforderliche Speisewassermenge	$\frac{3000000}{668-28} = 4950$ kg	$\frac{1800000}{668-28} = 2810$ kg
Betriebsdruck: 32 atü		
Speisewassertemperatur etwa 28°C.	etwa 5 t/h	etwa 2,8 t/h.

Zur Aufstellung sind vorgesehen:

- 1 dampfgetriebene Kolbenpumpe mit einer Nennleistung von 5 m³/h + 100 % = 10 m³/h.
- 1 elektrischgetriebene Kreiselpumpe u. einer " " 5 m³/h + 100% = 10 m³

D.
Herren:
Dr. Wenzel,
Dr. Winter,
Dr. Wirth,
Obering. Dr. Sackmann
2 x Akten
Ing. Schwale.

W. Heintze

H. Wenzel

Besprechungsbericht vom 15.7.1942

Anwesend vom TÜV. Halle/Saale
von Leuna-Werke Rev. Ing. B. OI. Außum
Konstr. Büro OI. Keinke (zeitweise)
Ing. Schwale
Ing. Schinke

Betr.: KW-Synthese - Kontaktofen 2400 mm \varnothing mit freitragendem Rohrbündel. Entwurfzeichnung M 4949 - 1.

Nach einer Erklärung des Grundaufbaues und der Wirkungsweise des Ofens wurden die zur Erörterung stehenden Punkte besprochen:

1. Rohrbündel: Gegen die Ausführung des Rohrbündels in freitragender Bauart wurden vom Vertreter des TÜV. keine Bedenken vorgebracht. Die inneren Kanten der Einzelstellen im Rohrboden für die Kühlrohre sind abzurunden (allmählicher Übergang); Die Bohrungen im Rohrboden zur Aufnahme der Rohre sind entsprechend auszuführen.

2. Rohrboden: Die Berechnungsart des doppelten Rohrbodens nach dem vorgelegten Berechnungsblatt zur Zeichnung M 4949 - 1 wird als richtig angesehen.

3. Wasserdampfraum: Der Wasserdampfraum ist als Dampfkessel anzusehen, der Gasraum als Druckfass. Berechnung entsprechend den amtlichen Vorschriften. Die Montageschweißnaht zwischen dem gewölbten Boden und dem zyl. feststehenden Mantel ist ausführbar, jedoch ist der zyl. Mantel um ca. 150 mm zu verlängern, um ein öfteres Abtrennen des Bodens zu ermöglichen. Der Wasserdampfteil ist normalisierend zu glühen. Die Rundschweißnaht ist nach jedem Anschweißen des Bodens mittels Ringbrenner spannungsfrei zu glühen. Der Treffpunkt Rundschweißnaht mit der Längsschweißnaht ist außerdem noch zu röntgen.

Die Längsschweißnaht des zyl. Mantels ist in die neutrale Zone zu legen. Zwecks Kontrolle der Längsschweißnaht im Wasser-Dampfraum, ohne Abtrennen des gewölbten Bodens, ist in der Zwischenwand zum Wasserraum eine verschließbare Öffnung vorzusehen. Ferner für die Längsschweißnaht im Gasraum zwischen den beiden Rohrböden wird vom TÜV. eine Öffnung (Handloch) im zyl. Mantel in der Nähe der Schweißnaht gewünscht.

Zur besseren Montage der Einsteckrohre usw. und zur Vermeidung der Montageschweißnaht ist der Ofen auch mit einer Flanschverbindung zwischen Mantel und Boden im Wasserraum anzufügen. Die endgültige Ausführung, ob Flanschverbindung oder Montageschweißnaht, entscheidet der Betrieb später.

Da diese Reaktionskontaktofen mit exotermem Wärmetönung und Abführung der Reaktionswärme durch siedendes Wasser den Dampfkessel-Vorschriften unterliegen, aber nicht alle Anforderungen den Betriebsverhältnissen eines Dampfkessels entsprechen, sind für folgende Punkte Ausnahmegenehmigungen beim TÜV. zu beantragen.

- 1.) Speisevorrichtungen nur entsprechend der theoretisch auftretenden Reaktionswärme mit 50 bis 100 % Sicherheit.
- 2.) Aufstellungsart bei Benutzung darunterliegender Räume von Fall zu Fall beantragen.

D. Herrn Dr. Wirth, Herrn Dr. Wenzel
Herrn Dr. Winzer, Herrn OI. Außum
Herrn Ing. Schwale, 2 x Akten.

Schwale

277

I. G. Ludwigshafen

Ammoniaklaboratorium Oppau

00000432 13 ✓
R. Herold

An

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Stickstoff-Abteilung

Leuna-Werke Krs. Merseburg

*Y. I. Long m. ff. m. Dr.
L. G. Herold m. Dr.
m. Dr.*

Ihre Zeichen S.-B./Hd/We Ihre Nachricht vom 10.9.42 Unsere Nachricht vom Unser Hausruf Unsere Zeichen Dr. A. Sch/Bh Ludwigshafen a. Rh. 23. Sep. 1942

Betreff Prüfung des Ludwigshafener Synolkontaktes Pl 1298

wir danken Ihnen sehr für die Übersendung Ihres Prüfungsbefundes und möchten einige Bemerkungen dazu machen.

Was zunächst Ihre Feststellung anbetrifft, daß Ihr Kontakt WK 17 hinsichtlich der Olefinbildung dem Oppauer Fällungskontakt überlegen sei, so scheint uns diese Aussage auf Grund Ihres Befundes für den Olefingehalt der Fraktionen, die für Waschmittel in Frage kommen (200-230-350°), nicht ganz gerechtfertigt, wenn man nicht die Zahlen der %-Olefine an sich, sondern, worauf es u. a. allein ankommt, auf das Ges. Primärprodukt bezieht. Es ergeben sich dann auf Grund Ihrer Zahlen folgende Werte:

g Olefine in 100 g Primärprodukt

Ofen Kontakt	6/12. Oppau		1/7. Oppau		13/3 Leuna	
200 - 230°	1,0	1,1	1,7	1,7	0,8	1,3
230 - 350°	3,5	3,4	3,6	5,0	4,6	2,3
	4,5	4,5	5,3	6,7	5,4	4,1

Diese Gehalte an Olefinen im Primärprodukt sind, ebenso wie die entsprechenden für Alkohole,

g Alkohole in 100 g Primärprodukt

200 - 230°	1,2	1,6	1,2	0,6	0,8	1,4
230 - 350°	7,9	4,6	6,7	3,3	8,8	6,3
	9,1	6,2	7,9	3,9	9,6	8,2

immer noch so gering, daß sich zur Zeit kaum eine eingehende Diskussion darüber lohnt.

Ku
KW
Ph.
Wa.
Pat.
Ing.

00000428

Beim weiteren Vergleich Ihrer und unserer Ergebnisse müssen wir leider feststellen, daß in dem für uns sehr wesentlichen Punkt der Paraffinbildung Ihr und unser Befund weit auseinanderklaffen. Sie finden bei Ihrer Untersuchung des Kontaktes nur ganz geringe Mengen Paraffin und zwar trotz Temperatursteigerung und längerer Laufzeit immer in der zweiten Laufperiode jedes Versuchs mehr ($> 350^{\circ}$) als in der ersten,

Beispiel 1 :	14,3,	dann	22,4	%
" 2 :	25,7	"	28	%
" 3 :	18,2	"	25,9	%

während zu erwarten war, daß die Paraffinbildung mit steigender Temperatur und länger werdender Laufzeit nachläßt. Selbst bei Annahme, daß in Ihrer ersten Periode sich das Paraffin im Kontakt anreicherte und nicht aus dem Ofen herauskam, so sind doch auch für die 2. Periode Ihre Zahlen für Paraffin außerordentlich niedrig.

Der gleiche Kontakt wurde bei uns in einer Versuchsreihe geprüft, die der Klärung des Zusammenhanges zwischen CO-Umsatz und Temperatur dient. Die gefundenen Zahlen sind in der Anlage wiedergegeben. Danach erhalten wir bis zu einer Synthesetemperatur von 250° über 65 % Paraffin ($> 320^{\circ}$). Obwohl unsere Belastung etwas geringer als die Ihre war, wissen wir aus zahlreichen Versuchsreihen, daß mit steigender Kontaktbelastung aber bei gleicher Temperatur mehr Paraffin gebildet wird. Wir haben den Kontakt unter der von Ihnen gewählten Kontaktbelastung nochmals angefahren und werden Ihnen zu gegebener Zeit den Befund mitteilen.

Uns scheint aber aus dem bereits vorliegenden Zahlenmaterial hervorzugehen, daß zwischen Ihren und unseren Versuchen noch wesentliche prinzipielle Unterschiede bestehen, die wir versuchen müssen zu klären, da sonst leider immer die Gefahr besteht, daß wir aneinander vorbeireden.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Sw, ypa

Anlage.

W

00000430

Ausprüfung des Ludwigshafener Synol-Kontaktes Fi 1298 (Brevwisch)

Fi 1298 ist ein Fällungskontakt mit 2 - 4 mm Körnung. Eine Analyse zeigte folgende Zusammensetzung: 18,4 % SiO₂; 35,3 % Fe₂O₃; 0,8 % Al₂O₃; 9,4 % MgO; 2,8 % K₂O; 6,4 % CuO; 4,7 % NO₃ ferner Spuren Mn und Ca. Es handelt sich um einen auf SiO₂ gefällten Kontakt, dessen besonderes Kennzeichen der Gehalt von 6,4 % CuO ist. Durch den Kupfergehalt wird bewirkt, daß der Kontakt schon bei 200°, also bei Synthesetemperatur, reduziert werden kann. Der Kontakt wurde in 2 Chargen reduziert und in 3-l-Öfen gefahren. Gegenüber dem WK 17 brachte er außer der oben erwähnten niederen Reduktionstemperatur keine Vorteile. Im Folgenden werden die Ergebnisse mit denen eines normalen WK 17 verglichen:

Kontakt:	Fi 1298		Fi 1298		WK 17	
Ofen Nr.:	6/12		1/7		13/3	
Reduktion:	20 Std. bei 180° Bel. 1 : 1000 (im Ofen reduziert)		24 Std. 230° 1 : 1000		2 1/2 Tage 500° 1 : 3000	
Eingangsbelastg.:	1 : 350		1 : 350		1 : 350	
Umsatz:	1 : 150		1 : 150		1 : 150	
Ausbeute=g/g	63 g		65 g		65 g	
Eingangsgas	63 g		65 g		65 g	
Synthesetemp.:	10. 20. 30. Tag	10. 20. 30. Tag	10. 20. 30. Tag	10. 20. 30. Tag	10. 20. 30. Tag	10. 20. 30. Tag
	220° 230° 246°	220° 222° 222°	220° 222° 222°	191° 192° 193°	191° 192° 193°	191° 192° 193°
	1.) 2.)	1.) 2.)	1.) 2.)	1.) 2.)	1.) 2.)	1.) 2.)
Sieverhalten der Produkte:	1.-11.Tag	11.-25.Tag	10.-13.Tag	13.-30.Tg.	7.-17.Tag	20.-30.Tg.
Gasol	18,4 %	24,1 %	16,9 %	12,3 %	15,1 %	15,3 %
< 200°	43,2 %	33,0 %	33,7 %	43,9 %	50,0 %	43,6 %
200 - 230°	4,9 %	4,6 %	4,6 %	3,5 %	2,2 %	3,8 %
230 - 350°	19,2 %	15,9 %	18,4 %	12,3 %	16,5 %	11,4 %
350 - 400°	6,1 %	7,2 %	3,8 %	6,1 %	4,3 %	8,1 %
> 400°	8,2 %	15,2 %	21,9 %	21,9 %	13,9 %	17,8 %
Alkohole in den Fraktionen:						
< 200°	38,2 %	37,8 %	29,4 %	26,4 %	29,5 %	34,6 %
-230°	23,9 %	35,5 %	26,0 %	16,6 %	34,5 %	35,7 %
-350°	41,0 %	28,9 %	36,4 %	26,9 %	53,5 %	59,8 %
-400°	34,1 %	12,0 %	37,5 %	21,7 %	37,5 %	56,5 %
> 400°						
Olefine:						
< 200°	29,5 %	31,2 %	13,2 %	40,2 %	45,0 %	42,0 %
-230°	19,6 %	23,4 %	37,2 %	48,8 %	35,0 %	34,3 %
-350°	18,0 %	21,4 %	19,5 %	40,2 %	27,9 %	24,8 %
-400°	15,8 %	15,2 %	18,2 %	31,4 %	24,4 %	28,1 %
> 400°						

Die Tabelle zeigt, daß beim Fi 1298 die Synthesetemperatur sehr hoch liegt. Dementsprechend nehmen die Alkoholgehalte schnell ab. Das Sieverhalten ist in allen Fällen etwa gleich. Sowohl im Alkohol- als auch im Olefingehalt ist der WK 17 überlegen.

Bag Target Bag Target
3048 | -30/4.02 049 -30/4.02

Aufnahmen von Me 458 -- Synol-Versuchsanlage. 00000431

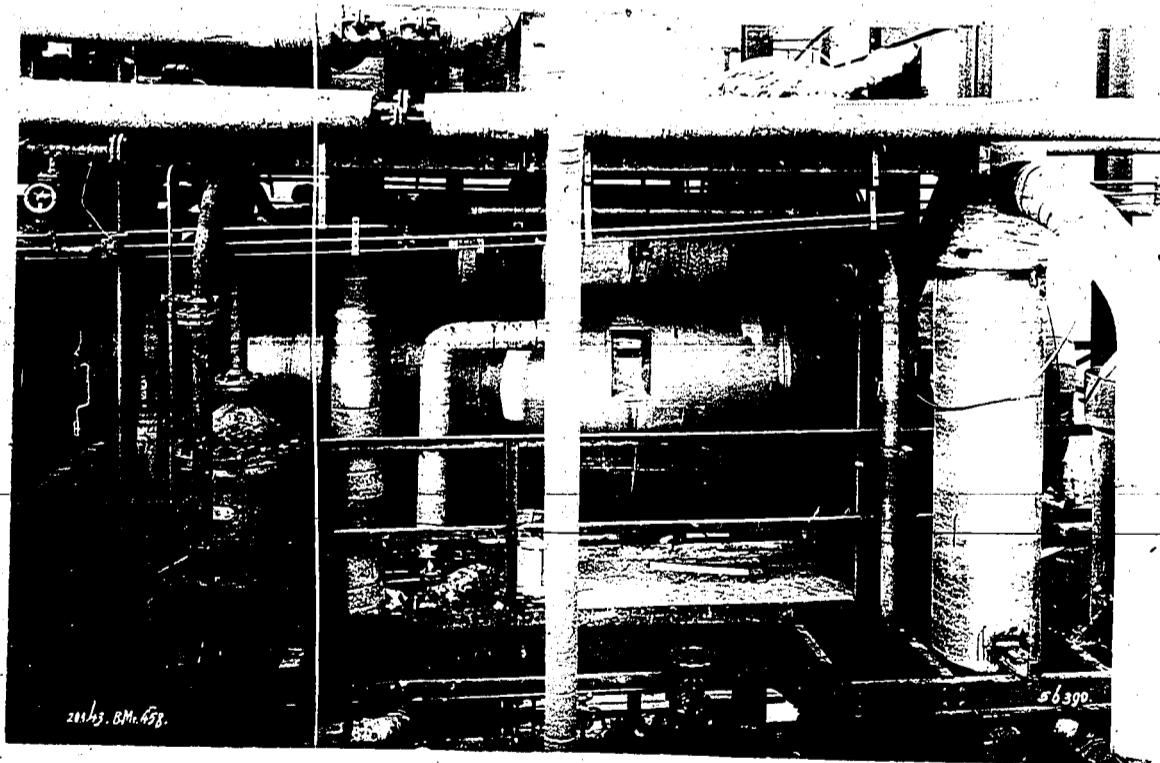
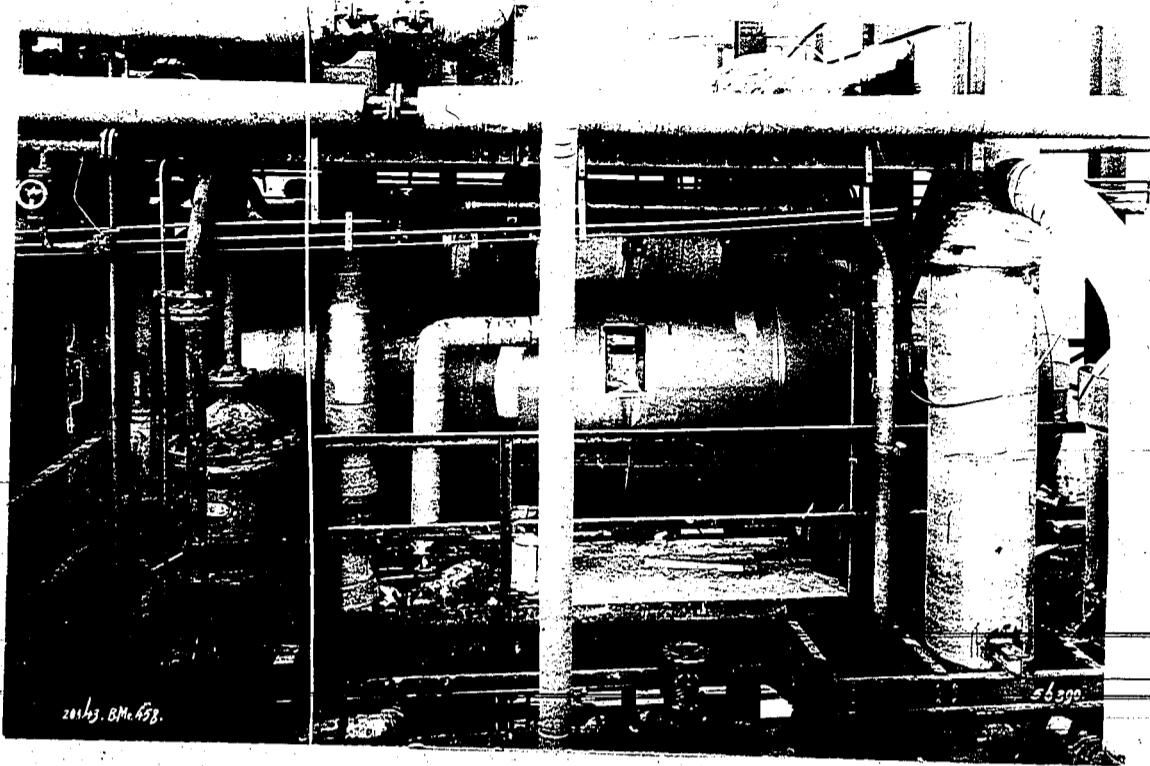
- 56.390 Betr.: 2,5 cbm Plattenofen vom Dach aus.
4 Exemplare 1 x für Einspruch M 143.170
1 x für Dr. Breywisch
2 x Akte Dr. Wenzel
- 56.391 Betr.: 2,5 cbm Plattenofen vom Südosten aus
4 Exemplare 1 x für Einspruch M 143.170
1 x für Dr. Breywisch
2 x Akten Dr. Wenzel
- 56.392 Abscheider an Ofen 3.
3 Exemplare 1 x für Dr. Breywisch
2 x Akten Dr. Wenzel
- 56.393 β Kontaktreduktion
3 Exemplare 1 x für Dr. Breywisch
2 x Akte Dr. Wenzel

23/1.1943

Bag Target
3043 -30/4.02

Bild No. 56.390 - 2,5 cbm Plattenofen vom Dach aus

00000432

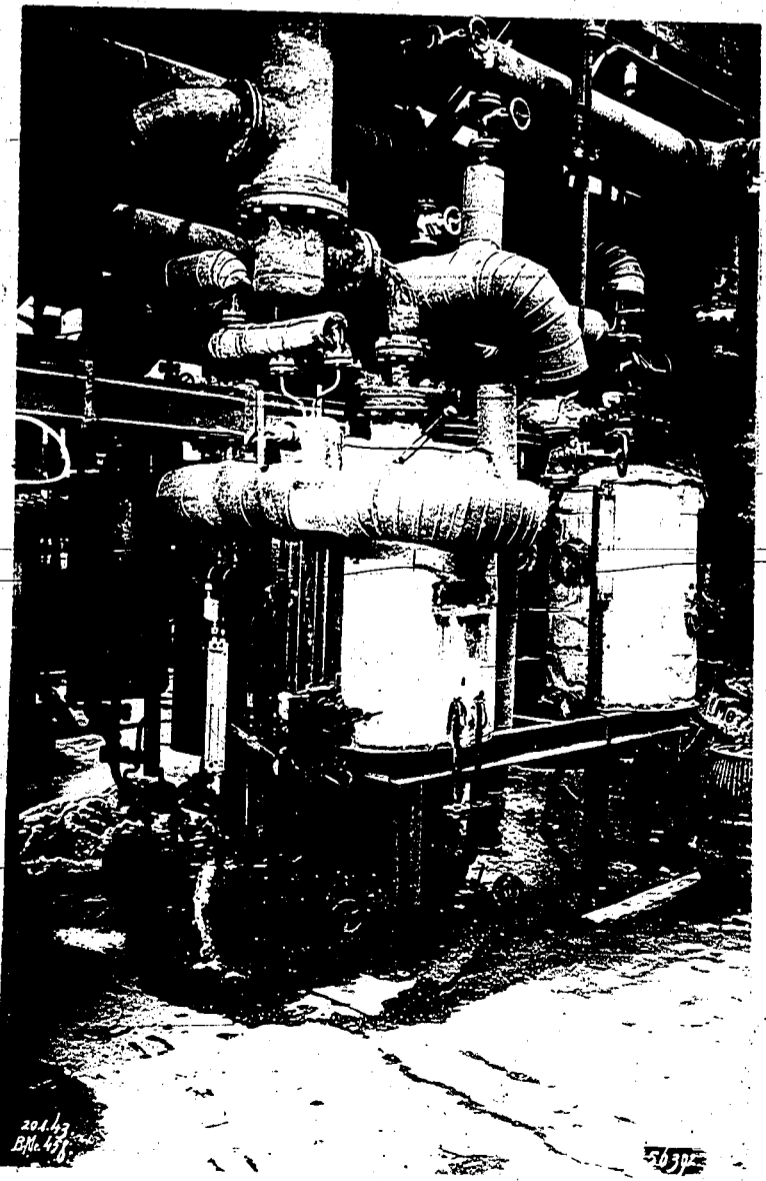
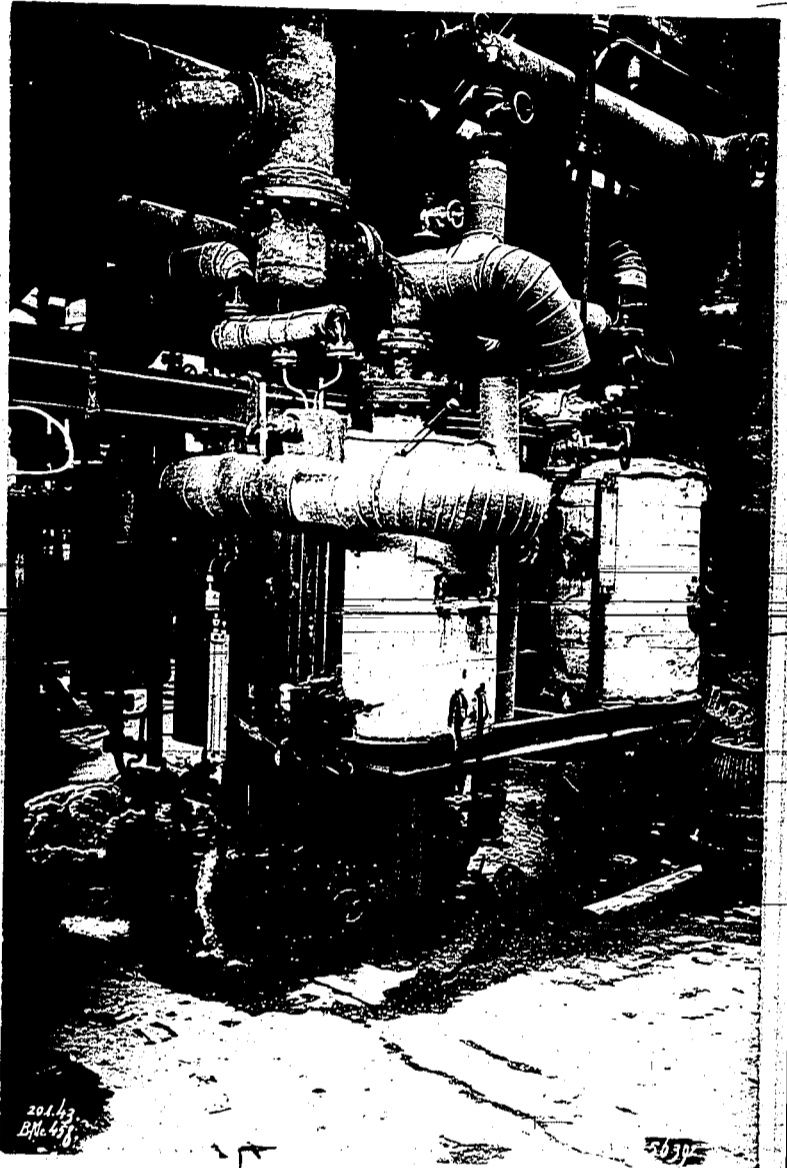


Bag Target

043 -30/4.02

Bild No. 56.392 = Abscheider am Ofen 3.

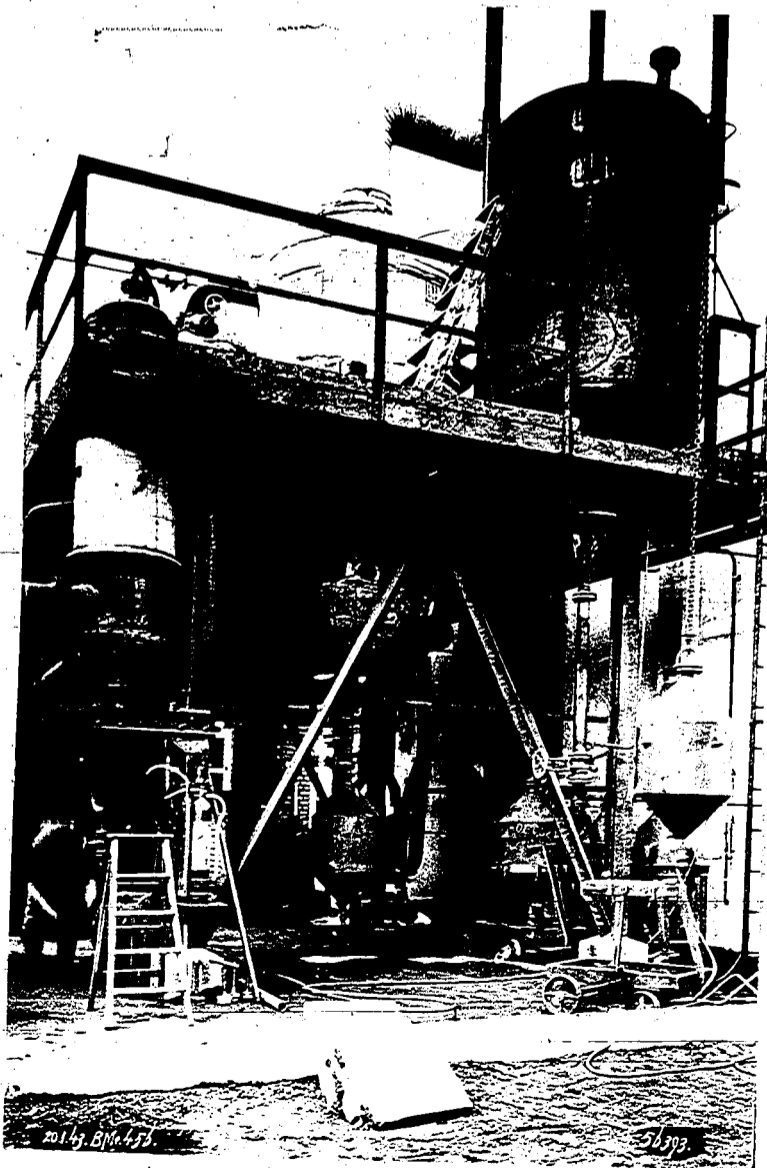
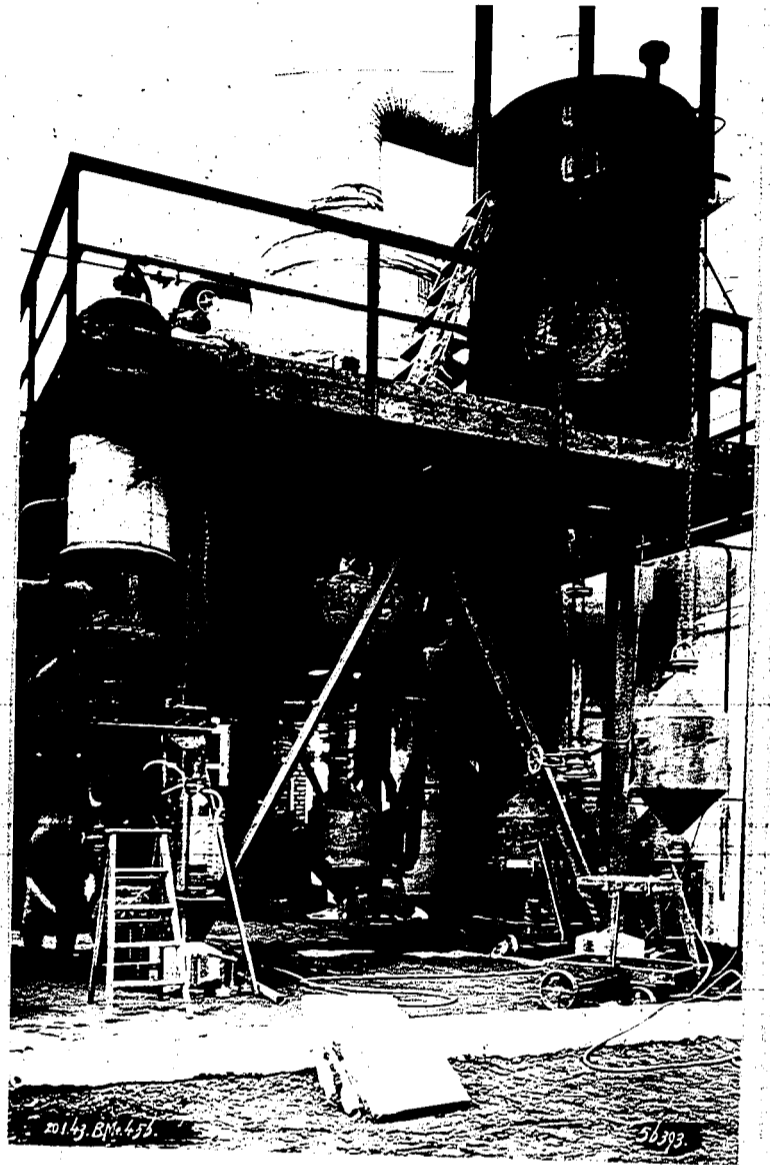
00000100



Bag Target
043 -30/4.02

Bild No. 56.393 = Kontaktreduktion.

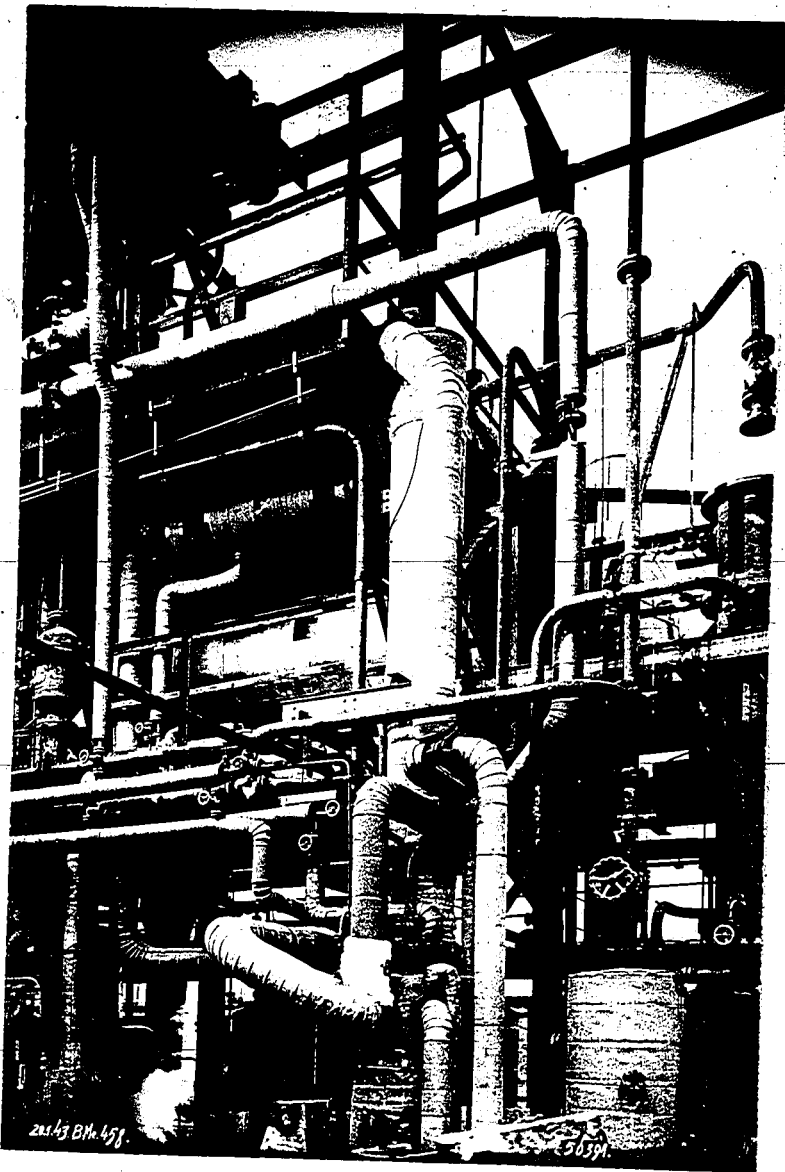
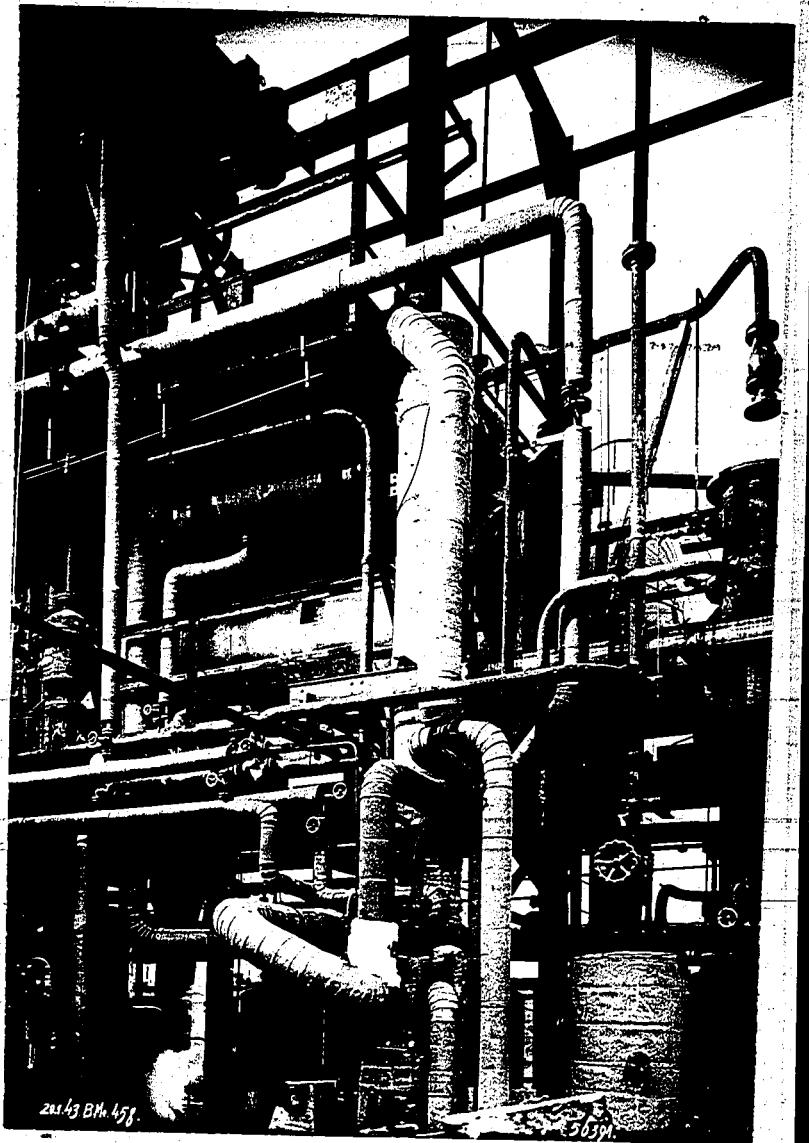
00000434



Bag Target
3.043, -30/4.02

Bild No. 56.391 = 2,5 cbm Plattenofen vom Südosten aus

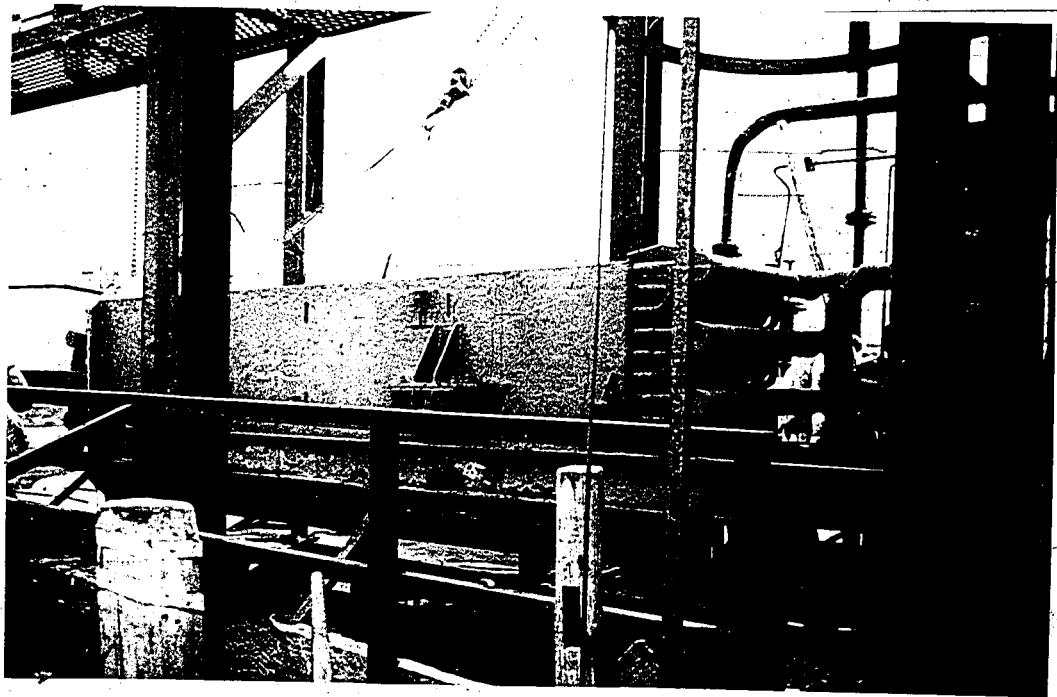
00000435



Bag Target

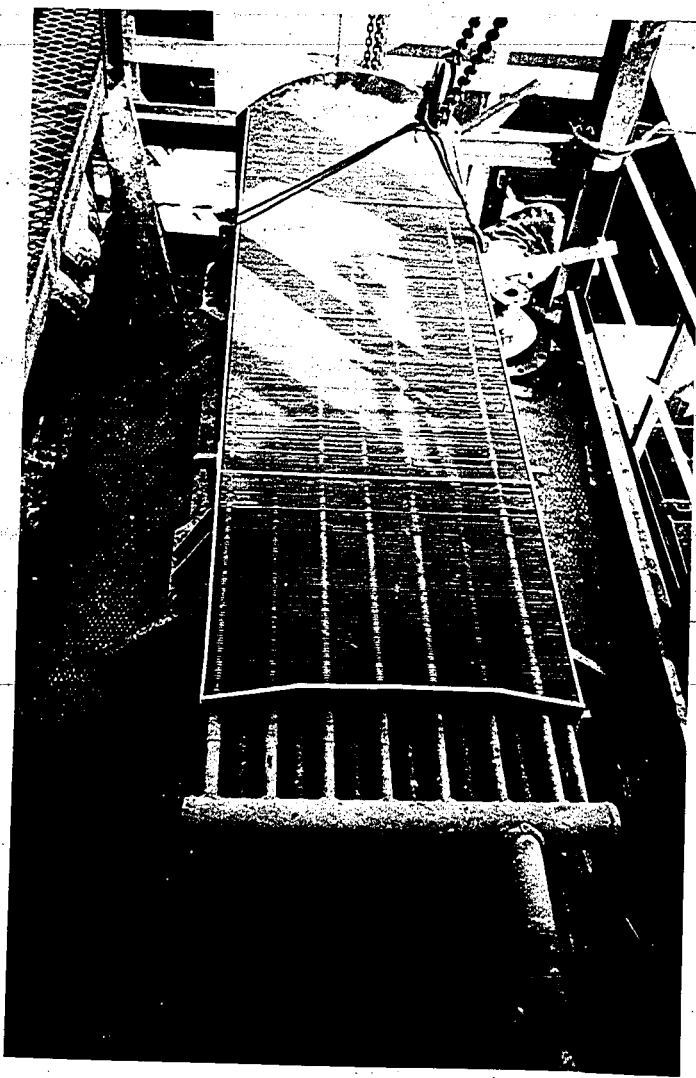
0.43 -30/4.02

2



00000426

2,5 m³ Plattenofen in Bau Me 458 (Bild No.56590/15)
Februar 1943.



Bag Target
3043-30/4.02

2,5 m³ Plattenofen in Bau Me 458
(Bild No. 56590/16, Februar 1943)

*Synce plant,
Soviet*

Aktennotiz

über die Besprechung am 18.2.1943

betr.: Erweiterung und Verbesserung der Reduktion
von Eisenschmelzkontakt für die Synolsynthese

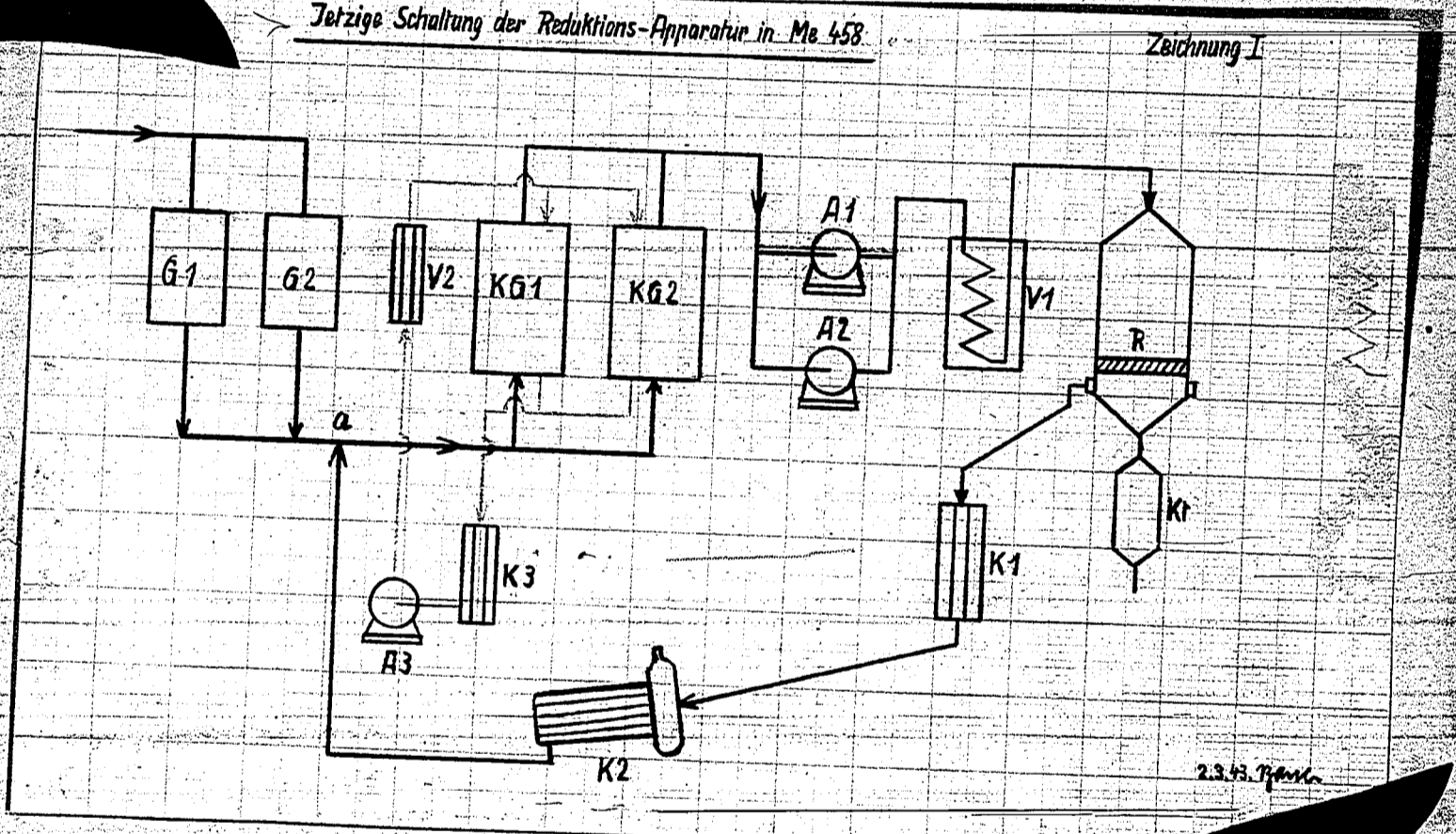
Anwesend die Herren: Dr. Wenzel, Dr. Gemassner, Dr. Geiseler, Dr. Reisinger, Dr. Breywisch

Die Besprechung hatte den Zweck, den jetzigen Stand klarzulegen, eventuelle Verbesserungen zu diskutieren und die Kapazität der bestehenden, eventuell erweiterten Anlage auch für eine 10 000 jato-Anlage abzuschätzen.

1.) Zunächst gab Dr. Breywisch eine Beschreibung der Anlage in Me 458 und den Stand der Erkenntnis.

Jetzige Schaltung der Reduktions-Apparatur in Me 458.

Zeichnung I



In Me 458 wird zur Reduktion ein sehr reiner Wasserstoff verwendet ($S < 0,02 \text{ mg}$), der mit $\sim 250 \text{ atü}$ angeliefert wird und somit nach der Entspannung praktisch wasserfrei ist. Der Wasserstoff tritt durch eine auf 100° geheizte Pattenhausengrade (G1, G2) bei a in den Reduktionskreislauf ein. Der Kreislauf wird durch die Kreiskolbengebläse A1 und A2 erzeugt (Leistung $1\ 050 \text{ m}^3/\text{h}$ gegen $\sim 90 \text{ mm Hg}$ bei aufgeheiztem Verheizer und $1\ 200 \text{ m}^3/\text{h}$ bei kaltem Verheizer). Der Wasserstoff geht durch einen Verheizer V1 (Sichromal 7) in den Reduktionsbehälter R (Durchmesser = $1\ 400$; Geschwindigkeit des Wasserstoffs 20 cm/sec), wird durch den Kühler K1 auf 20° und durch den NH_3 -Kühler K2 auf 4° gekühlt und geht dann durch einen Kieselgelturm (K3, K2) (Inhalt

eines Turms ≈ 800 l, Körnung 2 - 6 mm, untere Hälfte KGB, obere Hälfte KGA) in die Gebläse zurück.

Die Kontaktschichthöhe betrug bei 500 - 600 l Inhalt ≈ 35 cm, die Belastung $1 : 2\ 000$. Ein Kieselgelturm wird jeweils durch einen zweiten Wasserstoffkreislauf, bestehend aus Gebläse A3 (≈ 200 m³ Leistung), Vorheizer V2 (mit Hochdruckdampf geheizt) und Kühler K3 getrocknet.

Es wurden pro Stunde 50 später 30 m³ Frischwasserstoff in den Kreislauf gegeben und 10- 25 m³ umgesetzt, der Rest geht bisher über Dach. Die Reduktionstemperatur betrug 450°, die Reduktionszeit 56 Stunden. Beim Übergang von 1 - 2mm-Kontakt auf einen solchen von 0,3 - 1 mm läßt sich die Reduktionszeit noch etwas senken, sodaß 48 Stunden genügen dürften. Der Reduktionswasserstoff enthält 1 - 2 g H₂/m³, nachdem er den Kieselgelturm passiert hat.- Für die Reduktion einer 500 l-Charge wurden mit allen Nebenarbeiten etwa 6 Tage benötigt. Außer der Reduktionszeit wurden je 10 Stunden zum Aufheizen und Abkühlen auf 50° benötigt, da auch jedesmal der Vorheizer aufgeheizt und abgekühlt werden muß. Die übrige Zeit wird zum Spülen der Apparatur mit Kohlenoxyd und Luft, Ausbessern des Gaze-Rostes und Ausbau und Einfüllen des Kontaktes verwandt und ist reichlich bemessen. Die Kapazität der Anlage ist ausgelastet, wenn man eine Belastung von 1 : 2 000 nicht unterschreiten will. Der Engpaß liegt einmal in der Leistung der Gebläse und zweitens im Vorheizer. Das Heizgasgebläse für den Brenner fördert seine maximale Menge (140/m³). Die Heizschlange darf nicht über 700° erhitzt werden und hat eine HW von 80 mm, sodaß der Wasserstoff darin bei einer Durchschnittstemperatur von 400° auf eine Geschwindigkeit von ≈ 100 m/sec. kommt. Die Schlange bietet daher auch den Hauptwiderstand im Kreislauf (≈ 100 mm Hg), während die Kontaktschicht einen Widerstand von höchstens 2 - 3 cm Wassersäule ausmacht.- Durch Abkühlung des Kreislaufs auf 4° durch den NH₃-Kühler wird der Wasserdampf gerade auf den Taupunkt gebracht (6 g/m³), sodaß das gesamte im Kontakt gebildete Wasser in das Kieselgel geht. Im Kieselgel findet dann allerdings eine Erhöhung der Temperatur auf etwa 20° statt, die durch die frei werdende Absorptionswärme bedingt ist, sodaß dem NH₃-Kühler doch eine gewisse Bedeutung zukommt.

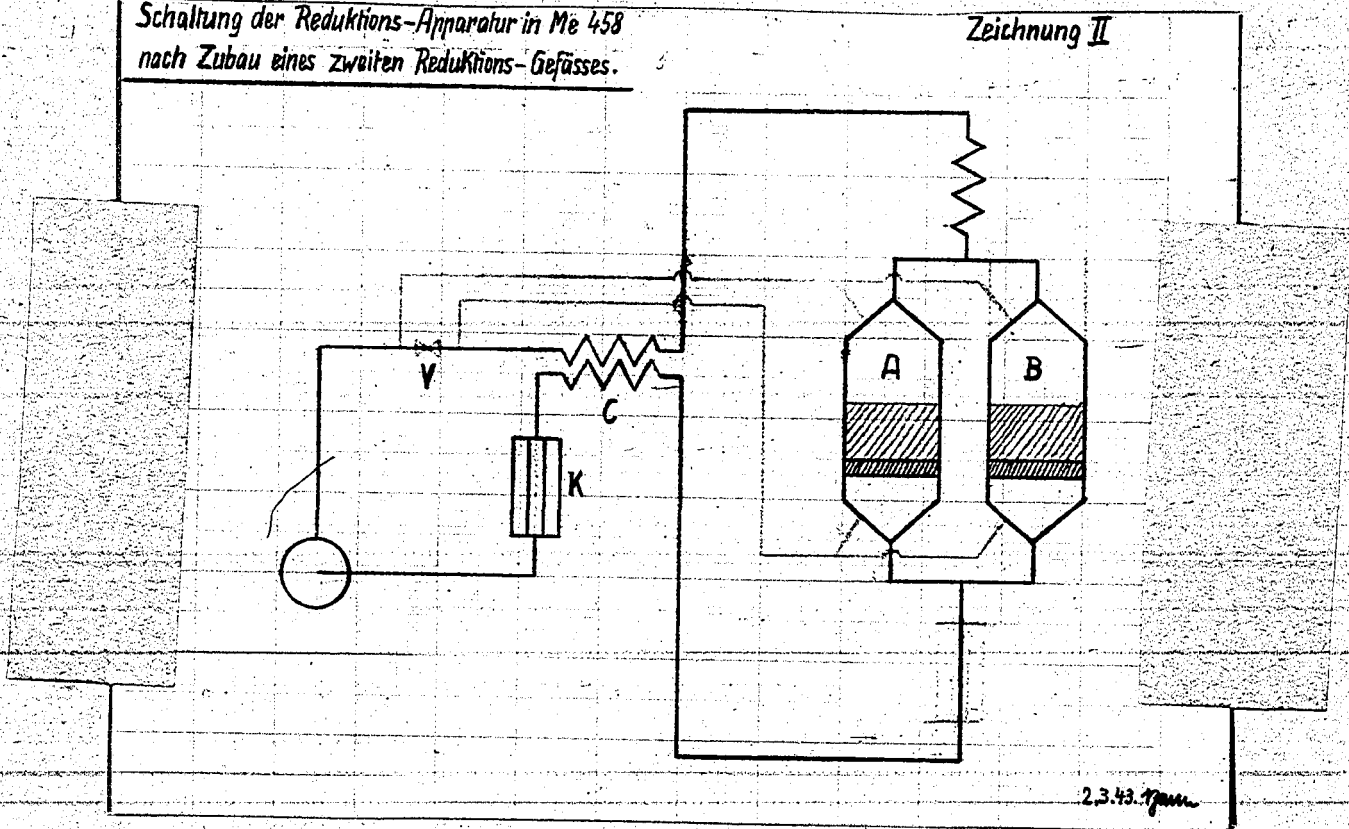
Während einer Reduktion bilden sich durch die Anwesenheit von Stickstoff im Wasserstoff etwa 2 - 3 kg NH₃, die beim Trocknen des Kieselgels als $\approx n/2$ NH₃-Lösung mit dem Wasser zusammen austreten. Das NH₃ erweitert wahrscheinlich die Poren des Kieselgels und setzt dessen Aufnahmefähigkeit für Wasser allmählich herab.

2.) Im Verlaufe der folgenden Diskussion ergaben sich folgende Vorschläge zur Verbesserung und Erweiterung der Anlage und für eine eventuelle Neukonstruktion.

Zum Reduktionsbehälter: Da im Vergleich mit der Reduktionszeit die Vorbereitungs- und Nachbehandlungszeit verhältnismäßig lang ist, kann ein zweiter Behälter gleicher Größe dem vorhandenen parallel geschaltet werden, z.B. in folgender Schaltweise:

Schaltung der Reduktions-Apparatur in Me 458
nach Zubau eines zweiten Reduktions-Gefäßes.

Zeichnung II

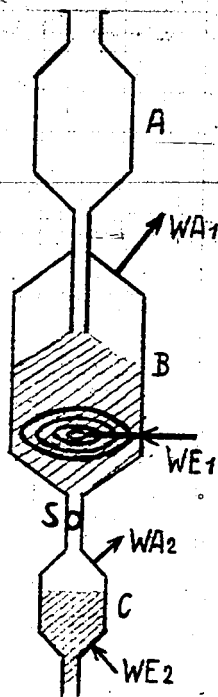


Es ist dabei jeweils ein Behälter (A, B) in Betrieb. Das Abkühlen des Kontaktes kann mit Hilfe des Schiebers V durch denselben Kreislauf bewirkt werden (in die Zeichnung ist außerdem ein Regenerator C zur besseren Wärmeausnutzung eingezeichnet).

Es kann auch eine kontinuierliche Fahrweise eingerichtet werden, dafür kommen z.B. folgende zwei Anordnungen in Betracht.

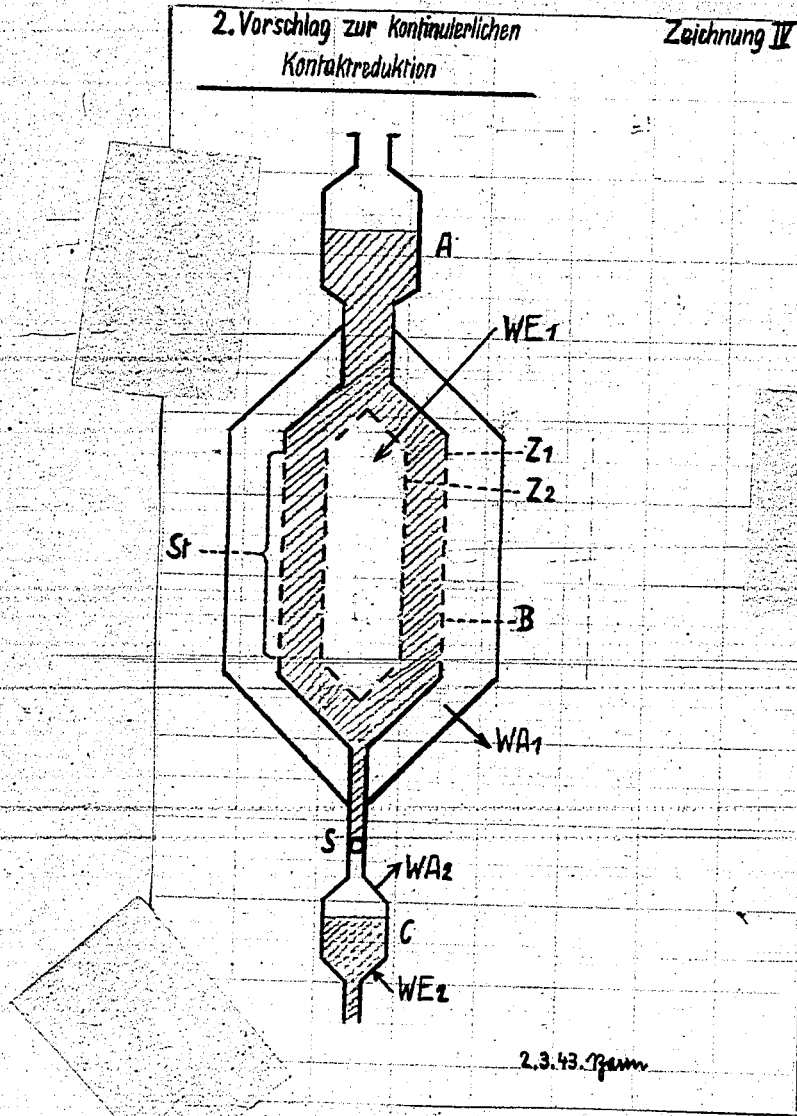
Vorschlag zur kontinuierlichen Kontaktreduktion

Zeichn. III



2. Vorschlag zur kontinuierlichen Kontaktreduktion

Zeichnung IV



Im Falle III tritt der Wasserstoff durch ein mit einem entsprechenden Profil ausgeführtes System von konzentrischen Ringen durch Öffnungen nach unten ein (WE1) und durchstreicht von unten nach oben den Schüttkegel in B. Die Schleuse bei S trägt den Kontakt kontinuierlich aus. Eine solche Vorrichtung würde wegen der ausgezeichneten Fließeigenschaften des Kontaktes und seiner großen Härte kaum prinzipielle Schwierigkeiten bieten. Etwaige Unregelmäßigkeiten in der Schichtdicke des Kontaktes könnten durch Anbringung von Leitblechen und entsprechende Formung des H₂-Eintrittstrostes ausgeglichen werden.

Der Vorschlag IV trägt dem Umstand Rechnung, daß die Schichtdicke möglichst gering gehalten werden soll. 2 konzentrische Zylinder (Z1, Z2) sind über die Strecke Sf durchlocht zugeführt. Der Wasserstoff geht entweder von innen (WE1) nach außen (WA1) oder, vielleicht mit gleichmäßigerer Verteilung, umgekehrt.

Die Behälter C in III und IV können mit dem in den Kreislauf eintretenden Frischwasserstoff gekühlt werden (WE2 - WA2), da die H₂-Menge zum Kühlen der kleinen Kontaktmenge/Zeiteinheit ausreicht. Die Verwendung von Frischwasserstoff hat den Vorteil, daß der Kontakt nach der Reduktion nur mit sehr trockenem Wasserstoff in Berührung kommt.