

A. 506 / Beh.

22993

37

Boheizung

den

Schneiderschweißform

mit Staub.

POOR
COPY

37

22994

Inhaltsverzeichnis

- A) Die Verbrennung und Vergasung von Kopffilterstaub mit Sauerstoff und Luft .
- B) Verwendung des Kopffilterstaubes zur Beheizung des Schneiderschmelofens bei Herstellung von Generatorgas und körniger Grude .
- C) Zusammenfassung .

POOR
COPY

37

A. Die Verbrennung u. Vergasung von Kopffilterstaub mit

Sauerstoff u. Luft .

Für die nachfolgende Rechnung ist eine Staubanalyse angenommen, wie sie sich im praktischen Betrieb beim Schneiderofen 3 in Kombination mit dem Hilfsgenerator ergeben hat. Der Einfachheit halber ist der Schwefel zur Asche geschlagen worden.

Die Verbrennungsbedingungen sind so untersucht worden, daß angenommen wurde, daß einmal alles restlos zu CO_2 , das andere Mal alles zu CO verbrannt wird mit reinem Sauerstoff. Über die jeweilige Wärmebilanz ist dann später der Stickstoff als Ballast hineingerechnet und dann ist die Verbrennungstemperatur für die einzelnen Vergasungsmöglichkeiten auch wieder über die Wärmebilanz gefunden worden.

Die Grudestaubanalyse lautet :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 62 \% \\ \text{H}_2 &= 2 \% \\ \text{S} &\} = 36 \% \\ \text{A} &\} \\ \text{Hu} &= 5085 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Die Verbrennung von 1 kg Staub mit reinem O_2 ergibt :

1.) Zu CO_2 u. H_2O

$$\begin{array}{rcl} 0,62 \text{ C} & + & 1,260 \text{ m}^3 \text{ O}_2 & = & 1,260 \text{ m}^3 \text{ CO}_2 \\ 0,02 \text{ H}_2 & + & 0,122 \text{ " " } & = & 0,244 \text{ " H}_2\text{O} \\ \hline 1,00 \text{ Kg} & + & 1,382 \text{ " " } & = & 1,504 \text{ " Gas} \end{array}$$

freiwerdende Wärme + 5085 Kcal.

POOR
COPY

37

22996

2.) Zu CO und H₂

$$0,62 \text{ C} + 0,630 \text{ m}^3 \text{ O}_2 = 1,260 \text{ m}^3 \text{ CO} = 3510 \text{ Koal.}$$

$$0,02 \text{ H}_2 = 0,244 \text{ m}^3 \text{ H}_2 = 576 \text{ "}$$

$$1,00 \text{ kg} + 0,630 \text{ m}^3 \text{ O}_2 = 1,504 \text{ m}^3 \text{ Gas} = -4086 \text{ Koal.}$$

$$+5085 \text{ "}$$

$$\text{freiwerdende Wärme :} \quad +1000 \text{ Koal.}$$

Daraus ergibt sich Schaubild. 1. Bei Linie a ist völlige Verbrennung, also 100 % CO₂ in der trocknen Gasanalyse erreicht, bei Linie b ist restlose Umwandlung in CO, also 100 %-ige Umwandlung des Kohlenstoffs in CO vorhanden. Analog verläuft H₂O als Verbrennungswasser bzw. H₂ als Gas. Die Linie I zeigt die freiwerdenden Wärmemengen des Umwandlungsprozesses die zur Deckung der Verluste, bzw. zur anderweitigen Benutzung zur Verfügung stehen. Mit der nach Abzug der unumgänglichen Verluste (Strahlung, Schlackenwärme, fühlbare Wärme der Abgase) restlich zur Verfügung stehenden Wärmemenge kann z.B. bei Vergasung mit Luft oder Linde Luft eine gewisse Menge N₂ als Ballast mit durch den Prozess geschleppt werden oder es kann mit zusätzlichem C und Wasserdampf Wassergas gemacht, oder Dampf erzeugt werden u.s.w.

Die im Abgas gebunden bleibende Wärme ist von der 0 - 0 Linie nach unten aufgetragen.

Die Linie II zeigt den benötigten Sauerstoff für jede Gaszusammensetzung die zwischen völliger Verbrennung und restloser Vergasung zu CO ohne Zusatz von Wasserdampf möglich ist. Das Diagramm ist in dieser Form von der Verbrennungstemperatur unabhängig.

POOR
COPY

37

Um die Wärmeverluste bestimmen zu können muß eine Verbrennungs- bzw. Vergasungstemperatur angenommen werden. Sie soll in diesem Fall 1450° sein.

Die mittlere, spez. Wärme des Gases in Linie a errechnet sich zu 0,473, in Linie b zu 0,313 zwischen 15° und 1450° . Wird der Strahlungsverlust zu 5% der eingeführten (gebundenen) Grudestaubwärme angenommen und der Wärmeverlust in der geschmolzenen Asche zu 500 Kcal. pro kg Schlacke eingesetzt, dann ergibt sich folgende Wärmebilanz:

eingeführt m. 1 kg Staub	in Gas gebunden	im Abgas fühlbar	Strahlung	Schlacken- wärme	Als Rest verfügbar
a) 5085	∅	1020	250	180	+ 3635
b) 5085	- 4085	685	250	180	- 115

Im Schaubild 2 unten sind die Verluste eingetragen. Die Linie c gibt an, daß die Wärmebilanz gerade aufgeht, wenn 1 kg Grudestaub bei der angenommenen Temperatur von 1450° mit $0,67 \text{ m}^3$ reinem O_2 ohne Vorwärmung oder Wärmereneration vergast wird, wobei $1,49 \text{ m}^3$ Gas (trocken) entstehen die 3850 Kcal. gebundene Wärme führen. Der Vergasungswirkungsgrad wäre:

$$\frac{3850}{5085} = \text{rd. } 76\%$$

Die trockene Gasanalyse errechnet sich zu:

CO_2	=	4,0 %
CO	=	80,8 %
H_2	=	15,2 %
Hu	=	2570 Kcal.

Zwischen Linie c und b würde die in dem Umwandlungsprozess entwickelte Wärme bei der angenommenen Temperatur von 1450° zur Deckung der Verluste nicht ausreichen, d.h. wird weniger als $0,67 \text{ m}^3$ rein. O_2 pro kg Staub gegeben, dann sinkt die Temperatur unter 1450° .

Zwischen c und a ^{ist} immer mehr Wärme frei, je weiter man nach links geht, d.h. je mehr Sauerstoff gegeben wird. Es kann also in steigendem Masse N_2 als Ballast auf 1450° erwärmt werden, damit der in dem blauen Dreieck gekennzeichnete Wärmeüberschuss auf 0 zurückgeht. Bei der Linie "Luft" ist gerade 79% N_2 im Sauerstoff-Stickstoffgemisch erreicht.

Zwischen Linie c und "Luft" liegen also alle möglichen Vergasungen mit sauerstoffangereicherter Luft bei 1450° .

Zwischen "Luft" und a bleibt unter allen Umständen bei Verbrennung mit Luft ein Wärmeüberschuss (schraffiertes Dreieck), der irgendwie verbraucht werden muß, wenn die Temperatur bei 1450° gehalten werden soll.

Links von a würde Sauerstoff im erzeugten Gas auftreten.

Das Schaubild 2 hat ebenso wie die in Schaubild 3 eingetragenen dazugehörigen trockenen Gasanalysen und Gasmengen selbstverständlich nur Gültigkeit für die Verbrennungstemperatur von 1450° . Bei niedriger Gastemperatur z.B. 1400° werden die Gasanalysen besser, weil die Wärmeverluste (fühlbare Wärme der Abgase) geringer sind und die Linie "Luft" nach rechts rücken kann, wo, wie Schaubild 1 zeigt, mehr CO gebildet wird.

In Schaubild 4 sind nun in gleicher Weise die Linien für eine Brennerraumtemperatur von 1400° , 1300° , 1200° , 1100°

und 1000° bei Vergasung mit Luft eingetragen. In diesen Linien würde also die freiwerdende Wärme der CO_2 - bzw. CO -Bildung die Wärmeverluste durch Strahlung fühlbarer Wärme der abziehenden Gase und der abziehenden Reinasche bei der jeweiligen Temperatur gerade decken. Die Linien sind so gefunden das zunächst aus der Wärmebilanz das Schaubild 1 errechnet ist, wieviel N_2 als Ballast bei der betreffenden Temperatur noch mit durch den Prozess geschleppt werden

kann auf Grund der freiwerdenden Wärmemengen, die nach Abzug der Wärmeverluste durch die Asche, die Strahlung und die stickstofffreien Reaktionsgase noch übrig bleibt. Diese Stickstoffmengen sind jeweils durch die schrägen Linien 1000, 1100, 1200 u.s.w. gegeben. Wo diese Linien die Stickstofflinie $\frac{79}{21} \times \text{O}_2$, also die Linie des atmosphärischen Stickstoffs, die der Sauerstofflinie pro 1 kg Staub entspricht schneidet, findet die Vergasung mit Luft statt. An dieser Stelle geht also gerade die Wärmebilanz ^{bei Vergasung mit Luft} bei der betreffenden Temperatur mit - 0 auf. Schaubild 5 zeigt die dazugehörigen trockenen Gasanalysen, Gasmengen und Gasheizwerte.

Dieses Diagramm ist richtig, für Temperaturen von 1400° , vielleicht noch 1300° wo man annehmen kann, daß sich in der wegfliegenden oder geschmolzenen Asche kein nennenswerter Betrag an Brennbarem mehr befindet. Für niedrigere Temperaturen bedarf dieses Schaubild einer Berücksichtigung des Unverbrahten im Flugstaub. Aus Literatur und eigenen Versuchen ist bekannt, daß sich z.B. bei 1000° in der Staubvergasung mit Luft (ohne Vorwärmung) kein besseres Gas wie etwa 10 - 20 % CO erzeugen läßt (gegen rd. 25% CO im Schaubild 5 bei 1000°) .

POOR
COPY

37

Da bei dieser Temperatur, bereits erhebliche Mengen Unverbranntes im Flugstaub vorhanden sind, wird die Wärmebilanz weiter mit der fühlbaren Wärme dieses "überflüssigen Brennstoffs" belastet, es besteht also die Tendenz, zur Deckung dieses zusätzlichen Wärmeverlustes wieder mehr CO_2 zu bilden.

Nun erhält man bekanntlich im lagernden Grudebrennstoffbett, für das die gesamten Schaubilder theoretisch ohne Einschränkung genau so gültig sind, wie für Staubvergasung (wenn man von den praktischen Schwierigkeiten der Erweichung und Schmelzung der Asche im Brennstoffbett absieht) bei 1000° tatsächlich ein Gas mit etwa 25 und mehr % CO .

Für das Schaubild 6 ist die Annahme gemacht, daß bei 1000° bis 50 % Brennbares im Flugstaub sind, bei 1100° bis 35 %, bei 1200° bis 20 %, bei 1300° bis 10 % und bei 1400° bis 0 %. Damit erhält man dann im Schaubild 7 und endgültig im Schaubild 8 die ungefähren Verhältnisse für die Vergasung von Schneider-Kopffilterstaub mit Luft bei Temperaturen von $1000 - 1450^\circ$ ohne Luftvorwärmung. Dies letzte Schaubild ist über den Temperaturen als lineare Abcisse aufgetragen.

Man sieht, daß unter den gemachten Annahmen bei Temperaturen die unter 1100° sinken die Vergasung wieder schlechter werden muß, weil dann die unvergasten Flugstaubmengen erhebliche Wärmeverluste bedingen und zwar um so mehr je schlechter der Ausbrand bei sinkenden Temperaturen wird. Man wird nach den am Winklergenerator gemachten Erfahrungen bei Temperaturen um 1000° kaum mit einem besseren Ausbrand wie 50 - 55 % Asche im Flugstaub rechnen dürfen, da die Verhältnisse bei Winkler mit Oberwind, der in das bereits hochehitze Gas-Staubgemisch hineinbrennt, ähnlich liegen dürften, wie die Vorgänge gegen Ende der Staubvergasung.

POOR
COPY

37

Die theoretische Prüfung bestätigt die in der Praxis gefundene Tatsache, dass aus Grudestaub bei 1000° mit Luft kein besseres Generatorgas erblasen werden kann, als etwa 600 bis 700 WE. Bei höheren Temperaturen werden die Gasanalysen schlechter wegen der steigenden Wärmeverluste. Will man aus Grudestaub bei höheren Temperaturen brauchbares Generatorgas machen, dann muß die Luft möglichst hoch vorgewärmt werden.

Alle Diagramme und Überlegungen setzen voraus, dass die errechneten stöchiometrischen Verhältnisse bei den angenommenen Temperaturen tatsächlich erreicht werden, d.h. dass die Berührungszeiten und Reaktionszeiten zwischen CO₂ und Staub genügend lange andauern um die betreffende Gaszusammensetzung zu erreichen. Nach den Erfahrungen am Winkler - Generator und unter Berücksichtigung, dass der Staub bereits mit 200° bis 250° zur Verbrennung gelangt darf man annehmen, dass dies zutrifft. Letzten-Endes kann hier nur der Versuch entscheiden. Sollten die Berührungszeiten in der Schwebung ungünstiger werden als angenommen, dann verschieben sich die Temperaturen nach links d.h. es würde mehr Unverbranntes in der Asche bleiben als angenommen und die Brennergasanalysen würden schlechter als im Schaubild 8.

B.) Die Verwendung des Kopffilterstaubes zur Beheizung des
Schneiderschmelofens.

1. Art der Anordnung.

Der Stagenschmelofen soll mit einer vorgebauten Verbrennungskammer versehen werden, in der der im Kopffilter abgeschiedene brennfertige, heiße Grudestaub mittels Luft unmittelbar verbrannt bzw. vergast wird. Die heißen Verbrennungsgase werden mit kaltem, entteertem Umwäl gas das hinter der Kondensation entnommen wird auf die für die Schwelung geeignete Temperatur von 750° - 850° abgestimmt. Durch diese Art der Zumischung findet keine Veränderung der Qualität des Endgases statt. Ein Schema der neuen Anordnung ist im Bild 9₁₀ gegeben.

Der in dem Vorsichter abgeschiedene feine Trockenbraunkohlstaub wird in die Verbindungsleitung zwischen Brennkammer und Stagenschmelofen eingedreht und unmittelbar verschwelt und später im Kopffilter als Brennstaub- Grude gewonnen und ^{im} die Brennkammer überführt.

Die grobkörnige Trockenbraunkohle wird auf dem obersten Rost eingedreht und durchläuft den Ofen von oben nach unten. Vom untersten Schmelrost wird die körnige heiße Grude ausgetragen zwecks anderweitiger Verwendung z.B. zur Herstellung von Mischgas mit Sauerstoff, zur Wassergasherstellung nach Vorschlag Dr. Pattenhausen (Bericht vom 28.7.30), zur Kesselbeheizung u.s.w.

POOR COPY 37

Wird der Brennstaub restlos zu CO_2 verbrannt, dann würde ein Minimum von Staub für die Beheizung des Schmelzofens notwendig sein. Die Erfahrungen mit dem gasbeheizten Stagenofen haben jedoch gezeigt, dass man dann nur auf eine Endgasqualität von etwa 400 - 500 WE kommt. Die Verbrennung soll also so angenommen werden, dass ein möglichst hoher Endheizwert als Addition von Brennkammergasheizwert + Schmelzgasheizwert entsteht. Zu erstreben ist mindestens ein Heizwert von 800 - 900 kcal. (35 - 735,5) mit dem die Gasmachine noch gut arbeiten können wenn gleichzeitig der Wasserstoffgehalt des Gases niedrig ist.

Schaubild 8 zeigt, dass die Staubvergasung einen um so höheren Brennkammerngasheizwert ergibt, je niedriger die Temperatur liegt, andererseits wächst gleichzeitig mit sinkender Verweiltemperatur die notwendige Brennstaubmenge stark an. Insofern kommen wegen der Aschebeseitigung nur zwei Temperaturgebiete für die Brennkammervergasung in Frage:

- a) Vergasung um 1000 - 1200° mit körniger, krümeliger Ascheabfuhr.
- b) Vergasung bei Temperaturen über 1350 - 1450° mit flüssigem Schlackeabstich.

Der letztere Temperaturbereich wird - vorausgesetzt, dass ein für unsere Asche brauchbares Steinmaterial gefunden wird - sicher die bessere Beseitigung der Asche ergeben. Es muß soviel Asche aus der Brennkammer entfernt werden, als es dem natürlichen Aschegehalt der verbrannten Grude entspricht. Da die Ascheausscheidung in der Kammer mit einem mehr oder weniger hohen Wirkungsgrad behaftet ist, wird eine gewisse Aschemenge als feinstes Korn in ununterbrochenem Kreislauf zwischen Brennkammer-Etagenofen-Kopffilter-Brennkammer bleiben und der tatsächlichen Aschegehalt des Brennstaubes stark erhöhen.

POOR
COPY

37

Es ist zweifelhaft ob bei einer Staubvergasung um 1200° die Asche in trockener, krümeliger Form abgeführt werden kann, ohne dass die Brennkammer ein sogenannter Kühlrost eingebaut ist. Wäre ein Kühlrost nötig, so bedeutet das eine unangenehme Belastung der Schmelerei, weil im Kühlrost bis 20 % der verfeuerten Wärme abgeführt werden, die natürlich eine Ausbildung des Kühlrostes als Dampfkessel bedingen, weil für warmes Wasser keine Verwendung ist. Sowohl vom Standpunkt der Wärmewirtschaft als auch wegen der besseren Beseitigung der Asche erscheint der flüssige Schlackenabstich besser. Außer der Mauerwerksfrage bietet die Verbrennung mit flüssigem Schlackenabstich konstruktive Schwierigkeiten an der Stelle, wo die kalten Umwälgase zugemischt werden. Es müssen nämlich dort die heißen Gase von einer Temperatur bei der die Schlackentröpfchen noch dünnflüssig sind, so schnell auf etwa 800° abgekühlt werden, dass keine Schlackenverkrustungen an der Übergangsstelle auftreten können.

Eine Gefahr für Verklebung des untersten Schmelrostes besteht kaum; man darf annehmen, dass der eingedrehte T.B.K.-Staub die letzten Ascherestestlos kühlt und erhärtet, so, dass sie die ^{heissen} Rostschlitze bei Temperaturen um $650 - 700^{\circ}$ passieren können.

2. Berechnung der Spülgasmengen :

Für die Berechnung der Spülgasmengen etc. ist angenommen:

Spülgaseintrittstemperatur vor T.B.K.-Staub Eindr.	800°
Gasaustrittstemperatur Schmelofen oben	280°
Umwälgastemperatur	15°
Temperatur der körnigen Grude	550°
Temperatur der Staubgrude unterhalb Kopffilter	280°
Temperatur der Staubgrude im Brenner	200°

POOR
COPY

37

Feiner Standard v. d. Heydt - Kohle :

Grude : 0,573 kg
 Urteer: 0,163 "
 Gas: 0,183 " = 0,13 m³ (15° - 735,5)
 Bl.-Wasser 0,081 "

1,000 kg
 Feuchtigkeit 0,087 " = 8 % H₂O-gehalt d. T.B.K.

1 kg Trockensubstanz 1,087 kg
 in 1 kg " ist Asche " 0,127 kg = 11,6 % Aschegeh. d.T.B.K.

Der Wärmebedarf für Schwelung errechnet sich bei 70 % körniger Grude und 30 % staubhaltiger Grude und 95 % abgeschiedenen Teer unter Berücksichtigung von 60° Temperatur in der T.B.K. zu :

232 Koal.
 + 68 " für Strahlung dazu angenommen

200
Nachtrag und durch gest. Wärmeabg. effizient

rd 300 Kcal = Gesamtwärmebedarf pro 1 kg Trockensubstanz + 0,087 H₂O

Die Gesamtpülgasmenge pro 1 kg Trockensubstanz + 8 % H₂O ist dann

$X - (800^{\circ} - 280^{\circ}) \cdot 0,34 = 300$ *1,13!*

X = 1,7 m³ bei einem Temperaturgefälle von 520°

Zum Vergleich

Schneideröfen 3 = 1,6 " " " " " 500°
 Seidenschnur " = 1,5 " " " " " 450°

Daraus ergibt sich die Brennergasmenge und Umwülgasmenge

zu:

op. Staubbrennergasmenge. t° + op. Umwülgas . 15° = op. 1.7.800 $^{\circ}$

Verbrennungs- temperatur	Brenner- gasmenge	Umwülz- gasmenge	Hu im Endgas o. Benzin	Endgas- menge eff.	Endgas- menge 1000 WE
1000 $^{\circ}$	1,44	0,26	-	1,57	-
1100 $^{\circ}$	1,23	0,47	~ 950	1,36	~ 1,29
1200 $^{\circ}$	1,13	0,57	~ 940	1,26	~ 1,18
1300 $^{\circ}$	1,04	0,66	~ 910	1,17	~ 1,06
1400 $^{\circ}$	0,96	0,74	870	1,09	0,95
1450 $^{\circ}$	0,93	0,77	840	1,06	0,89

Die Unterlagen für die Rechnung stammen aus Schaubild 8 .

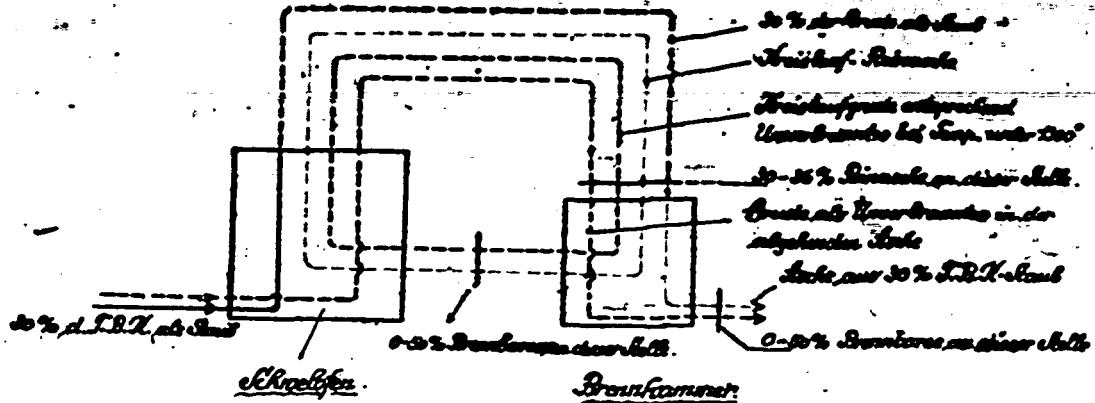
Es ist der Einfachheit halber nicht berücksichtigt, dass im Brennergas auch etwas Wasserdampf ist, sowie reichliche Mengen Asche und Unverbranntes, die ja auch noch zum Teil erhebliche Wärmemengen (z.B. 40 WE für die Kreislaufasche bei 1400 $^{\circ}$ Brennkammertemperatur) an den Etagenofen während ihres Kreislaufes abgeben. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen, sowie der hohen Gesamtspülgasmenge und der hohen, angenommenen Abstrahlung der Brennerkammer von 5 % der verbrannten Grude dürften die später errechneten Staubgrudemengen für die Brennkammer in der Praxis vielleicht noch unterschritten werden.

POOR
COPY

37

3. Berechnung der zu verbrennenden Staubgrude:

Aufteilung des Brennerstaubes in Brenngrude, Kreislaufasche und Grude die Gas unverbrennt darstellt:



in (1kg Trockensubstanz =) 0,573 kg Grude sind 0,127 kg Reinasche = 22,2 %

1 kg Kopffilterstaub mit 0,36 kg Reinasche + 0,64 kg Brennbare teilt sich demnach auf in:

- Brennbare im natürlichen Grudestaub = 0,64 kg
- Reinasche im natürlichen Grudestaub = 0,18 "
- Kreislaufreinasche = 0,18 "

oder:

1 kg Kopffilterstaub = 0,82 kg Staubgrude
+ 0,18 " Kreislaufasche;

d.h. die Ascheabscheidung in der Brennkammer, die selbstverständlich so gut sein muß, dass die gesamte mit der natürlichen Grude eingeführte Asche laufend ausgetragen wird, ist mit rd. 50 % Wirkungsgrad angenommen, bezogen auf die eff.

Im ursprünglichen Kopffilterstaub vorhandene Asche. Sollte die Abscheidung in der Praxis schlechter werden, dann ist mehr Kreislaufasche vorhanden und die Gasanalysen in Schaubild 8 werden schlechter.

Das Unverbrannte in der Asche soll hier wie in Schaubild 6 wieder angenommen werden. Mit 50 % Unverbrannten bei 1000°, 35 % bei 1100°, 20 % bei 1200°, 10 % bei 1300° und 0 % bei 1400°. Zu diesem Zweck ist eine entsprechende zusätzliche Grudemenge sowohl der Kreislaufreinasche als auch der endgültig ausgetragenen Reinasche zuzurechnen. Die zusätzliche Grudemenge für die Kreislaufreinasche geht dabei ebenfalls im Kreislauf; ständig neu aufzubringen aus dem Schmelofen ist natürlich die mit der ausgetragenen Asche verloren gehende zusätzliche Grudemenge. Die dem Brenner zuzuführende Gesamtstaubmengen werden dadurch, dass die Zusatzgrudemengen aus Frischgrude mit 22% Reinasche stammen etwas geringer wie in Schaubild 6 angegeben ist, weil dort mit Zusatz - Kopffilterstaub mit 36 % Reinasche gerechnet ist. Damit müsste eigentlich eine geringe Verschiebung in den Brennergasanalysen gegen Schaubild 8 bei den Temperaturen 1300° - 1000° eintreten, was aber hier vernachlässigt ist, weil der Fehler wegen der Geringfügigkeit der Differenz in den Brennerstaubmengen wenigstens für 1300°, 1200° und 1100° sehr gering ist. Für 1400° und 1450° wo kein Verbrennliches in der Asche angenommen war, ist Schaubild 6 und damit die Analysen Schaubild 8 hier gültig.

POOR
COPY

37

Es ergeben sich folgende Tabellen:

Auf 1 kg Kopffilterstaub der ursprünglichen Annahme kommen in kg:

bei	Kopffilterstaub	Zusatzgrude für Unverbranntes	Grude in stündigem Kreislauf	Staub in den Brenner eingeführt.
1000°	1	0,32	0,32	1,64
1100°	1	0,147	0,147	1,294
1200°	1	0,062	0,062	1,124
1300°	1	0,025	0,025	1,053
1400°	1	0,0	0,0	1,0
1450°	1	0,0	0,0	1,0

Asche aus:

bei	Kopffilterstaub	Zusatzgrude	Umlaufgrude	Summa	in % des Brennerstaubs.
1000°	0,36	0,07	0,07	0,50	30,5
1100°	0,36	0,032	0,032	0,424	32,5
1200°	0,36	0,013	0,013	0,386	34,5
1300°	0,36	0,005	0,005	0,370	35,0
1400°	0,36	0,0	0,0	0,36	36,0
1450°	0,36	0,0	0,0	0,36	36,0

*) Bei 1450 - 1400° keine, bei 1300 - 1100° nur geringe Abweichungen gegen Schaubild 6 infolge des Kreislaufs des Unverbranntes.

POOR
COPY

37

23010
- 16 -

Ascheverhältnisse bezogen auf 1 kg Kopffilterstaub der ursprünglichen Annahme:

bei	Gesamtstaubstand direkt hinter Brenner	Darin Brennbares	Vom Rückstand abgeführt	1. Kreislauf
1000°	1,00	0,50 = 50 %	0,50	0,50
1100°	0,65	0,25 = 35 %	0,325	0,325
1200°	0,454	0,097 = 20 %	0,242	0,242
1300°	0,413	0,042 = 10 %	0,206	0,206
1400°	0,36	0,0	0,18	0,18
1450°	0,36	0,0	0,18	0,18

Gemäß Schaubild 6 und 8 und vorstehender Tabelle ergibt sich:

bei	Brennergasmenge pro 1 kg Kopf- filterstaub d. ur- sprüngl. Annahme aus Schaubild 8	Frischgrude- Verbrauch + Zusatzgrude für Unverbrann- tes	pro 1 m ³ Brenngas wird Grude verbraucht:
1000°	—	—	—
1100°	~ 4,5	0,82 + 0,147 = 0,967	0,215
1200°	~ 4,65	0,82 + 0,062 = 0,882	0,190
1300°	~ 4,75	0,82 + 0,025 = 0,845	0,178
1400°	5,00	0,82 + 0,0 = 0,82	0,164
1450°	5,12	0,82 + 0,0 = 0,82	0,160

POOR
COPY

37

23011

Auf 1 kg Trockensubstanz (= 1,067 kg T.B.K. mit 8% H₂O) zu verschmelzen verbraucht in m³ bzw. kg:

bei	Spülgas	Staub- brenner- gas	Dampf- gas	Grudestaub	Grudestaub in % der Gesamtgrude
1000°	1,7	1,44	0,26	—	—
1100°	1,7	1,23	0,47	0,310	54,0
1200°	1,7	1,13	0,57	0,215	37,5
1300°	1,7	1,04	0,66	0,185	32,0
1400°	1,7	0,96	0,74	0,156	27,0
1450°	1,7	0,93	0,77	0,149	26,0

Da nach den bisherigen Erfahrungen am Schneiderofen 3 und 2 etwa 30 % der Grude in Form von Kopffilterstaub anfallen, kann die Beheizung des Ofens zwischen 1450° und 1300° voraussichtlich so durchgeführt werden, daß die gesamte körnige Grude, d.h. also etwa 70 % der Grude anderen Zwecken zugeführt werden können. Das der Kombination Brennkammer - Schneiderofen entstammende Kraftgas hat dabei noch einen Heizwert von etwa 840. - 910 WE ohne die im Gas verbleibenden Gasbenzine.

Sollten die praktischen Versuche ergeben, daß eine Beheizung der Brennkammer zwischen 1200° - 1100° aus irgend welchen Gründen wünschenswert erscheint, dann könnten ohne weiteres größere Staubmengen dadurch hergestellt werden, daß man die Trockenkohle vor dem Siebter ganz oder teilweise über ein Walzwerk gehen läßt.

POOR
COPY 37

Die zum Schwelen von 1 kg Trockensubstanz = 1,087 kg Trockenbraunkohle mit 8 % H_2O nötige Gasmengen, Grudestaubmengen etc. sind in Schaubild 10 aufgetragen.

Herstellung von Gas mit geringerem Heizwert.

Selbstverständlich besteht die Möglichkeit Gas von geringerem Heizwert herzustellen, in dem der Kopffilterstaub in der Brennkammer vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird. Als Heizwert des Endgases tritt dann nur das Schwelgas auf in der Verdünnung durch die heizwertlosen Brennergase. Analog dem gasbeheizten Schneiderofen wird das Endgas dann 500 kcal haben.

Der Staubverbrauch der Brennkammer wird entsprechend geringer so daß ausser der körnigen Grude voraussichtlich eine geringe Brennstaubmenge zur anderweitigen Verfügung anfallen wird. Diese Beheizungsart, die voraussetzt, daß für die Kraftgasmischung im Werk andere hochheizkräftige Gase zur Verfügung stehen, wird ein Maximum an Teer- und Grudeanfall im Schneiderofen ergeben.

POOR
COPY

37

C. Zusammenfassung

Es soll die Beheizung des Schneiderschmelofens mit Kohlenstaub geprüft werden.

Theoretisch besteht die Möglichkeit den Schneiderschmelofen mit der anfallenden Kopffilterstaubgrude so zu beheizen, daß etwa 70 % der gesamt erzeugten Grude in Form von staubfreier, körniger Grude anderen Verwendungszwecken zugeführt werden kann.

Das mit der Kombination Staubbrennerkammer - Etagenschmelofen erzeugte Gas kann ohne die im Gas verbleibenden Restbenzine einen Heizwert von 850 - 900 WE (15° - 735,5) haben. Der Wasserstoffgehalt dieses Gases wird etwa 4 % betragen.

Der Mindestheizwert des erzeugten Gases kann - analog dem gasbeheizten Schneiderschmelofen - auf etwa 500 Kcal. kommen. In diesem Fall wird ein Maximum an Teer und körniger Grude produziert.

Sabel 21.3.31.

POOR
COPY

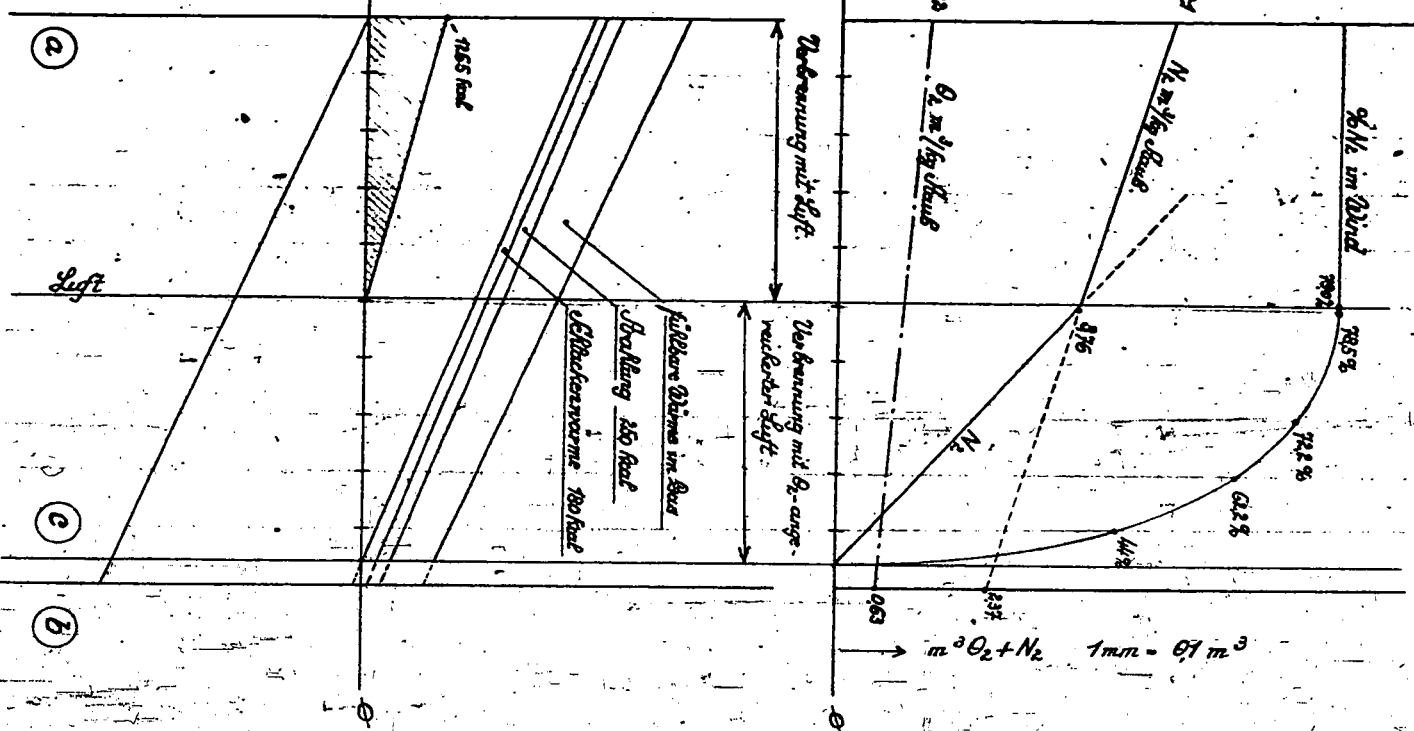
37

100

im Gas gebundene Wärme
1 mm = 100 kcal.

freiverdante Wärme
1 mm = 100 kcal.

% N_2 in O_2 - N_2 Gemisch 1 mm = 1%



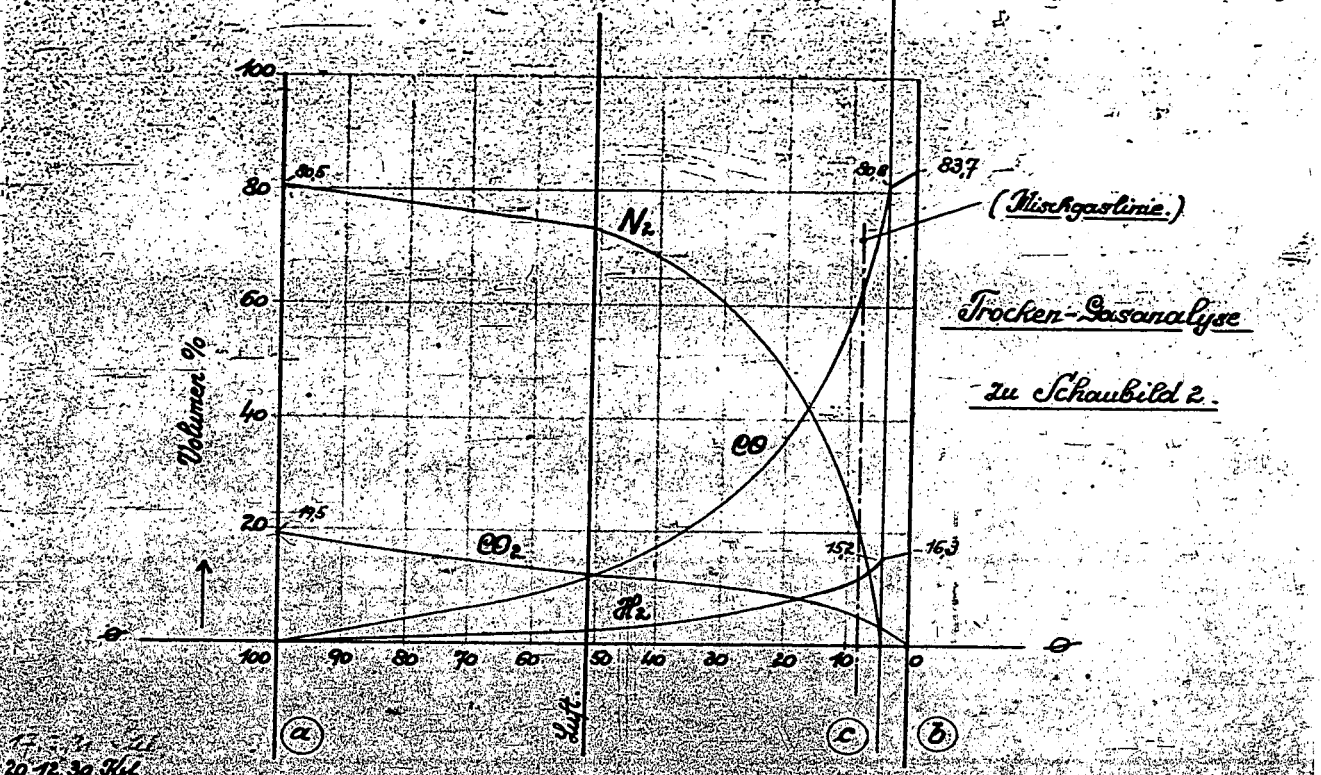
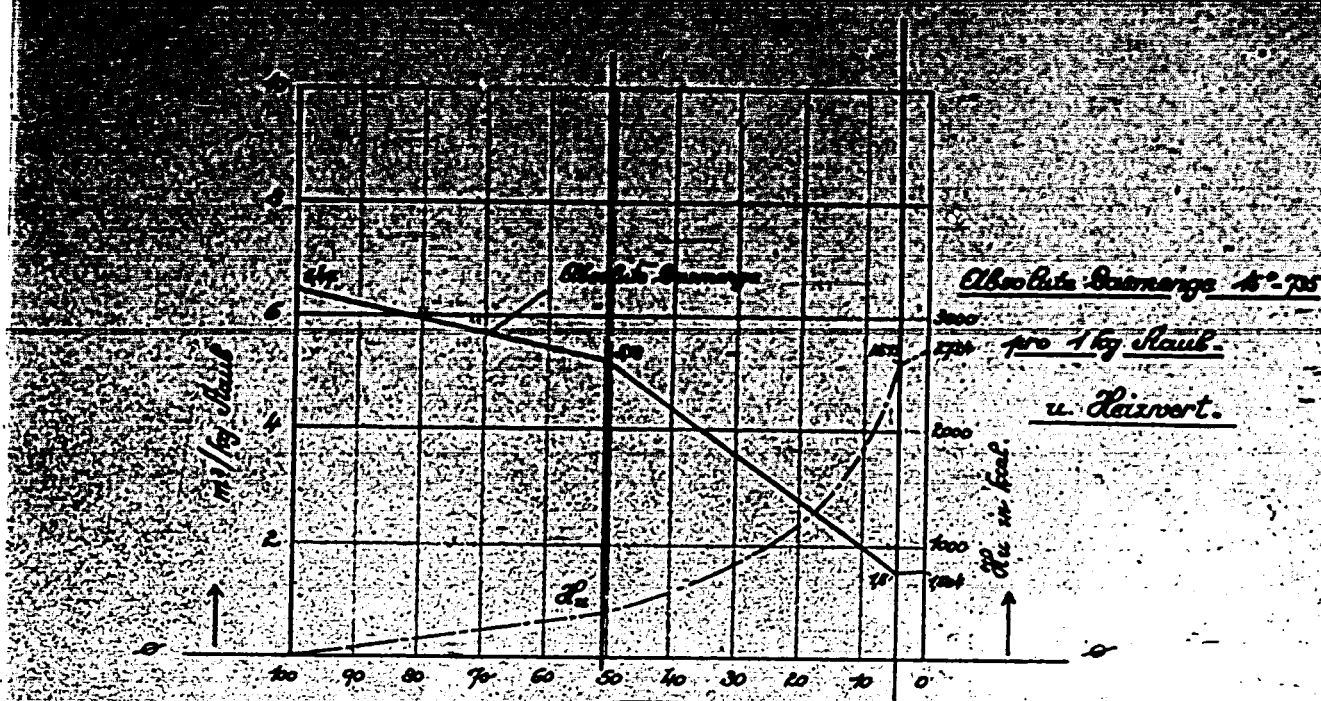
Alles bezogen auf 1 kg Dampf.

Schaubild 2.

23015

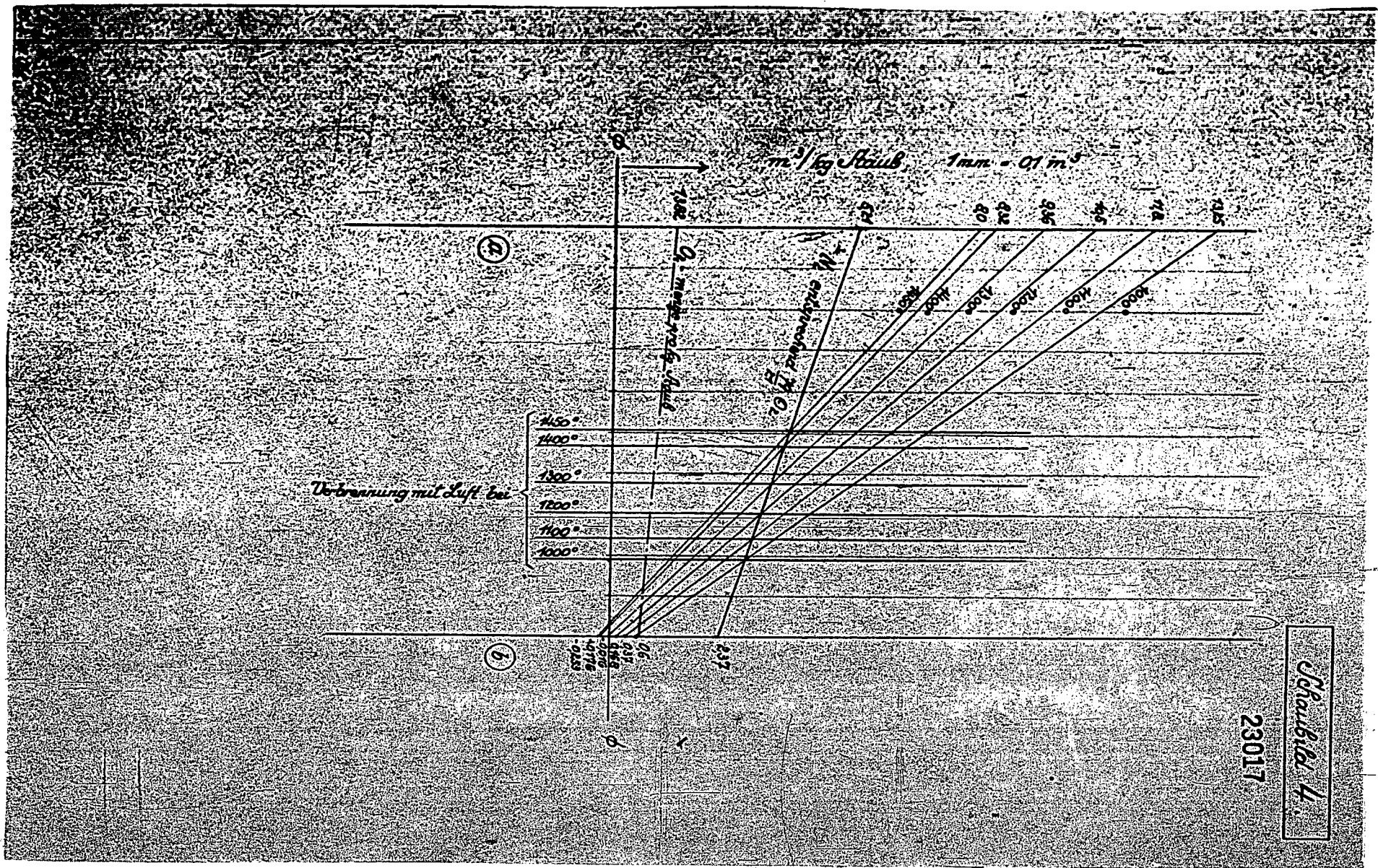
POOR COPY 37

23016



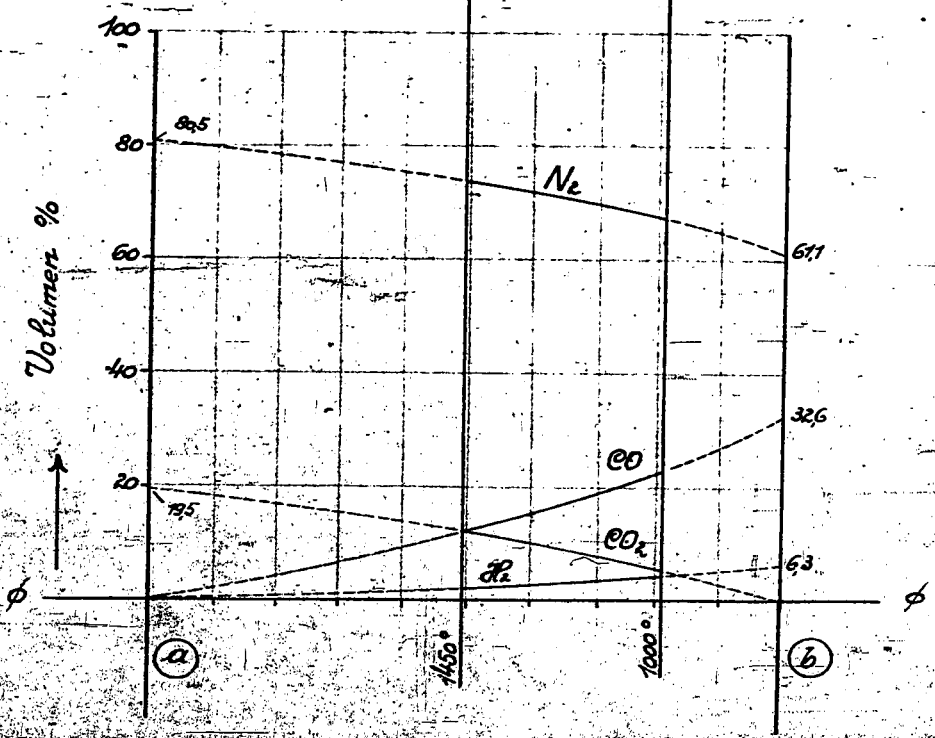
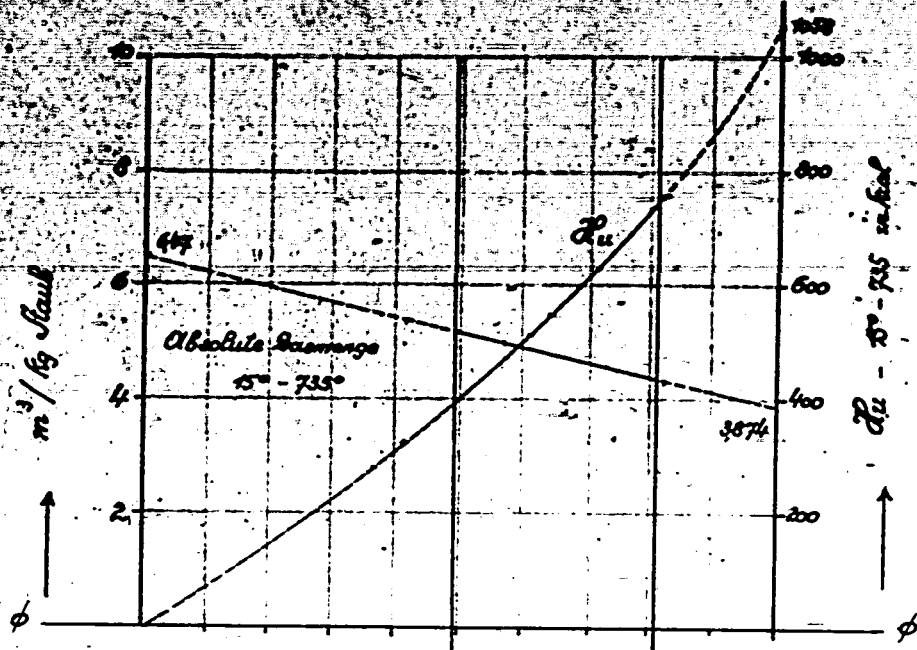
20.12.30 H.H.

POOR COPY 37



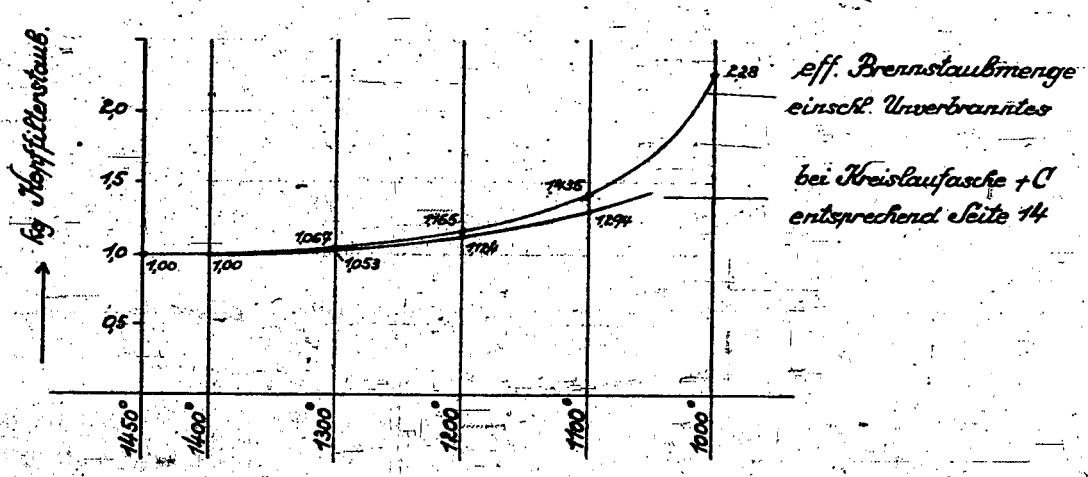
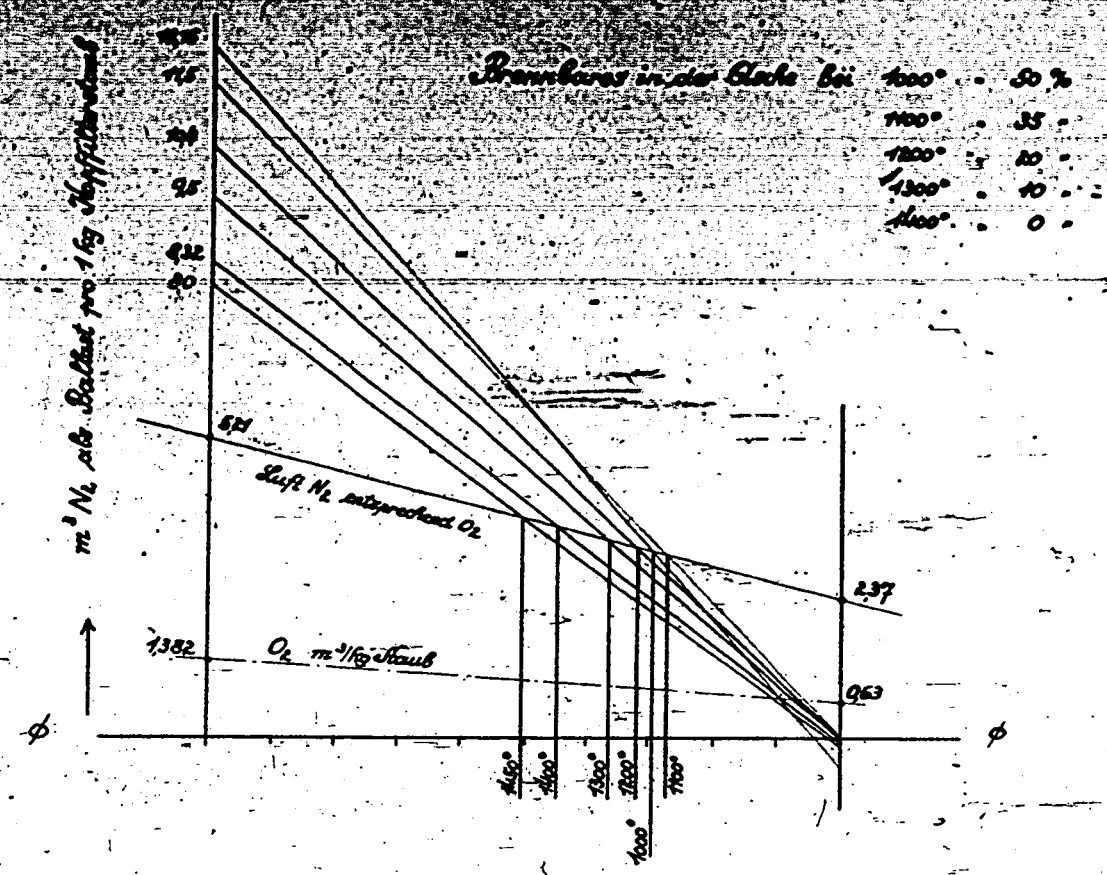
POOR COPY 37

Staubli 5
23018

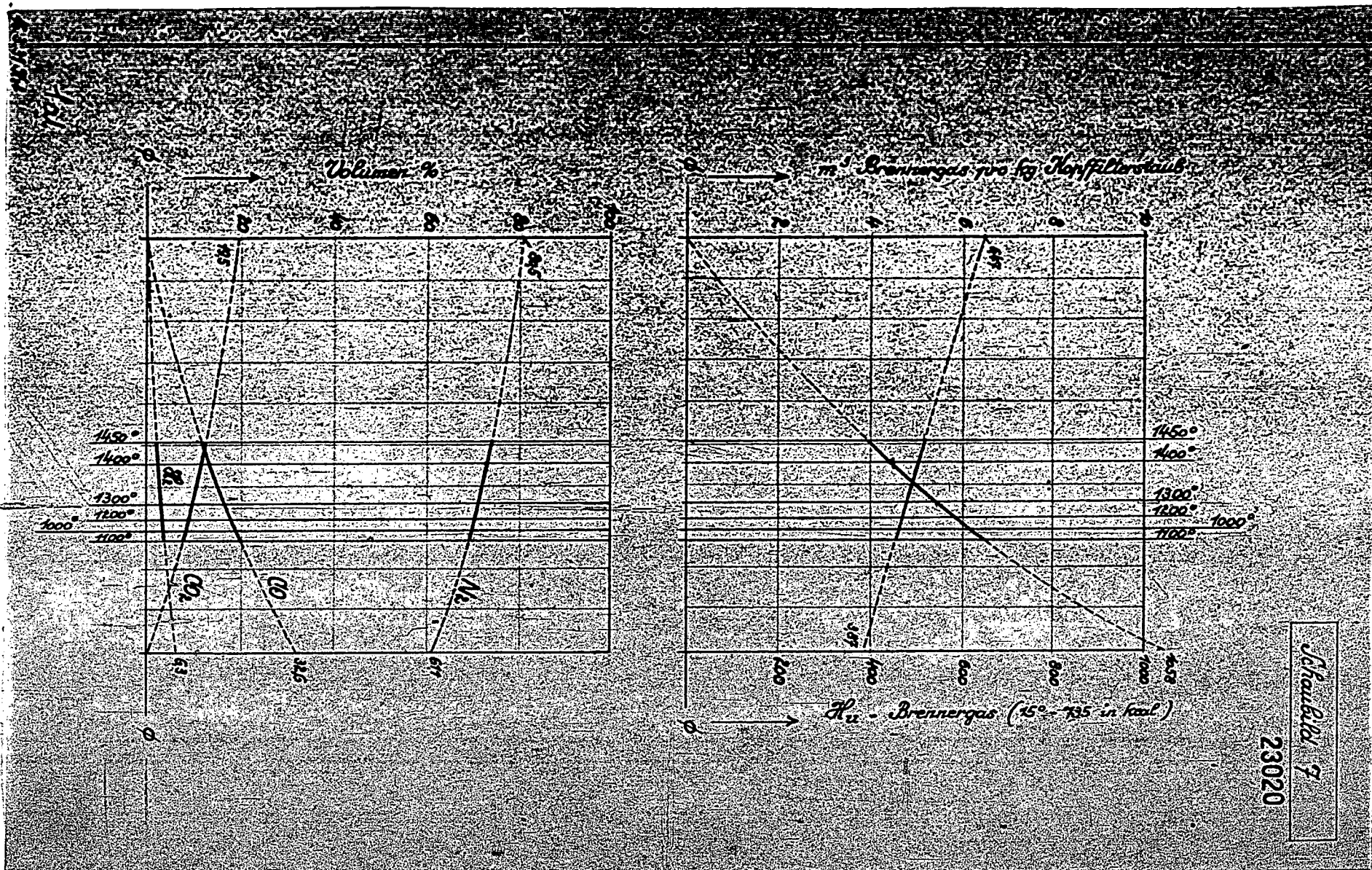


16. 2. 31. 1962

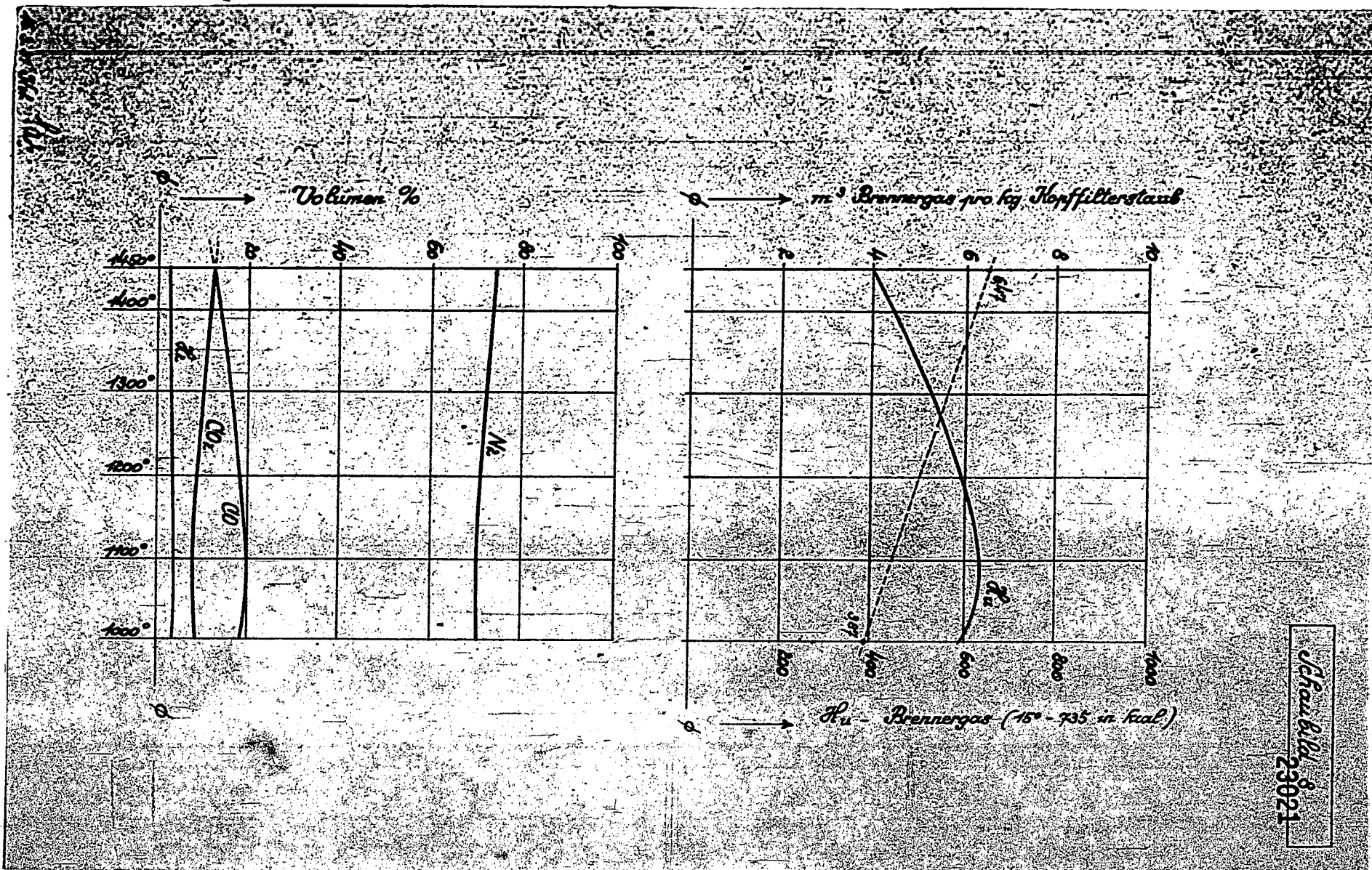
POOR COPY 37



16.3.31 JH

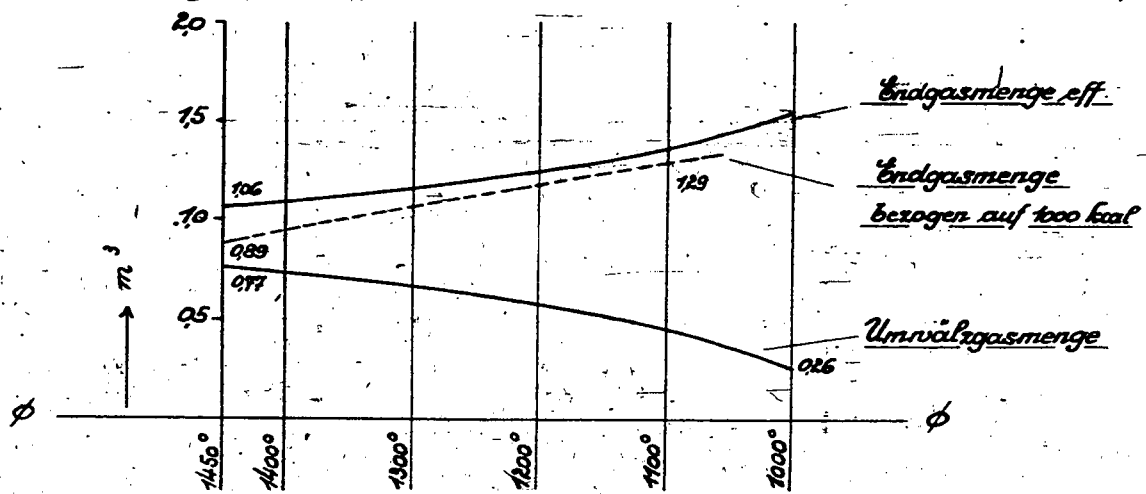
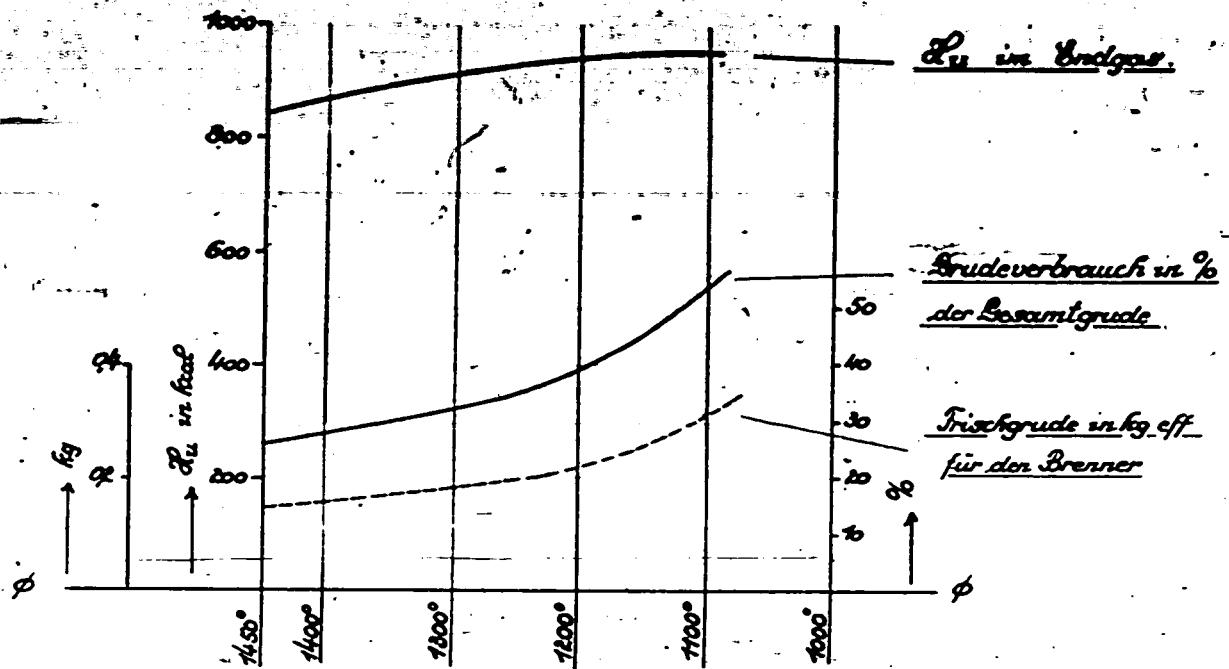


POOR COPY 37



POOR COPY 37

Skizze 10
23023



10.3.37 Kkt

alles bezogen auf die Schmelzung von 1 kg Trockensubstanz = 1087 kg T.R.K

mit 8% H_2O

POOR COPY 37

23024

22. Oktober 1941. 16/41.

Körny

38-A

Betr. Kontinentale Öl A.G.

Die Kontinentale Öl A.G. wurde am 27. März 1941 in Berlin gegründet.

Aktienkapital 80 Mill. RM. (Erhöhung auf 120 Mill. RM. geplant)
davon 30 " " Inhaberaktien (im Besitze von Banken)
" 50 " " Namensaktien (mit 50fachem Mehrstimmrecht, im Besitze von:
- 30 Mill. RM. Staat
15 " " DEA Elwerath, Wintershall,
Preussag, I.G.
2 " " Brabag
3 " " Steinkohlenindustrie (unter Pleiger)

Aufsichtsrat.

Vorsitzer : Reichsminister Dr. Funk
stellv. Vorsitz.: Staatssekr. Keppler und Neumann
Mitglieder: Prof. Dr. Krauch
Dir. Dr. Bütefisch
" " Fischer
General Thomas
Min. Rat Fetzner
Dir. Brochhaus
Gen. Dir. Rosterg
Minister Fischböck
Prof. Benz
Kranefuss
Dr. Damm
u.a.

Verwaltungsrat.

G.R. Fischer
Brochhaus
Blessing
Fischböck
Fetzner

Aufgabe der Gesellschafter:

Vertretung der Interessen der deutschen Erdölindustrie im Ausland, Erwerb von Beteiligungen an ausländischen Gesellschaften, Tätigkeit auf dem gesamten Gebiet der Erdölwirtschaft von der Bohrung, der Förderung, Verarbeitung und dem Transport bis zur Verteilung an den Verbraucher.

38 A

Tochtergesellschaften:

Baltische Öl G.m.b.H. für Estland
Ostöl G.m.b.H. für die besetzten russischen Gebiete
ausser: Baltikum.

Zusammenarbeit mit I.G.:

Vertraglich noch nicht geregelt. I.G. hat über Ude der Kon-
tinentalen Öl A.G. bisher zwei Angebote gemacht:

Entasphaltierung von 65 000 to im Jahr Masut. aus Rohöl von
Grosny und Maikop, und

Entparaffinierung von 132 000 bis 165 000 to Schmierölfraktion
aus Grosnyölen.

hj

23. 10. 1942. Hg/Pf.

23026

T B A

Betrifft: Mineralöl-Baugesellschaft m.b.H.

Gründung: 10. November 1936.

Kapital: 300 000.— RM. davon

I.G. 50 000.— RM.
Ruhrochemie 100 000.— "
Stinnes 50 000.— "
Rhein.Br.K. 50 000.— "
Deutsch.Braun-
kohlen-Ind.--
Verein 50 000.— "

Aufsichtsrat: Vorsitzender

Koppenberg

Mitglieder

Brecht
Bütetisch
Nathew, Deutscher Braunkohlen-
industrieverein

Pott
Schulze-Buxloh
Stinnes

Vorstand

Simmat
Ernst
Greydt.

Gegenstand des Unternehmens war ursprünglich die für fremde Rechnung erfolgende Projektierung und Erstellung von Anlagen zur Mineralölgewinnung und Verarbeitung innerhalb des Deutschen Reiches. Nach Einschaltung der Mineralöl-Baugesellschaft in das von der I.G. bearbeitete Hydrierprojekt Rußland wurde am 14.6.40 die Satzung der Mineralöl-Baugesellschaft dahin geändert, daß sie in der angegebenen Weise im In- und Ausland tätig sein kann.

Die Zusammenarbeit der Mineralölbau mit der I.G. ist durch ein Schreiben vom 12.2.37 geregelt, das - im Zusammenhang mit dem Rußlandprojekt - für das Ausland durch Schreiben vom 4.6.40 ergänzt wurde. Mineralölbau darf Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet des Hydrierverfahrens im In- und Auslande nur mit besonderer Genehmigung der I.G. Dritten zugänglich machen oder zur Verfügung stellen. Die Mineralölbau ist jedoch nicht wie die Lizenznehmer der I.G. auf dem Hydriergebiet an das cross-licensing angeschlossen, d.h., die I.G. erhält etwaige Patente der Mineralölbau nicht ohne weiteres unentgeltlich, ausschließlich und übertragbar für das In- und Ausland. Das Fehlen einer entsprechenden Regelung hat sich in der letzten Zeit als störend ausgewirkt (Fall Horeth), und es wird hier noch nach einer Regelung gesucht.

Die Zusammenarbeit mit der Mineralölbau bei Hydrieranlagen hat sich im allgemeinen so gestaltet, daß die Mineralölbau die Planung, Konstruktion und Bestellarbeiten für Hydrier-Lizenznehmer übernommen hat, die I.G. jedoch ihrerseits solche Teilgebiete und spezielle Verfahrensstufen der Hydrierwerke bis zur

38 B

Bestell- und Montagereife bearbeitet hat, deren Bearbeitung Hand in Hand mit dem Betrieb oder mit noch auszuführenden Betriebsversuchen erfolgen mußte. So hat die I.G. insbesondere bei den 700 at-Anlagen den Hochdruckteil, die Mineralöl-Baugesellschaft dagegen die Gesamtplanung und die übrigen Anlageteile bearbeitet.

Die Mineralöl-Baugesellschaft hat Konstruktion und Bau folgender Werke durchgeführt:

Böhlen und

Magdeburg (aus dem Konstruktionsbüro für diese Anlagen ist die Mineralölbau hervorgegangen),

Stinnes,

Gelsenberg,

Pölitze,

Rheinbraun,

Brux,

Oberschlesien,

Blechhammer.

Submitt
19. Oktober 1942.
23028 Hg/Py

W a n d t a f e l n .

39

- 1) Zeittafel Teil I (1910-1923)
- 2) " " II (1924-1932)
- 3) " " III (1933-1938)
- 4) Braunkohlen- und Braunkohlenteerhydrierwerke
- 5) Steinkohle- und Ölhydrierwerke
- 6) Verarbeitungsschema der Oberschlesischen Hydrierwerke
- 7) Modellbild Pöhlitz
- 8) Methanol-Rohisobutylöl Leuna
- 9) Elementaranalysen (Kohle-Benzin)
- 10) " (Kohle-Extrakt-Schweröl)
- 11) Wasserstoffgehalt und Siedebereich von Brennstoffen
- 12) Schema der Kohleverflüssigung (Kreisel)
- 13) Benzin aus Kohle (Fließbild und Schema vereinigt)
- 14) Kleinapparaturofen
- 15) Flugbenzinherstellung nach verschiedenen Verfahren
- 16) Ausbeute beim DHD-Verfahren
- 17) DHD-Versuchskammer Ludwigshafen
- 18) DHD-Einheitskammer
- 19) Hydrierung Leuna Produkte
- 20) Hydrierung Leuna: Produktion 1939-1942
- 21) Autobenzin aus verschiedenen Rohstoffen
- 22) Fliegerbenzin nach verschiedenen Hydrierverfahren
- 23) DHD-Benzine aus verschiedenen Rohstoffen
- 24) Oktanzahl und Siedeende für einige Hydrier- und Destillationsbenzine
- 25) Oktanzahl und Siedeende für verschiedene Steinkohlebenzine
- 26) Überladekurven
- 27) Toluol (bei Verkokung, Hydrierung und Dehydrierung)
- 28) Phenole (bei Verkokung, Schwelung, Hydrierung)
- 29) Phenolöle Leuna (Verwendung)
- 30) Feste Aromaten.

Zeitliche Entwicklung des I.G.-Hydrier-Verfahrens
(einschl. der wichtigsten Daten der Arbeiten von BERGIUS und FISCHER-TROPSCH-RUHRCHEMIE)
1910 - 1923

T B A

Tafel I

	BERGIUS	I.G.	FISCHER-TROPSCH-RUHRCHEMIE
1910		Carl Bosch führt die AMMONIAKSYNTHESE in die Technik ein	
1911	Erste Versuche, unter Druck Wasserstoff an Kohle und Erdöl anzulagern		
1913	8.8. Erste Patentanmeldung über Hydrierung von Steinkohle mit Wasserstoff unter Druck	7.3. Patentanmeldung über katalytische Umsetzung von Wassergas zu verschiedenen organischen Verbindungen	
1914	24.12. Patentanmeldung über Anwendung von Verteilungsmitteln	Sept. Ammoniakfabrik Oppau in Betrieb	
1916	Bau der Versuchsanlage in Rheinau	19.5. Ammoniakwerk Merseburg (Leunawerk) Baubeginn	
1917		29.4. In Betrieb	
1921	Halbtechnische Versuche über Druckhydrierung von Öl in flüssiger Phase und Großversuche über Erdölhydrierung		Versuche über die Bildung von Formiaten aus Kohlenoxyd und ihre thermische Zersetzung zu flüssigen Treibstoffen
1922		Ludwigshafen, Bau 35: Laboratoriumsversuche zur katalytischen METHANOLSYNTHESE aus Wassergas unter Druck in Abwesenheit von Eisen	2.11. Erste Patentanmeldung: Herstellung von Synthol aus Wassergas unter hohem Druck
1923	Kontinuierliche Kleinversuche über Druckhydrierung von Kohle	16.1. Reines Methanol aus Wassergas mit Zinkoxyd als Katalysator bei 1000 atm 15.5. Erster halbtechnischer Versuch. Besetzung des Werkes Ludwigshafen durch die Franzosen 1.7. Methanolfabrikation in Leuna. Störungsloser Betrieb.	

23029

Zeitliche Entwicklung des I.G. Hydrierverfahrens.

1933 bis 1938.

1933. Mit Machtergreifung Sicherstellung und Vergrößerung der Produktion in Leuna.
Technische Einführung von Kontakt 5058.
Flüssiggas - Leunapropan.
Halbtechnischer Versuch zur Schwerbenzolraffination in Ludwigshafen.
- 1934 Steinkohl-grossversuch-(im 30cm Ofen) in Ludwigshafen.
Versuche: feste Aromaten aus Steinkohle; Schmieröl und Paraffin aus Braunkohle.
29.10.: Gründung der Brabag: 3 Hydrieranlagen (Böhlen, Magdeburg, Zeitz).
Ersatz von Molybdän- durch Eisenkontakt bei Kohlehydrierung in Leuna.
29.12.: Patentanmeldung über verdünnte Gasphasekontakte in Ludwigshafen.
- 1935 Bergwerksgesellschaft Hibernia AG beschliesst den Bau einer Steinkohlehydrieranlage (Scholven)
Fliegerbenzinversuche in Ludwigshafen und Leuna.
Dieselöl- und Heizölversuche im Vergleich zu Uhde und Pott-Broche.
- 1936 Frühjahr: Böhlen; Herbst: Magdeburg in Betrieb.
Juli: Erstes deutsches Steinkohlehydrierbenzin in Scholven.
700 atm- Sumpfphase und TTH-Verfahren in Ludwigshafen entwickelt.
Versuche: Aromatisierung mit neuen Katalysatoren und Toluolgewinnung.
Gründung der Ruhröl G.m.b.H. - Patentfrieden mit der Ruhr.
~~In Italien: ANIG beschliesst Bau von zwei Öhydrieranlagen.~~
18.10.: Verkündung des Vierjahresplanes.
Gründung der Gelsenberg Benzin A.G. sowie der Mineralölbaugesellschaft.
- 1937 Technische Einführung der verdünnten Gasphasekatalysatoren, zuerst in Leuna.
Gründung der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG und der Hydrierwerke Pölitz A.G.
Baubeginn in Lützkendorf durch die Wintershall AG
Entwicklung der Mehrlagenbehälter.

	I. G.	Hydrierwerke
1933	Großversuch über Schwerebenzolaufreinigung in Ludwigshafen Vergrößerung der Produktion in Leuna Einsetz von Kontakt 5050 in Leuna Leunapropen	
1934	Steinkohlegroßversuch in Ludwigshafen Feste Aromaten aus Steinkohle Schmieröl und Paraffin aus Braunkohle Patentanmeldung über verdünnte Kontakte Eisen statt Molybdän in Sumpffphase	Gründung der Brabag
1935	Versuche über Fliegerbenzinerstellung	Gründung der Hydrierwerke Scholven A.G.
1936	TH-Verfahren 700 atm Sumpffphase mit Kohle	Inbetriebnahme von Böhlen im Frühjahr und von Magdeburg im Herbst Inbetriebnahme von Scholven Gründung der Ruhröl G.m.b.H. Gründung der Gelsenberg Benzol A.G. Gründung der Mineralölbaugesellschaft m.b.H.
1937	Wickelmäntel 700 atm Sumpffphaseversuche mit Öldrück- ständen Versuche über katalytisches Cracken Einführung der verdünnten Kontakte in Leuna <Herstellung von Fliegerbenzin in Leuna>	Gründung der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G. Gründung der Hydrierwerke Pölitze A.G. Baubeginn von Lützkendorf durch die Wintershall Inbetriebnahme von Welheim A.G.
1938	Versuche über Gewinnung aromatischer Benzine mit Aromatisierungskontakten Versuche über Druckdestillation	
1939	Großversuch über Aromatisierungs- benzin	Inbetriebnahme von Zeitz Inbetriebnahme von Gelsenberg Gründung der Oberschlesischen Hydrierwerke A.G.
1940	DHD-Versuchskammer in Betrieb genommen	Gründung der Sudetenländischen Treibstoffwerke A.G. Inbetriebnahme von Lützkendorf ? Inbetriebnahme von Pölitze
1941	Großversuche über Gewinnung von Heizöl und Elektrodenkoks Großversuche mit neuen verdünnten Kontakten	Inbetriebnahme von Wesseling

Handwritten signature

23031

Jahr	I.G.		Sonstige Hydrierwerke	
	Versuchsarbeiten	Technische Entwicklung	Gründung	Inbetriebnahme
1933	<i>Brennende Steinkohleversuche unter Einwirkung der Gewinnung von Phenol. Schwerbergaffination</i>	Produktionssteigerung in Leuna Gasphasekontakt 5050 in Leuna Leunapropan-Gewinnung Grossversuch zum Schwerebenzenabspaltung in Ludwigshafen		
1934	Feste Aromaten aus Steinkohle Verdünnte Gasphasekontakte.	Steinkohlegrossversuch in Ludwigshafen In Leuna Eisen statt Molybdän in Sumpffphase	Erabag <i>(Bau direkt von der Erabag in Leuna)</i>	
1935	Verstärkung der Versuche zur Pliogerbenzinherstellung.		Hydrierwerke Scholven A.G.	
1936	TTH-Verfahren 700 atm-Sumpffphase mit Kohle	Aufnahme der laufenden Pliogerbenzinherstellung in Leuna	Ruhröl G.m.b.H. Gelsenberg Benzin A.G. (Mineralölbaugesellschaft m.b.H.)	Böhlen Scholven Magdeburg
1937	700 atm-Sumpffphase mit Überdruckständer Wickelöfen Katalyt.Kracken.	Verdünnte Gasphasekontakte, zuerst in Leuna, dann in Böhlen, Scholven etc.	Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G. Hydrierwerke Pöhlitz A.G. Hydrierwerke Pöhlitz A.G.	Welheim
1938	Druckdestillation. Neue Aromatisierungskontakte.			
1939	DHD-Versuch Toluolgewinnung	Aromatisierungsgrossversuch in Ludwigshafen	Oberschlesische Hydrierwerke A.G.	Zeitz Nordstern
1940	<i>Sparmetallarme Kontakte</i> <i>Abhyärtung in Leuna u. Ludwigshafen</i>	<i>Prozess verfahren</i> DHD-Versuchskammer in Ludwigshafen in Betrieb genommen	Sudetenländische Treibstoffwerke A.G.	Lützendorf Pöhlitz
1941	Elektrodenkoks.	Heizölgrossversuch in Ludwigshafen. <i>DHD-Anlagen durchgefahren in Betrieb genommen</i>		Wesseling.

23032 3

Entwicklung der Steinkohlkammern hinsichtlich
des Durchsatzes.

Betrachtet man die 3 Steinkohleanlagen
Scholven, Nordstern und Oberschlesien

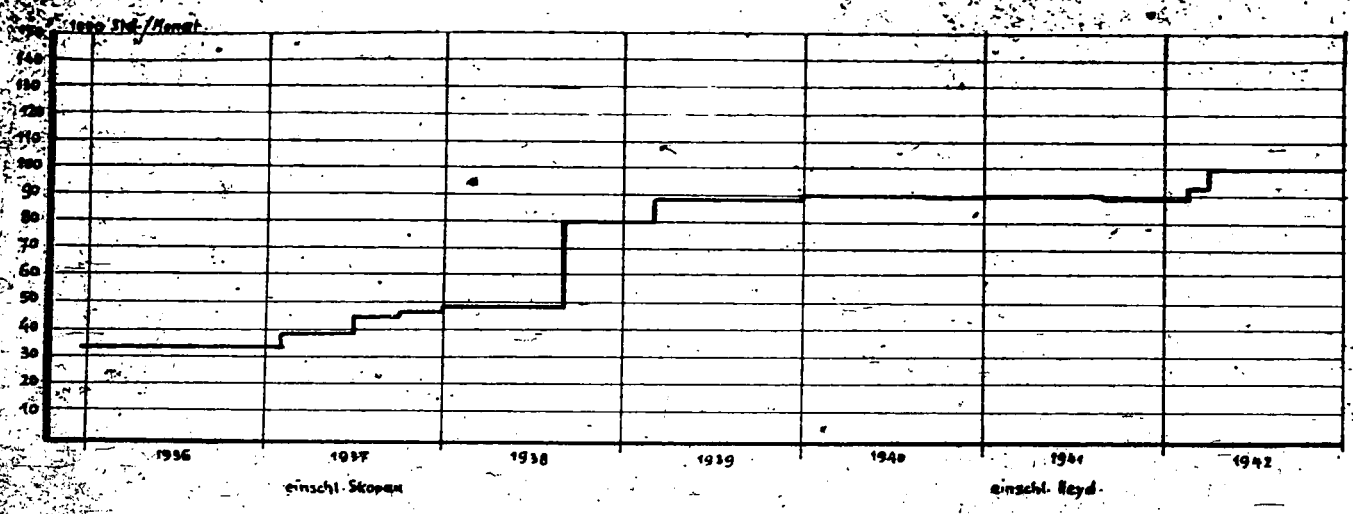
die seitlich jeweils etwa 3 Jahre auseinanderliegen, so ist die Er-
höhung des Durchsatzes bemerkenswert. Gegenüber der ersten Anlage
Scholven hat sich der Durchsatz in Oberschlesien fast verdreifacht.
Gewiß ist der höhere Druck 700 at gegenüber 300 at Voraussetzung, daß
die Kammer den hohen Durchsatz überhaupt verdaut. Aber es wird in
Oberschlesien auch die Wärmergeneration des Breis durchgeführt, welche
eine starke Senkung der Aufheizkosten des Breis eintreten ließ.
Während in Scholven zur Aufheizung von 1 to Brei noch 320000 kcal
aufgewandt werden müssen, beträgt dieser Wert
für Oberschlesien nur noch 170 000 kcal.

Die Breiregeneration läuft bereits mit gutem Erfolg in Pölitz
während in Nordstern eine weitere Neuerung zur Anwendung kam. Etwa
15 % der über den Vorheizer gehenden Breimenge wird kalt dem Ofen II
direkt zugeführt, wo die Wärmerückführung gewissermaßen die Aufheizung
übernimmt, sodaß also für diesen Kaltbrei kaum zusätzliche Wärme be-
nötigt wird. Daher liegt der Wert des Wärmeverbrauchs pro to Brei
in Nordstern niedriger als in Scholven.

Neben dieser Erniedrigung des Wärmeverbrauchs ist aber eben-
so wesentlich, daß man zur Erzeugung einer bestimmten Menge Treib-
stoff in Oberschlesien nur etwa halb so viel Kammern benötigt wie
in Scholven.

gez. Schappert

Lieferplan für Hochdruckmaturen aus Lu-Marketten an Fliegerzeug



23034

POOR COPY 39

Hochdruckversuche
F/La 858

Für
Wittmann 23035

TRA

Ludwigshafen, den 17.10.1942 Wittm/Sw.

40

Reaktionsraum der Gasphase der
gesamten deutschen Hydrierwerke (ohne Welheim).

In der beiliegenden Tabelle ist die Entwicklung des Gasphaseraumes der deutschen Hydrierwerke aufgetragen, getrennt nach

Vorhydrierung

Benzinierung

Vorhydrierung und Benzinierung.

Ausserdem ist die Entwicklung des DHD-Raumes eingezeichnet. Daraus ergibt sich für die Gasphase eine Verdopplung von 1939 auf 1942.

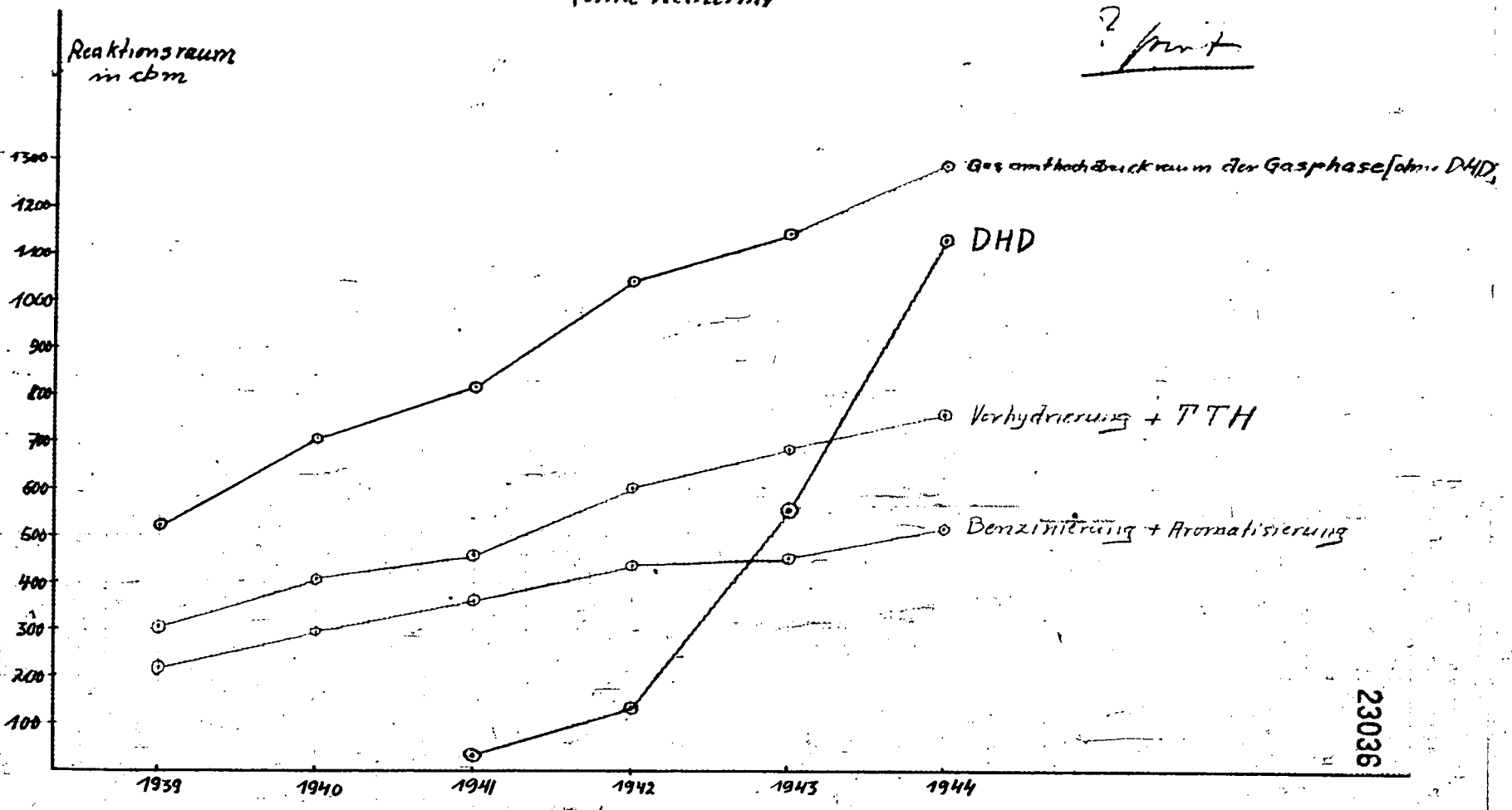
gez. v. Fünser
gez. Wittmann

Anlage
1 Tabelle

40

Entwicklung der Gasphase für deutsche Hydrierwerke.
(ohne Welheim)

? für



wn

Zur Theorie der technischen Rektifikation, insbesondere
von Mineralölen. A1-A.

Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Destillation, d.h. zur sogenannten Fraktionierung oder Rektifizierung, verwendet man hauptsächlich Füllkörper- oder Bodenkolonnen. Von diesen haben die Bodenkolonnen bei gleichem Ausmaß eine höhere Trennschärfe und werden daher bei Destillationen in technischem Maßstab meist verwendet, während $\frac{1}{2}$ im Laboratorium (z.Bsp. auch in unserer Kleinapparat) wegen der leichteren Herstellung und Reinigung, oder in der Technik, wenn die Verwendung eines säurebeständigen Materials erforderlich ist, häufig Füllkörperkolonnen mit Raschig-Ringen verwendet werden.

Die Füllkörper bzw. die Böden dienen dazu, einen aufsteigenden Dampfstrom und einen entgegenfließenden Flüssigkeitsstrom miteinander in innige Berührung zu bringen. Die zur Verdampfung des Destillationsgutes erforderliche Wärme wird in dem unteren Teil der Kolonne, in der Destillierblase zugeführt, bzw. bei kontinuierlich arbeitenden Kolonnen, sogenannten Pipestills, die aus einem oberen "Verstärkerteil" und einem unteren "Abtriebsteil" bestehen, zwischen denen das Destilliergut eingeführt wird, in besonderen Vorheizern. Der aus dem Kopf der Kolonne austretende Dampf wird vollständig kondensiert, ein Teil des Kondensates wird als das erstrebte Produkt abgezogen, der Rest, der sogenannte "Rückfluß" oder "Rücklauf", wird oben in die Kolonne zurückgeführt. Bei technischen Kolonnen, bei denen Wärmeverluste durch Abstrahlung vernachlässigt werden können, ist ~~die Wärmebilanz~~ die Wärmebilanz für den Stoffaustausch zwischen aufsteigendem Dampfstrom und absteigendem Flüssigkeitsstrom in der Form Verdampfungswärme \neq Kondensationswärme auf jedem Boden, bzw. jedem Querschnitt der Füllkörperkolonne erfüllt.

Die Trennschärfe einer Kolonne wird bei der Verarbeitung von Ölen roh nach der Breite der Siedelücke beurteilt die sich bei einer Engler-Destillation der erhaltenen Fraktionen ergibt und die auf der nur geringen Trennwirkung der Engler-Destillation beruht. Zur exakten Charakterisierung der Trennschärfe gibt man das "theoretische Bodenäquivalent" der Kolonne an, d.h. die Anzahl von Böden, die eine theoretische ideale Kolonne haben müßte, zur Erzielung der gleichen Trennwirkung, bei der sich auf jedem Boden völliges Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf einstellt. Bei Füllkörperkolonnen wird entsprechend sinngemäß mit der "äquivalenten Höhe eines theoretischen Bodens gerechnet.

Der "Bodenwirkungsgrad" einer Bodenkolonne, d.h. der Quotient aus ihrem theoretischen Bodenäquivalent und ihrer tatsächlichen Bodenzahl, hängt außer von konstruktiven Elementen von der Destillationsgeschwindigkeit und der Rücklaufmenge ab und zwar nähert er sich umso mehr dem Wert 1, je kleiner die Destillationsgeschwindigkeit und je größer die Rücklaufmenge ist, d.h. aber auch, je kleiner die Leistung der Kolonne gehalten wird. In der Praxis muß hier unter Berücksichtigung der Betriebs- und Amorti-

x) außerdem von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung

23037a

sationskosten ein Optimum eingehalten werden ("günstigster Rücklauf" bzw. als Faustregel für die Destillationsgeschwindigkeit Dampfgeschwindigkeit in sec = Bodenabstand). Ferner gibt es ein gewisses "kleinstes Rücklaufverhältnis", das auch bei gleichzeitiger beliebiger Erhöhung der Bodenzahl unter nicht überschritten werden darf, wenn das Ziel der Destillation erreicht werden soll.

Bei technischen Kolonnen wird ein mittlerer Bodenwirkungsgrad von 0,6-0,8 erreicht, während man bei Laboratoriumskolonnen wegen der kürzeren Verweilzeit der Dämpfe zwischen den einzelnen Böden und der dadurch schlechteren Gleichgewichtseinstellung wesentlich unter diesem Wert bleibt. Für Laboratoriumszwecke wurden aber trotzdem verschiedene sehr wirksame Kolonnen vorgeschlagen; als Bodenkolonne sei erwähnt z.Bsp. die von Schultze und Stage angegebene, bei der eine äquivalente Höhe eines theoretischen Bodens von 6 cm erreicht wird; als Füllkörperkolonnen vor allem die Podbielniakkolonne, die Podbielniakkolonne mit rotierendem Einsatz und die Kolonne von Stateman mit geformten Drahtgaskörpern als Einsätze. Bei Füllkörperkolonnen erreicht man günstigstenfalls ein Bodenäquivalent je 2 cm Kolonnenhöhe, bei Bodenkolonnen je 3-4 cm; die Verhältnisse liegen hier also umgekehrt wie bei technischen Kolonnen.

Während die Destillationskolonnen in der allgemeinen chemischen Industrie meist zur Zerlegung eines Gemisches von nur wenigen Stoffen in verhältnismäßig reine einfache Bestandteile dienen, muß in der Ölindustrie ein Rohmaterial von chemisch nicht genau bestimmter Zusammensetzung in Fraktionen zerlegt werden, die selbst wieder Vielstoffgemische mit weiterem Siedebereich sind. Die Theorie hat sich dagegen im wesentlichen nur mit der Trennung von 2- oder höchstens 3-Stoffgemischen chemisch definierter Bestandteile beschäftigt, da nur in diesen Fällen eine exakte Berechnung der zur Erzielung einer gewünschten Trennwirkung erforderlichen theoretischen Bodenzahl mit Hilfe eines Gleichgewichtsdiagrammes möglich ist, welches den Zusammenhang zwischen Dampfzusammensetzung und Flüssigkeitszusammensetzung in dem betreffenden binären oder ternären System angibt. Die Berechnung von Ölfraktionierkolonnen ist daher weitgehend auf empirische Verallgemeinerungen der Berechnungsverfahren auf Vielstoffgemische mit stetig ineinander übergehenden Siedebereichen der Bestandteile, sowie auf

Erfahrungswerte aus dem praktischen Betrieb angewiesen ist. Dabei können die in den Kolonnen auftretenden Dämpfe weitgehend als ideale Gase angesehen werden und für ihre Gleichgewichte mit den Flüssigkeiten kann die angenäherte Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes angenommen werden. Insbesondere werden für die zulässige Dampfgeschwindigkeit in der Kolonne und den Bodenwirkungsgrad immer Erfahrungswerte eingesetzt und die molare Verdampfungswärme wird über die ganze Höhe der Kolonne als konstant angesehen. Die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes ist dagegen nicht mehr erfüllt wenn es sich nicht um die Zerlegung eines Vielstoffgemisches von weitem Siedebereich, sondern um die Isolierung einzelner Individuen aus einer engen Ölfraktion handelt, da in einem solchen Fall wie z.Bsp. bei Benzol-Hexan-Zyklohexan azeotrope, d.h. konstant siedende Gemische auftreten und einer Trennung zunächst überraschende Schwierigkeiten in den Weg legen können.

Bei einer Neuauslegung

41A

23038

Bei der Neuanlage einer Anlage ist eine übertrieben genaue Vorherberechnung einer Kolonne meist unnötig, da man später beim Betrieb mit der Möglichkeit stärkerer Veränderungen in der Zusammensetzung des zu destillierenden Öles oder in dem Siedebereich der verlangten Fraktionen rechnen muß. Um eine solche Beweglichkeit der Anlage von vornherein zu sichern, muß man der Berechnung der Kolonne die voraussichtlich auftretenden ungünstigsten Betriebsbedingungen zugrunde legen u. z. Bsp. die Bûdenzahl danach bemessen.

14.11.1913

Gemeinsam mit
Dr. Fromherz

41A

Technische Ausführungen von Destillationen der Mineralöl-
industrie.

41-B

Die großtechnische Ausführung der Destillationsanlagen hat im Laufe ihrer Entwicklung, an der vor allem die Amerikaner beteiligt waren, besondere Formen erhalten, die als typisch für Mineralöldestillationen angesehen werden können und die durch die Art der Aufheizung im Röhrenofen, dem pipe - still, dieser Destillation den Namen gegeben hat. Wie auch sonst in der Großtechnik ist die früher gebräuchliche Blasendestillation, die nur geringe Durchsätze umflüst, durch die kontinuierliche Destillation mit Durchsätzen bis 70 to in der Stunde verdrängt worden. Ihre Besonderheit ist, wie schon gesagt, der gas- oder ölbeheizte Röhrenofen, in dem drucklos oder unter Druck das Produkt die gesamte für den Prozeß notwendige Wärme meist vor Eintritt in die Kolonne erhält oder durch Umwälzung des Sumpfes mittels Pumpen durch den Ofen. Die Verwendung von Dampf als Wärmeträger ist selbst bei Anwendung von Vakuum nur auf einen kleinen Bereich beschränkt. Die Kolonnen selbst weichen in ihrer Konstruktion nicht von den Ausführungsformen anderer Destillationen ab, im allgemeinen wird der Glockenboden eingesetzt, doch sind auch Anlagen mit Füllkörperkolonnen ausgerüstet. Man wird auch hier erwarten können, daß sich neue Bodenbauarten, die schon an anderen Stellen eingesetzt sind, unter Berücksichtigung der erschwerten Umstände der Mineralöldestillation, insbesondere der starken Verschmutzung, einführen werden.

Die Verwendung von Nebenkolonnen, die innerhalb oder neben der Hauptkolonne angeordnet werden, ist in der Mineralöldestillation häufiger anzutreffen. Man erreicht mit ihnen, von einer Kolonne in verschiedenen Höhen Zwischenfraktionen abzuziehen, die dann mit direkter oder indirekter Wärmezufuhr in den Neben- oder Strippkolonnen von den leichten Teilen befreit werden, sodaß abgegrenzte Fraktionen erhalten werden können. Es gelingt damit z.B. bei einem eingesetzten Sumpfpfase-Abstreifer den Rückstand über 350°, die Gasöl-, eine schwere und eine leichte Benzinfraktion von einer Hauptkolonne abzuziehen.

Wärmeaustauscher und Pumpen sind teilweise dem besonderen Verwendungszweck angepaßt. In immer stärkerem Maße wird heute die Regeltechnik herangezogen, die besonders in Amerika durch die Forderungen der Erdölindustrie in ihrer Entwicklung stark beeinflußt wurde. Die gesteigerte Entwicklung von Anlagen in Deutschland hat der deutschen Regelindustrie die Möglichkeit gegeben, den Vorsprung der Amerikaner einzuholen, sodaß man auch hier mit weitgehend automatisierten Anlagen arbeiten kann, und bei erhöhter Ausbeute und Trennschärfe eine Kostensenkung erreicht.

K. W. Müller.

41 B

Hochdruckversuche
Ia 558

13. Oktober 1942 Doo/Ki

Boerke
23040

Beitrag zur chemischen Konstitution der
Asphalte der Steinkohlehydrierung.

(Referat im Kolloquium über Asphalte
am 13. Oktober 1942.)

Über die physikalischen Eigenschaften der Asphalte ist bereits viel geschrieben worden. Ebenso interessant, vielleicht noch interessanter ist es, über die chemische Konstitution der Asphalte etwas kennenzulernen. Aber hierüber ist bis jetzt fast garnichts bekannt.

Wenn im folgenden über die chemische Konstitution der Asphalte etwas berichtet werden soll, so sei vorausgeschickt, daß es sich nicht um ein systematisch bearbeitetes Gebiet handelt. Es sind vielmehr Erfahrungen, die im Laboratorium bei den Versuchen der Rückstandsaufarbeitung zugleich mit dem Studium der hochkondensierten Aromaten gesammelt wurden. Es sind keine abgeschlossenen Versuche und zum Teil nur "Reagenzglasversuche".

In der Hauptsache soll versucht werden zu zeigen, daß es vielleicht möglich ist, durch das Studium der hochkondensierten Aromaten auf dem Gebiet der chemischen Konstitution der Asphalte etwas weiter zu kommen.

Die Asphalte können in ihrem Charakter je nach der Herkunft, ob aus Erdöl, Teer usw. sehr verschieden sein. Im folgenden soll nur von den Asphalten der Steinkohlehydrierung die Rede sein.

Wenn man sich die Eigenschaften und die chemischen Reaktionen der Asphalte ansieht, so scheint es sich hier bei der Ummenge von chemischen Verbindungen, die vorhanden sein können, besonders um folgende große Körperklassen zu handeln:

- I. Hochkondensierte Aromaten (einschl. Heterocyklen mit O, N, S im Ring)
 - a) in dehydrierter Form
 - b) in teilweiser hydrierter Form.
- II. Umwandlungsprodukte von labilen, teilweise hydrierten hochkondensierten Aromaten.
 - a) durch Oxydation
 - b) durch Kondensation und Polymerisation.

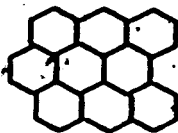
Zunächst wäre zu beiden Gruppen I. und II. folgendes zu sagen: Es handelt sich um hochkondensierte Aromaten, die besonders gekennzeichnet sind durch ihre symmetrische Struktur und bei denen bei der Druckhydrierung die hydrierten Ringe bei höheren Temperaturen nicht aufgespalten, sondern wieder dehydriert werden.

Zur Gruppe I. a)

Als Schema dieser hochkondensierten Aromaten seien einige Kohlenwasserstoffe genannt:



(CH₃)

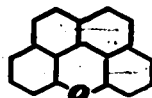


Coronen

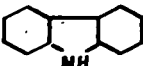
Dibenzcoronen

wobei man sich alle diese Kohlenwasserstoffe als noch höher kondensiert vorstellen muß. Coronen selbst als Grundkörper ist in den Asphalten in der Größenordnung von ca. 1 - 5 % vorhanden.

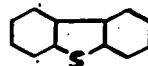
Ferner Kohlenwasserstoffe derselben Art ^{mit} O, N, oder S, im Ring. Als Typen seien genannt:



Naphthoxanthen



Carbazol



Diphenylsulfid

Auch hier kommen natürlich nur hochkondensierte Kohlenwasserstoffe dieser Typen in Frage, mit den oben erwähnten Eigenschaften der Symetrie bzw. der leichten Dehydrierbarkeit bei der Druckhydrierung bei hohen Temperaturen. Diese Heterocyklen kommen bei der Gruppe I schätzungsweise zu ca. 20 - 30 % in Frage.

Wenn man die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe mit den Eigenschaften der Asphalte vergleicht, so sieht man in beiden Fällen ziemlich gleiches Verhalten. Z.B.

Ausfällung mit Benzinen, starke Adsorption an Teräna, schwere Hydrierbarkeit.

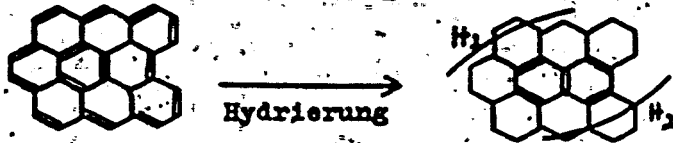
Es ist vielleicht kein Zufall wenn in Scholven bei hohem Asphaltspiegel auch eine relativ hohe Konzentration an hochkondensierten Aromaten ist. (Im Schwelöl ca. 8-10 % Pyren, ca. 1 % Coronen)

Diese in Gruppe I. a) beschriebenen Kohlenwasserstoffe kann man als hartnäckige Asphalte ansehen.

Zur Gruppe I. b)

Alle Kohlenwasserstoffe der Gruppe I. a) können nun auch in teilweise hydrierter Form vorliegen. Besonders die teilweise unsymmetrisch - hydrierten hochkondensierten Aromaten zeigen zuweilen einen tiefen Schmelzpunkt. Es scheint, daß diese Substanzen zum Teil öligen ja sogar harzartigen Charakter haben. Dieses zeigt folgendes Versuchsergebnis.

Durch Zufall haben wir eine geringe Menge eines höher kondensierten Aromaten als Coronen aus der Kohleverflüchtigung in Händen. Es ist die Begleitsubstanz (das sog. Chrysofen) des Coronens. Bei diesem braunrot gefärbten Kohlenwasserstoff handelt es sich wahrscheinlich um ein Dibenzocoronon, oder jedenfalls um eine in der Struktur ähnliche Substanz (nach Elementaranalyse und Absorptionsspektrum (Dr. Fromherz)).



Bei der Hydrierung dieses Kohlenwasserstoffes zeigt sich die interessante Erscheinung, daß das Anfallprodukt in der Hauptsache ein Harz ist.

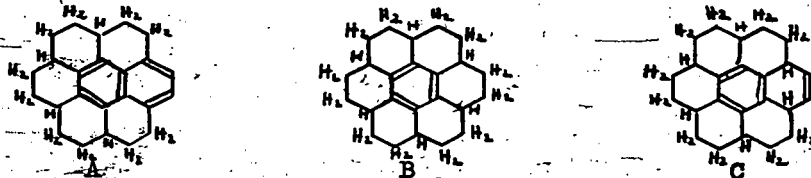
Es handelt sich nach der Elementaranalyse um ein teilweise hydriertes Produkt. Ob dieses Harz ein einheitlicher Körper oder eine Mischung von Substanzen verschiedener Hydrierstufen ist, konnte wegen der geringen Menge des Produktes nicht untersucht werden.

Vielleicht wird dieser harzartige Charakter dadurch hervorgerufen, daß die inneren Ringe des Moleküls aromatisch sind, während die äußeren Ringe aliphatische Struktur haben.

Zu Gruppe II. a) und b)

Hier wäre folgendes zu beachten. Bei der Druckhydrierung bei höheren Temperaturen findet bei den bisher besprochenen Aromaten teils Hydrierung, teils Dehydrierung statt, sodaß wahrscheinlich Substanzen in allen möglichen Hydrierstufen vorliegen können, zum Teil auch in labiler Form, d.h. Substanzen mit konjugierten und anderen reaktionsfähigen Doppelbindungen.

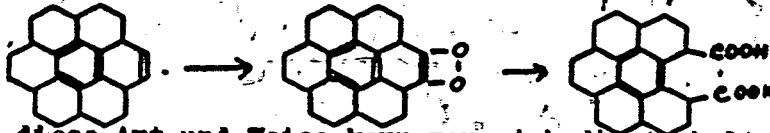
Dieses sei an einem Beispiel erläutert und zwar an dem Coronen. Bei der Hydrierung von Coronen mit Nickel entsteht unter anderem neben verschiedenen anderen Hydroverbindungen ein Produkt,



das nach der Elementaranalyse, der chemischen Reaktion und insbesondere der Absorptionsanalyse (letztere Untersuchung von Dr. Fromherz) zwischen den stabilen Hydrierstufen A und B liegt, also ein Hexa-keidecahydrocoronen ist, und in seinem Aufbau etwa der Form C entspricht (Konstitution noch unbekannt). Es entsteht jedenfalls ein Produkt mit reaktionsfähigen Doppelbindungen.

Diese Substanz ist sauerstoff- und lichtempfindlich, besonders in der Wärme. Unter Sauerstoffaufnahme tritt Dunkelfärbung ein, die immer weiter fortschreitet bis zum schwarzen Aussehen der Substanz. Dabei wird die Substanz, die zuerst in Benzol leicht löslich ist, Benzol-unlöslich, bleibt jedoch Pyridin-löslich. Zum Teil bilden sich auch Lauge-lösliche Produkte, ein Zeichen, daß COOH-Gruppen auftreten.

Der Elementaranalyse des entstehenden Produktes nach zu urteilen käme etwa folgende Reaktion in Frage:



Auf diese Art und Weise kann man sich die Asphalt- und Feste-Neubildung (Benzol-unlösliches) in den Abschlämmen und Schwelölen vorstellen.

Die bekannte Feste Neubildung wird ja auch wieder im letzten Bericht Krönig/Hupfer 9.3.1942 (202441) Seite 30 erwähnt, betr. Unstimmigkeit in der Festebestimmung im Abschlämme: "Es zeigt sich, daß in offenen behielten Abschlämmegefäßen eine erhebliche Festeneubildung stattfindet".

Diese Asphalte der Gruppe II scheinen die weniger hartnäckigen Asphalte zu sein. Es kann sogar sein, daß gerade durch die Oxydation nachher im Ofen ein besserer Abbau erfolgt, da das symmetrische Ringgebilde zerstört ist.

Die Umwandlung labiler Verbindungen bzw. das Dunkelwerden der hohen Fraktionen des Schwelöls kann man stark verhindern, wenn man das Produkt einer raffinierenden Hydrierung (K 8376, 400°, 300 at) unterzieht, wenn man also die reaktionsfähigen Doppelbindungen mit Wasserstoff absättigt.

Zu Gruppe II.b)

Die labilen Kohlenwasserstoffe mit den reaktionsfähigen Doppelbindungen können außer durch Oxydation zum Beispiel auch durch Polymerisation Umwandlungen erfahren. Das vorhin erwähnte Hexa-decahydrocoronen (Form C) würde in seinem labilen Ring die Struktur eines Dihydrobenzols haben. Die Polymerisation des Dihydrobenzols und ähnlicher Substanzen zu bimolekularen Produkten ist ja bekannt. In wie weit bimolekulare Wasserstoffe in den Asphalten vorhanden sind, darüber liegen keine Erfahrungen vor.

Im Zusammenhang mit den Ausführungen in Gruppe II sei erwähnt, daß ähnliche chemische Reaktionen im niedermolekularen Gebiet zu finden sind bei der Peroxybildung und Harzbildung in Benzinen z.B. aus den Cyklohexenen und Indenen.



Allgemein noch eine kurze Bemerkung über die Art, wie die Unmenge dieser chemischen Individuen in den Verband Asphalt zusammengefasst sind. Es sei hingewiesen auf die Arbeit von Pfeiffer und Saal (Ref. im Zentralblatt 1941 II 1929) "Asphaltbitumen als Kolloidsystem". Hier wird das Asphaltbitumen als Dispersion verschiedener stark peptisierter Micellen in viskosen Ölen gekennzeichnet. Dabei bestehen die Micellen vorwiegend aus hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Asphaltenen), die dann Harze, aromatische, naphthenische, aliphatische Kohlenwasserstoffe (Maltene) adsorbieren.

23044

- 5 -

Zum Schluß sei nochmals erwähnt, daß mit diesen noch stark mit Hypothesen durchsetzten Darlegungen vorerst nur ein Weg gezeigt werden soll, auf welchem man durch systematisches Studium der Chemie der hochkondensierten Aromaten in das komplizierte Gebiet der Asphaltchemie möglicherweise etwas mehr Licht bringen kann.

Boente

17.10.1942 Sohn/Fa

43

*Sohn/Fa*Entwicklung und gegenwärtiger Stand der
katalytischen Crackverfahren**I Das Verfahren nach Houdry.**

Prinzip der häufigen Kontaktregeneration - Abbrennen -
Wärmerregulierung, Wärmeausnutzung - spezielle Ofeneinbauten
- Umlauf eines wärmeübertragenden Mediums.

II Die Entwicklung bei der Standard und bei der I.G.**1. Verfahrensmäßig:**

- a) Verfahren mit fest eingebautem Kontakt. Regulierung des Abbrennens durch Verdünnen der Luft mit Inertgas-Umwälzung von Inertgas zur Wärmeabfuhr,
- b) Verfahren mit bewegtem Kontakt. Körniger bewegter Kontakt - Staubförmiger Kontakt - Krackschlangen als Reaktionsraum.

2. Katalysator-Entwicklung:

Synthetische Katalysatoren auf Aluminiumsilikat und Magnesiumsilikat-Basis, Kontaktformung und Festigkeit.

III Anwendungsbereiche der gegenwärtig vorhandenen katalytischen Crackverfahren.

Ausgangsmaterial - Wasserstoffgehalt - Siedekurve
Produkte des Verfahrens - Anpassungsfähigkeit - Vergleich mit thermischem Cracken - Vergleich mit Hydrierung.

I Das Verfahren nach Houdry.

Die früheren Versuche, die Krackung durch Katalysatoren zu lenken, waren so lange ohne Erfolg, bis Houdry mit alten katalytischen Grundsätzen brach, indem er die periodische Regeneration des Kontaktes schon nach kurzen Laufzeiten einführte und zugleich im Abbrennen mit Luft ein einfach auszuführendes Regenerationsverfahren fand. Wichtig war dabei, daß der Kontakt auch nach hundert- bis tausendmaliger Regeneration eine genügende Aktivität hat und dadurch monatelang brauchbar bleibt.

Die Probleme des katalytischen Krackens liegen in der häufigen Umstellung des Katalysators von Krackbedingungen auf Regenerationsbedingungen. Die von Houdry zusammen mit der amerikanischen Sun Oil Co. entwickelte Arbeitsweise ist folgendes:

- 1) Der Katalysator wird fest eingebaut.
- 2) Es wird eine automatische Ventilumstellung eingerichtet, die in der Krackphase den Ofen mit Öldampf beschickt, dann spült, und in der Regenerationsphase den Ofen mit vorgeheizter Luft beschickt und dann wieder spült.
- 3) Der Ofen wird mit einem komplizierten Kühlsystem ausgerüstet, das aus gerippten Rohren besteht, in denen ein wärmeübertragendes Medium zirkuliert.

Der schwierigste Punkt des Verfahrens ist die Wärmebeherrschung während der Regenerationsphase, da im Ofen wegen des dauernden Wechsels von der schwach endothermen Krackphase zur sehr stark exothermen Regenerationsphase sich kein stationärer Zustand einstellt. Außerdem tritt die Verbrennungswärme während der Regeneration nicht gleichmäßig im ganzen Ofen auf, sondern es bildet sich eine verhältnismäßig schmale Verbrennungszone, die dazu neigt, örtlich durchzugehen, wodurch der Kontakt geschädigt würde. Im Laufe der Regeneration durchschreitet die Verbrennungszone den ganzen Kontaktraum.

Zur Houdry'schen Lösung sei noch erwähnt: Das Rippenrohrsystem ist so dicht, daß kein Kontaktteilchen weiter als ca. 1 cm von der Wand entfernt ist, und so angeordnet, daß tote Ecken vermieden werden. Als Wärmeüberträger dient eine entektische Salzschnmelze (Alkalinitrit), die so schnell umgepumpt wird, daß die Erwärmung in den Ofen maximal 10° beträgt. Diese Anordnung ermöglicht, den Kontakt direkt mit vorehitzter Luft zu regenerieren. Wichtig ist auch die Ausnutzung der Regenerationswärme, da ca. 55 % der errechenbaren Wärme zur Dampferzeugung und weitere 20 % zur Ölaufheizung dienen.

II Die Entwicklung bei der Standard und bei der I.G.

1. Verfahrensmäßig.

a. Verfahren mit fest eingebautem Katalysator.

Als die Standard Versuchsarbeiten über kat. Kracken begann, folgte sie Houdry in der periodischen Umschaltung von Krackphase auf Regenerationsphase, wählte aber einen anderen Weg in der Wärmeregulierung. Man schickt einen Inertgasstrom durch den Kontakt und reguliert die Verbrennung durch allmählich zugesetzte Luft. Dabei spart man komplizierte Ofeneinbauten. Das durchgesetzte Inertgas wird wieder zurückgeführt. Läßt man eine maximale Erwärmung von Ofeneingang bis Ofenausgang von 80°C zu, so benötigt man eine Gasgeschwindigkeit von 8000-1 Gas/1 Kont. und Stunde, um die Regenera-

tion in der verfügbaren Zeit durchzuführen, bei einer Krackzeit von 15 Minuten. Auch in Ludwigshafen konnte im 50 Ltr.-Ofen eine Regenerationszeit von 15 Minuten erreicht werden, es zeigte sich, daß diese kurzzeitige Regeneration im größeren Ofen leichter durchzuführen war als in den 8 Ltr.-Ofen.

b) Verfahren mit bewegtem Kontakt.

Grundsätzlich kann man, anstatt den Ofen nach kurzer Zeit abzuschalten, den Kontakt kontinuierlich durch den Reaktionsraum laufen lassen. Dieser Weg ist von Houdry unabhängig. Dabei haben sich zwei Verfahren herausgebildet: Das Verfahren mit stückigem Kontakt und das Verfahren mit staubförmigem Kontakt.

Das Verfahren mit stückigem Kontakt ist in chemischer Hinsicht dem Verfahren mit festangeordnetem Kontakt gleich. Zwischen den charakteristischen Daten bestehen folgende Beziehungen:

Verfahren mit stückigem bewegtem Kontakt	Fest angeordneter Kontakt	Beziehung
Kontaktdurchsatz KDS	Dauer der Krackphase t	$KDS = \frac{1}{t}$
Verhältnis $\frac{\text{Öl}}{\text{Kontakt}} = v$	Öldurchsatz - DS	$v = DS \times t$
Öldurchsatz		

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Frage der Wärmebeherrschung während der Regeneration leichter zu lösen ist. Beispielsweise kann der Kontakt in einem Stagenofen regeneriert werden. Anlagemäßig treten an die Stelle der Gas-Luft-Umschaltungen Kontaktschleusen. Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt im Kontaktverbrauch durch Abrieb, woran eine von der Kellogg Co. in Llandarcy (England) gebaute Anlage gescheitert ist. Der Abrieb betrug dort ca. 3 % pro Durchgang. Dazu ist zu sagen, daß unsere jetzigen Kontakte weitaus fester und noch aktiver sind als der Kontakt, der in Llandarcy eingesetzt wurde.

Das Verfahren mit staubförmigem Kontakt ist grundsätzlich anders als die beiden bisher genannten. Da der Kontakt vom Öldampf mitgenommen wird, ist die Verweilzeit des Kontaktes gleich oder nahezu gleich der Verweilzeit des Öls, nämlich 5-40 sec., meist 15 sec. Sie ist damit gegen eine Kontakt-Verweilzeit von 15 Min. 60-mal kleiner. Entsprechend vereinbart ist der Kontaktfällungsgrad im Reaktionsraum. Dieser katalytisch ungünstige Umstand wird kompliziert durch eine um ca. 30°C höhere Temperatur. Eine solche Temperatur würde bei stückigem Kontakt die Koksbildung stark erhöhen. Bei staubförmigem Kontakt ist aber, offenbar infolge Fehlens langer Diffusionswege im Kontaktkern, die Koksbildung sogar geringer als bei stückigem Kontakt bezogen auf gleichen Umsatz.

23048

	Staubförmiger Kontakt	Stückiger Kontakt fest angeordnet oder gleichgeschleust
Füllungsgrad im Reaktionsraum	ca. 0,01 - 0,02	0,70
Kontaktverweilzeit	5 - 40 sec.	15 Min.
Temperatur	480°	450°

Das Verfahren mit staubförmigem Kontakt verläuft also chemisch anders als die Verfahren mit stückigem Kontakt. Insbesondere hat das Benzin wesentlich mehr Ungesättigte bei ungefähr gleicher Oktanzahl.

Das Verfahren wurde von der Standard intensiv bearbeitet. Von Vorteil ist, daß als Reaktionsraum Kackschlangen benutzt werden können. Die apparativen Schwierigkeiten liegen in der Verstopfungsgefahr der Schlangen. Doch scheinen diese jetzt überwunden zu sein, da die S Standard vor einiger Zeit das Verfahren öffentlich als technisch reif bekanntgegeben hat.

Katalysator Entwicklung.

Sowohl Houdry wie auch die Standard benutzten ursprünglich Bleicherde-Katalysatoren. Die Entwicklung synthetischer Katalysatoren ging von der I.G. Ludwigshafen aus. Obgleich die Standard dann auch dieses Gebiet bearbeitet hat, ist die I.G. darin führend geblieben.

Die Bleicherden sind der Tongruppe angehörende Aluminiumsilikate, die in der Ölindustrie bisher zur Schmierölraffination gedient hatten. Als synthetische Katalysatoren bewährten sich zunächst vor allem andere synthetische Aluminiumsilikate. Die synthetischen Silikate geben ein Benzin von ca. 2 O.Z. höherem Klopfwert. Der Umsatz ist bedeutend höher als bei den Bleicherden. Weitere Vorteile sind mehrfach längere Lebensdauer des Kontaktes und eine höhere zulässige Regenerationstemperatur. Mit dem höheren Umsatz brachten die synthetischen Katalysatoren aber auch ein Ansteigen der Vergasung, besonders an C_3 und C_4 . Dieser Nachteil konnte durch Übergang zu synthetischen Magnesiumsilikaten beseitigt werden, welche ebensoviel oder mehr Umsatz ergeben, als die Aluminiumsilikate. Synthetische Krackkatalysatoren werden durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen geschädigt. Magnesiumsilikat verträgt diesen jedoch noch bei Kracktemperatur (420 - 460°C) während die Anwesenheit von Wasserdampf bei der Regeneration zu vermeiden ist (Temperaturgrenze annähernd 550°).

In weiteren Verbesserungen gelang es besonders den Aluminiumsilikatkontakt in einer sehr feste Pillen ergebenden Formherzustellen, was für die Verwendung im Schleusenofen sehr wichtig ist.

Synthetische Katalysatoren werden neuerdings auch von Houdry benutzt.

III. Anwendungsbereich der gegenwärtig vorhandenen katalytischen Krackverfahren.

1. Ausgangsmaterial.

Das katalytisch zu krackende Öl muss bei Kracktemperatur verdampft sein, daher soll der Siedeendpunkt nicht über 450° liegen, im Grenzfall kann durch besondere Massnahmen, z.B. spezielle Verdampferbauarten oder Wasserdampfzusatz für reine Dampfphase gesorgt werden. Siedertrockstunde sind für katalytisches Kracken nicht geeignet.

Auch Schworbenzine sind weder allein geeignet, noch im Gemisch mit Mittelöl, denn beim katalytischen Kracken findet nur zugleich mit Spaltung Klopfwerterhöhung statt. Um guten Klopfwert zu erhalten, ist erforderlich, den Siedebeginn des Ausgangsöls ca. 20° über das Siedende des zu erzeugenden Benzins zu legen, damit keine ungespaltenen Kohlenwasserstoffe in das Benzin gelangen können. Im Gemisch mit Mittelöl kommt noch dazu, dass die um 200° siedenden Kohlenwasserstoffe bedeutend langsamer spalten als die höhersiedenden.

Das katalytisch zu krackende Öl muss einen bestimmten Wasserstoffgehalt haben, da dieser die erreichbare Ausbeute bestimmt.

2. Produkte des Verfahrens.

Als Produkte werden Benzin und Mittelöl gewonnen. Das Benzin hat eine Oktanzahl von ca. 78-80 (Motor-Methode) und 86-92 Research-Methode. Mit wenigen Ausnahmen (z.B. Kogasin) liegt die Oktanzahl innerhalb der obigen Grenzen unabhängig vom Ausgangsprodukt. Das katalytische Krackbenzin ist also klöpfester als thermisches Krackbenzin, vor allem aber ist es weitaus stabiler, da leicht oxydierbare und leicht polymerisierbare Bestandteile (Diolefine u.ä.) fehlen. Monoolefine sind dagegen vorhanden, daher kann die Jodzahl nicht in demselben Maße wie beim thermischen Krackbenzin als Mass der Instabilität dienen.

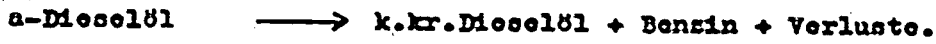
Das Mittelöl ist nur wenig wasserstoffärmer als das Ausgangsprodukt. Sein Siedeendpunkt ist meist tiefer als der des Ausgangsproduktes.

3. Ausbeuten.

Das katalytische Kracken steht hinsichtlich seiner Produktarten zwischen dem thermischen Kracken und der Hydrierung.

Verfahren	Produkte		
	Heizöl	Dieselöl	Benzin
therm. Kracken	fällt zwangsläufig an	wird gewonnen	wird gewonnen
kat. Kracken	-	wird gewonnen u. fällt zwangsläufig an.	wird gewonnen
Hydrieren	-	-	kann 100%ig gewonnen werden.

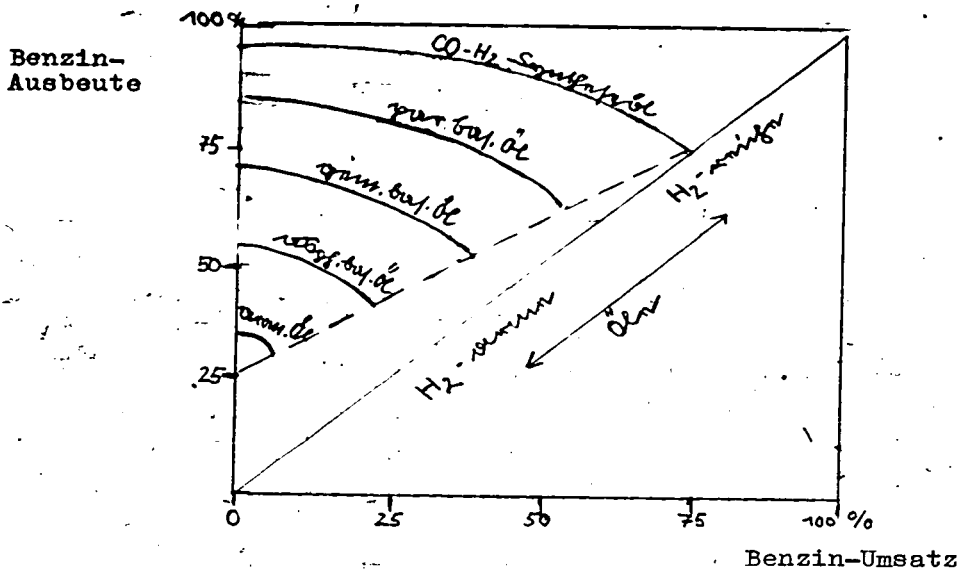
Je nach dem Wasserstoffgehalt des Ausgangsöls- kann beim katalytischen Kracken die Umsetzung mehr oder weniger weit getrieben werden. Dabei fällt die Ausbeute mit höherem Umsatz ab. Das katalytische Kracken verläuft nach der Formel



Sieht man a-Dieselöl und k.kr.Dieselöl als gleichwertig an, so ist die Ausbeute

$$\text{Benzinausbeute} = \frac{\text{Benzin}}{\text{Benzin} + \text{Verluste.}}$$

Die Abhängigkeit der Benzinausbeute vom Umsetzungsgrad und Wasserstoffgehalt des Ausgangsöls ist in Fig. 1 dargestellt.



Das wasserstoffreiche CO-H₂ Synthese Öl (Kogasin) kann bis zu 75 % Umsatz mit 75 % Ausbeute zu Benzin umgesetzt werden, d.h. das Mittelöl wird vollständig umgesetzt. Wasserstoffärmere Öle haben auf jeden Fall geringere Ausbeute als das wasserstoffreiche Öl bei gleichem Umsatz; ausserdem wird bei steigendem Umsatz das Mittelöl immer wasserstoffärmer, sodass vollständige Aufspaltung des Mittelöls nicht möglich ist. (Maximaler Umsatz gegeben durch gestrichelte Grenzkurve). Mit mittelguten Ölen hat man einen Spielraum im Anfallverhältnis der Produkte von etwa 1 Teil Benzin auf 2 Teile Dieselöl bis zu 2 Teilen Benzin auf 1 Teil Dieselöl.

4. Kombination des katalytischen Krackens mit thermischem Kracken.

Wegen der Beschränkung im Ausgangsmaterial kann das katalytische Kracken nicht völlig das thermische Kracken verdrängen. Beim thermischen Kracken sind drei Verfahrensgruppen zu unterscheiden.

- 1) Verarbeitung von Siederückständen, z.B. Viebrechen, delayed koking u.ähnl.
- 2) Gasölkracken auf möglichst klopfestes Benzin.
- 3) Benzinreformen.

Die Verfahren der ersten Gruppe, die durch katalytisches Kracken nicht ersetzt werden können, werden insofern beeinflusst, als man bestrebt sein wird, statt schlechtem Benzin mehr Mittelöl für die katalytische Krackung zu machen.

Die Verfahren der zweiten Gruppe sind grundsätzlich durch das katalytische Kracken überholt.

Die Verfahren der dritten Gruppe werden durch das katalytische Kracken nicht berührt. Diese Verfahren werden vielmehr durch die katalytischen Dehydrierverfahren (DHD und HF-Verfahren) ersetzt.

Da das katalytische Kracken keine völlige Erdölverarbeitung ergibt, muss es mit anderen Verfahren kombiniert werden. Dafür kommt das thermische Kracken oder die Hydrierung in Betracht. Die Kombination mit thermischem Kracken, d.h. die Einführung des katalytischen Krackens in Wirtschaftsgebieten, in denen thermisch gekrackt wird, ist günstig, da mit geringem Aufwand eine erhebliche Ausbeute- und Qualitätsverbesserung erreicht wird.

Die Kombination mit der Hydrierung, also die Einführung in einem Wirtschaftsgebiet, in welchem an Öl gespart werden muss, ist kaum vorteilhaft, da die Qualität mit der Hydrierung allein erreicht wird, und die Ersparnis an Hydrierraum nur in Ausnahmefällen den Ölverlust rechtfertigt.

Plonicker

23053

Ludwigshafen, den 16.10.1942 A/S

AA
Kontaktfabrik Ludwigshafen

Herrn Dr. Pier

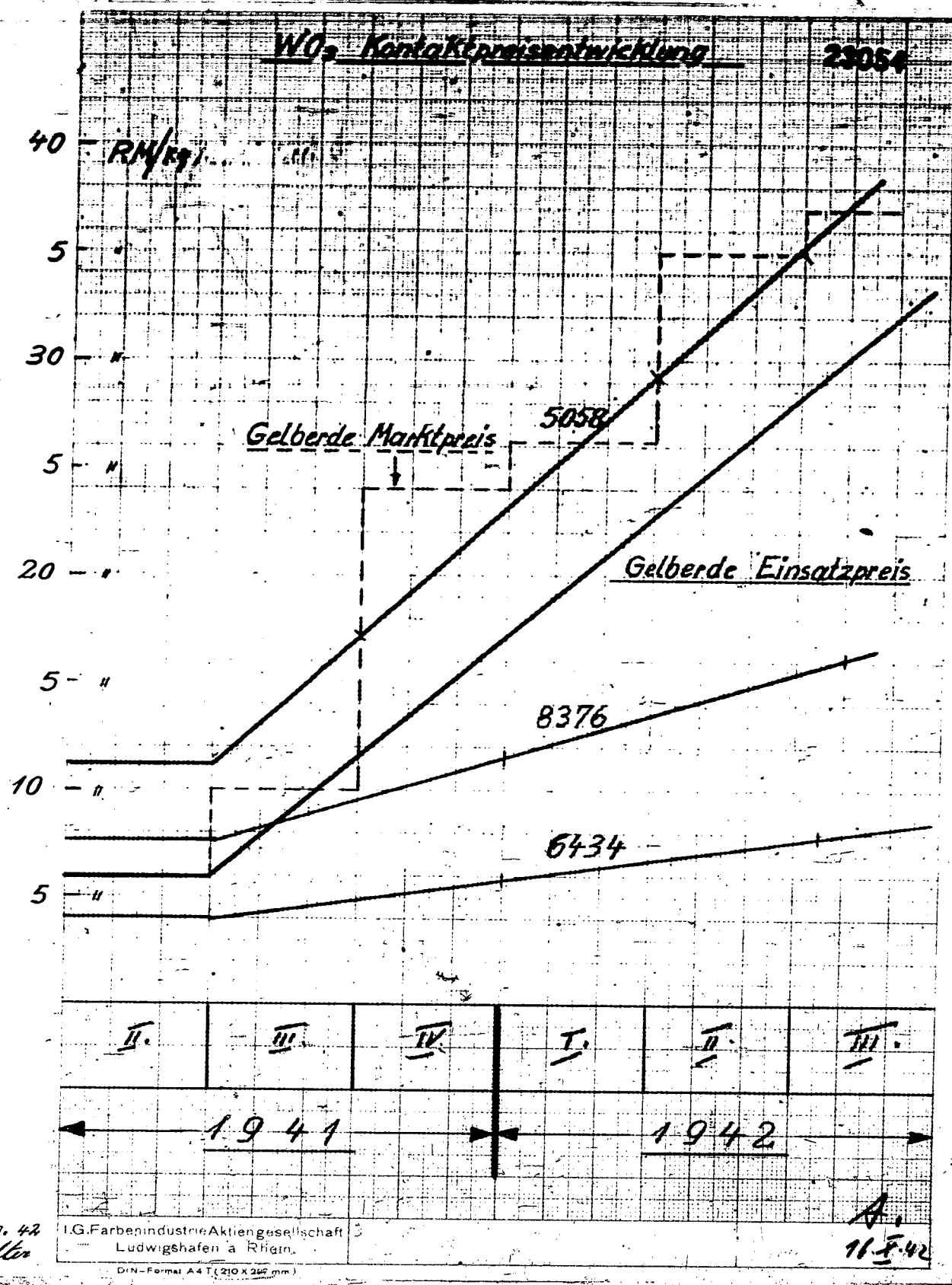
Preisentwicklung der Wolfram - Kontakte.

Auf dem Kurvenblatt sind für die Jahre 1941 und 1942 die Kurve des Kontaktes 5058 (100 % W), des verdünnten Benzinsierungskontaktes 6434 (10 % W) und des 8576 (= 7846 W 250), der ab 1942 als Ersatz für 5058 zur Vorhydrierung eingesetzt wird, in Abhängigkeit von dem Gelberde - Einsatzpreis aufgetragen.

Die blaue Linie ist der 5058
grüne " " " 6434
rote " " " 8576 (= 7846 W 250)
schwarze volle " " " Buchpreis der verwendeten Gelberde;
während die schwarpunktierte Linie den Marktpreis derselben darstellt.

Der 5058 Preis steigt ziemlich parallel mit dem, besonders im Krieg schnell anziehenden Gelberdepreis, während die beiden verdünnten Kontakte, den Preisanstieg nur gemäßigt mitmachen und unterhalb der Gelberde liegen.

A.



23055

Ludwigshafen, den 16.10.1942 A/W

Kontaktpreis in Abhängigkeit vom Gelberdenpreis.

in RM/tp

Gelberdenpreis	5050	8576	6434
6.210 (92 sh)	11.252	7.475	4.021
12.420	17.407	9.452	4.742
18.630	23.561	11.429	5.463
24.840	29.716	13.406	6.184
31.050	35.870	15.383	6.905
37.260	42.025	17.360	7.626
43.470	48.179	19.337	8.347

Preisentwicklung der Gelberde

	B1-Preis	Buchpreis Kattfabrik	
bis 31.6.41	6.216 RM/to	6.216 RM/to	
III 41	10.307	9.490	Iu
IV 41	24.055	16.272	Ia
I 42	26.516	18.568	Ia u. Me
II 42	26.657	19.952	
III 42	26.304	21.231	
IV 42	34.174	24.415	
V 42	34.881	25.854	
VI 42	34.457	27.637	
VII 42	37.197	29.500	
VIII 42	39.372	31.674	
IX 42	39.465		

Kontaktfabrik Ludwigshafen a. Rhein/Herrn Dr. Pier

Gasphase-Kontaktlieferungen mit Angabe des Einsatzes
an MoO₃ und WO₃.

45

Auf dem Kurvenblatt stellt die schwarze Linie die gesamten Gasphasekontaktlieferungen der Kontaktfabrik La an die Hydrierwerke seit 1927 dar.

Die rote Linie zeigt den dazugehörigen Molybdänsäureverbrauch und die durchgezogene grüne Linie den Wolframsäuregesamtverbrauch, der sich zusammensetzt aus dem Verbrauch an neuer Wolframsäure (punktierte grüne Linie) und dem Verbrauch an regenerierter Wolframsäure (grün schraffierte Fläche).

Vom Jahre 1927 bis 1931 wurden nur molybdänhaltige Kontakte verwendet, wobei der Hauptanteil auf den Kontakt 3510 entfiel. Andere Molybdänk kontakte wurden nur in kleineren Mengen eingesetzt und waren in ihrer Zusammensetzung vielfach dem Kontakt 3510 sehr ähnlich, sodaß die Molybdänsäureverbrauchskurve der Kontaktverbrauchskurve parallel verläuft.

Vom Jahre 1931 ab wurden die Mo-Kontakte durch W-Kontakte ersetzt und zwar zunächst (bis 1937) ausschließlich durch den Kontakt 5058, sodaß also während dieser Zeit Kontakt- und Wolframverbrauchskurve ebenfalls parallel verlaufen.

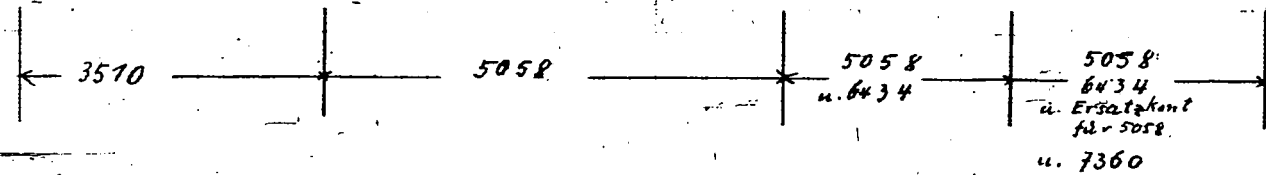
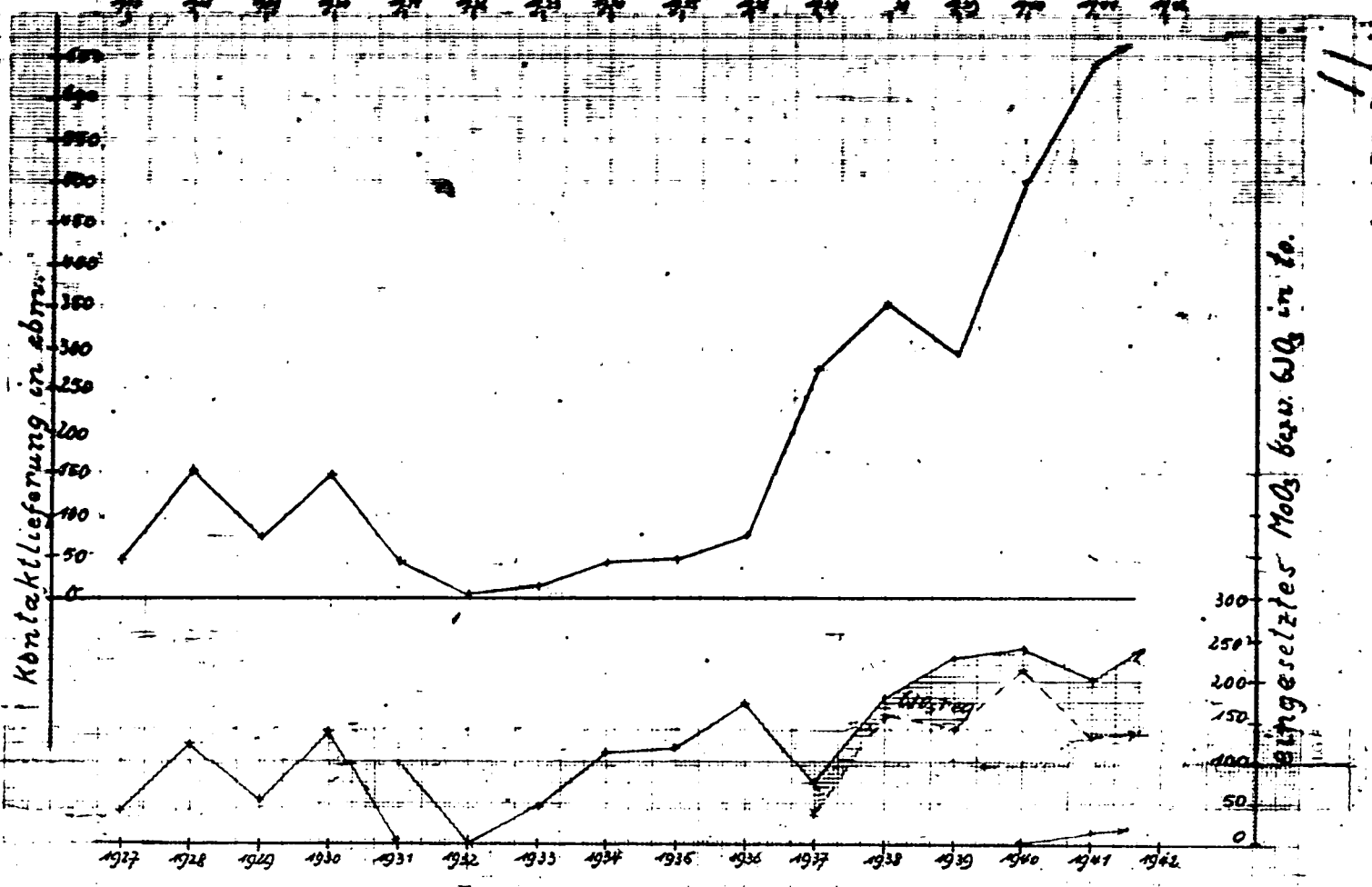
Von 1937 ab ändert sich dieses Bild. Mit dem Anfahren neuer Hydrierwerke stieg von 1937 an die Kontaktverbrauchskurve zwar stark an, der Wolframverbrauch aber erhöhte sich wesentlich langsamer. Die Ursache dafür ist die Einführung des Kontaktes 6434, der im Schüttgewicht wesentlich leichter ist (Schüttgewicht 6434 ist 1,0 gegen 2,7 bei 5058) und nur 10 % WS₂ enthält. Da gleichzeitig 1937 mit der Regeneration des gebrauchten 5058 begonnen wurde, konnte die regenerierte Wolframsäure wieder in die Kontaktproduktion eingesetzt und dadurch der Verbrauch an neuer Wolframsäure noch etwas weiter herabgesetzt werden (punktierte grüne Linie).

Von 1940 erfolgte wieder ein starker Anstieg im Kontaktverbrauch, wogegen die jährlich verbrauchte Menge Wolframsäure ziemlich gleich blieb, da von diesem Jahr ab an Stelle des wolframreichen Kontaktes 5058 teilweise wesentlich wolframärmere Ersatzkontakte getreten waren. Da in Zukunft der Kontakt 5058 mehr und mehr durch solche wolframsparende Kontakte ersetzt werden soll, wird eine weitere Steigerung der Kontaktproduktion möglich sein, ohne daß sich der Wolframsäureverbrauch erhöht. Der Verbrauch an neuer Wolframsäure wird voraussichtlich sogar zurückgehen, da durch Regeneration des freigewordenen, gebrauchten Kontaktes 5058 größere Mengen WO₃ zurückgewonnen werden können.

Vom Jahre 1940 ab setzt durch Einführung des DHD-Kontaktes auch wieder ein Molybdänsäureverbrauch ein, der im langsamen Steigen begriffen ist.

gez. Scheiner

Kontaktlieferungen und Gasgebirger Gehalt an MoO_3 und WO_3 für die Gasbus.



Schwarz — Gesamtkontaktlieferungen
 rot — MoO_3 -Gehalt
 grün — WO_3 -Gehalt neu + regeneriert = Gesamt- WO_3 -Gehalt.
 grün --- WO_3 -Gehalt neu
 grüne schraffierte Fläche = regeneriertes WO_3

Kontaktfabrik Lu.

23057

tung älterer Kohlen. Die bedeutend verbesserte Hydrierwirkung bei diesen hohen Drucken führte zur Anwendung ähnlicher Kontakte wie bei Braunkohle, insbesondere konnte auch die Zugabe von Chlor unterbleiben, was besonders im Hinblick auf die vermehrte Korrosion bei 700 atm von Bedeutung war.

Bei der Verarbeitung von Teeren und Ölen führten die Erfahrungen der Kohlehydrierung über die Anwendung von neutralisierter Grude + MoO_3 zu Grudeisenkontakten.

*Maapl.
Hankman
Günther
v. Tümmel*

23060

A b s c h r i f t

Berlin, den 3. März 1943.

An den
Beauftragten für den Vierjahresplan
Der Generalbevollmächtigte für
Sonderfragen der Eisen-Erzeugung
s.H. von Herrn Dr. A l t p e t e r,

G e h e i m !

B e r l i n W 9
Saarlandstrasse 126

47

(Geheim)

Betr. Kobaltversorgungslage.
Ihre Zeichen: MinBl P Dr. Alt/Schw/Bö.
306/43A vom 16.2.43.

Wir danken Ihnen für die Übersendung der Notiz vom 16.2.1943 mit den Ergebnissen der Umfrage über den Ersatz von Kobaltkontakt durch Eisen in den Fischer-Anlagen. Auf Grund dieser Notiz und ~~ihres~~ neuerer Überlegungen haben wir den Eindruck gewonnen, dass es bei Ihrer Anfrage nicht alleindarauf ankommt, einen Eisen-Kontakt zu erhalten, der völlig gleiche Eigenschaften wie der Ruhrchemie-Kobaltkontakt hat, und der kurzfristig in die bestehenden Anlagen eingesetzt werden kann; Sie möchten vielmehr darüber hinaus auch über solche Möglichkeiten und Versuchsarbeiten unterrichtet werden, bei denen überhaupt der Eisenkatalysator anstelle des Kobaltkatalysators treten kann, wobei den sich daraus ergebenden auf speziellen Synthese-Bedingungen durch entsprechende apparative Veränderungen u. dgl. Rechnung getragen werden kann.

Soweit wir unterrichtet sind, scheiterte bis jetzt der Ersatz des Kobalts durch einen Eisenkontakt daran, dass die Benzinsynthese offen in der Reaktionstemperatur durch die Wasserdruckseite auf etwa 220° begrenzt sind. Wir nehmen an, dass dies auch noch wie vor der springende Punkt ist und es darauf ankommt, einen Eisenkatalysator zu verwenden, der auch am Schlusse seiner Produktionszeit diese Temperatur nicht wesentlich übersteigt. Wir bitten Sie, uns mitzuteilen, ob diese Annahme richtig ist oder ob auch Temperaturen von etwa 240° infrage kommen.

Von der Annahme ausgehend, dass die Reaktionstemperatur nicht wesentlich über 220° liegen soll, berichten wir Ihnen in der Anlage über Versuche mit einem Eisen-Kupfer-Kontakt, die die Mitteilungen der Ruhrchemie und von Rheinpreussen über ihre Arbeiten mit ähnlichen Kontakten vielleicht noch ergänzen können. Um baldmöglichst Erfahrungen in technischem Maße zu gewinnen, sind wir bereit, in dazu geeigneten Anlagen mit von uns hergestellten Kontakten Versuche in technischem Ausmaß durchzuführen. Mit der Ruhrchemie haben wir bereits Verbindung aufgenommen. Wir glauben, dass wir auf diese Weise am schnellsten zu einem klaren technischen Ergebnis kommen.

3909

POOR COPY 47

Wir haben weiterhin Versuche mit anderen Kontakt-Kombinationen z.B. auf Basis eines Eisensinter-Kontaktes, der bei einer Temperatur von etwa 240° sehr gut arbeitet und zu einem Produkt mit 50 bis 60% Paraffin führt. Versuche mit solchen Kontakten bei tieferen Temperaturen sind in Gange und wir werden gegebenenfalls auf diese zurückkommen.

Bei der Einführung dieser Kontakte hoffen wir rasche weitgehende Änderungen der Synthesofen auszuwirken. Wie wir schon in unserem Schreiben vom 10.2.1943 erwähnten, geben die genannten Eisen-Kontakte bei der Umsetzung weniger Wasser und mehr Kohlensäure als die Kobaltkontakte. Wie weit dies den Suban einer Kohlensäurewäsche bedingt, muss noch geklärt werden.

Weiterhin ist Ihnen bekannt, dass wir verschiedenartige Versuche in flüssiger Phase mit Katalysatoren auf Eisenbasis sowohl mit fest angeordneten wie mit feinverteiltem Katalysator durchgeführt haben. Hier liefen erfolgreiche halbertechnische Versuche über längere Zeit mit 2-3 verschiedenen Anordnungen. Zunächst will es scheinen, als ob solche Anordnungen grössere und damit seitraubende Abänderungen in den vorhandenen Anlagen bedingen. Wir haben daher vorläufig auf Vorschläge verzichtet. Sobald wir aber die bestehenden Mitteldruckanlagen näher kennen, lassen sich vielleicht Wege finden, wie sich eine Umstellung durchführen lässt.

Bei der Dringlichkeit der Angelegenheit sind wir über unsere Mitteilungen hinaus jederzeit zu mündlichen Besprechungen bereit und sehen Ihren weiteren Nachrichten entgegen.

Heil Hitler!
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

POOR
COPY 47

Über den Einsatz des Kobaltkontaktes bei Mitteldruck-Kohlenoxydhydrifizierung durch Eisenkontakt.Problematik:

In Zusammenhang mit der Paraffinoxydation wurden auch Syntheseverfahren zur Erzeugung von Paraffin bearbeitet. Bei den Kontaktarbeiten lag also die Aufgabe darin, einen Kontakt zu finden, der in der Hauptsache die Reaktion der Kohlenoxydhydrifizierung in Richtung auf hochsiedende Produkte (Paraffin > 320°) lenkt. Da beim Gelingen eine neue Anlage in Frage gekommen wäre, für die Öfen mit höherem Druckbereich auf der Wasserseite in Aussicht genommen waren, war für die Untersuchungen die Grenztemperatur für bestehende Anlagen von untergeordneter Bedeutung.

Es liegen aber auch Befunde vor, die darauf hinweisen, dass es bei gewissen Kontaktkombinationen möglich ist, die Temperatur zu erniedrigen, vorläufig allerdings noch auf Kosten einer hohen Paraffinerzeugung. Diesen Beobachtungen müsste in Zusammenhang mit den vorliegenden Fragenkomplex weiter nachgegangen werden.

Kontakt:

Der am besten durchgearbeitete und in erster Linie zu besetzende Eisenkontakt wird auf dem Fällungswege erzeugt und enthält Kupfer, Kalium, MgO und Kieselgur (weiterhin als "Standardkontakt" bezeichnet). Sein Schüttgewicht beträgt unreduziert 0,42 pro Tonne Kontakt sind 60 kg Kupfer notwendig. Es wird vorteilhaft eine Korngroße von 2-4 mm angewandt. Seine Festigkeit übertrifft die des Rubrenemie-Kobaltkontaktes beträchtlich. Er wurde seither in kleinen Laborrofen geprüft. Ferner lief ein Vierstufenversuch mit vier je 50 cm langen Eisenrohren, deren lichte Weite ca. 15mm betrug. Die Abführung der Reaktionswärme erfolgte durch Ölumlaufl. Die eingebaute Kontaktmenge belief sich pro Rohr auf 0,8 - 1,0 Liter unreduzierten Kontakt. Zur Zeit wird weiterhin ein ca. 600 Liter Kontakt fassender Versuchsöfen (Einzelrohre Durchmesser 15mm ohne Verdrängerrohre; Kühlzug: siedendes Wasser) ausprobiert.

Reduktion:

Der Kontakt kann mit Wasserstoff oder auch dem als Synthesegas verwendeten Wassergas im Ofen selbst reduziert werden (200-230°). Er kommt dabei nach etwa 5 Tagen auf volle Produktion. Es ist also nicht wie bisher nötig, die Kontakte von einer zentralen Stelle mit einem besonderen Gase zu reduzieren. Man kann jedoch auch daran denken, um die Produktionskapazität des Syntheseeofens besser auszunutzen, den Kontakt vorher in einem getrennten Reduktionsofen vor-zureduzieren, wodurch er schneller auf volle Leistung kommt.

Synthesebedingungen:

Der Kontakt arbeitet am besten bei 12 atü Druck und höher. Man kann jedoch auch bei Drucken um 10 atü fahren. Man benutzt zweckmässig ein Synthesegas, das gleiche Anteile CO und Wasserstoff enthält.

Der anorganische und organische Schwefel muss, ebenfalls wie bei Kobaltnatalysator, entfernt werden. Es besteht jedoch der Eindruck, als ob der Kieselkontakt gegen organisch gebundenen Schwefel nicht ganz so empfindlich ist wie der Kobaltnkontakt.

Synthesetemperatur:

In den kleinen Labortüben lag die Temperatur bei einer Kontaktbelastung von 240:1 und einem CO-Verbrauch von ca. 38 % bei 230°.

Bei einer Vierstufen-Fahrweise mit einer Gesamtbelastung von 120:1 wurde bei dieser Temperatur (230°) ein Gesamt-CO-Umsatz von 84% erreicht (Ausbeute ca. 150g/h), Raumzeitausbeute 0,45 kg/l/tag). ² Berücksichtigt man, dass hierbei die Raumzeitausbeute höher liegt als zur Zeit bei Kobaltnkontakten, so könnte man damit rechnen, dass bei entsprechender Herabsetzung der Gesamt-Kontakt-Belastung die Synthesetemperatur noch gesenkt werden könnte; ob man dabei wesentlich unter 220° kommen wird, sodass noch eine genügende Temperaturreserve bleibt, kann zur Zeit nicht gesagt werden. Da ein vorhandener von der Rohremanie gelieferter 10 cm Synthesofen ²ausreichend bis 40 atm geht, was einer Betriebstemperatur von 250° entspricht, wurde bis jetzt angenommen, dass technisch mit dieser Endtemperatur gerechnet werden könnte.

Neuerdings gelang es im Laboratorium, durch andersgeartete Zusätze zu tieferen Synthesetemperaturen zu gelangen. Dieser Temperatursenkung wurde, da sie auf Kosten der erstrebten Paraffinerzeugung ging, vorläufig keine Beachtung geschenkt. Einer weiteren Verfolgung dieses Befundes steht aber im Bedarfsfalle nichts entgegen.

	Temperatur	CO-Umsatz	stdl. Kont-	Paraffin
		in einer	Belastung	> 320
		Stufe		
Neue Kontakte	220	35	720:1	12
Standard-Kontakt	220	19	720:1	75

Das gleiche, hinsichtlich der Temperatursenkung und Ansteigen des Gehaltes an niedrigsiedenden Produkten, gilt auch für den Standardkontakt, wenn man in ihm die Kieselgutmengen erhöht und mit dem MgO-Gehalt heruntergeht, evtl. bis zum völligen Wegfall des MgO.

Produkte:

Das Charakteristische für den Standardkontakt ist die Erzeugung eines verhältnismässig hohen Betrages an hochsiedenden Anteilen. Es werden mitunter bis 70% über 320° Siedendes erhalten. Man kann also die Synthese in erster Linie als eine Paraffin-Synthese bezeichnen. Das Gesamtprodukt setzt sich wie folgt zusammen:

(Vierstufenverfahren-Versuch 677-680 - bei 230°C)		
<185°	Benzin	26%
<320°	Mittelöl	12%
<450°	Paraffin	19%
>450°	Paraffin	43%
		100%

POOR
COPY 47

Hierbei muss aber noch ein Unterschied erwähnt werden. Bei Kobaltkontakt erhält man praktisch keine sauerstoffhaltigen und wenig ungesättigte Verbindungen. Bei dem verliegenden Eisenkatalysator hat man dagegen rund 10% Alkoholgehalt und einen Olefingehalt von 50 bis 55 % im Gesamtanfall. Wie experimentell festgestellt wurde, stört dieser Sauerstoffgehalt für die Paraffinoydation nicht. Es ist auch anzunehmen, dass im Bereich des Dieselöles der Sauerstoffgehalt keine Rolle spielt, allerdings wird die Qualität des Öles als Aufbesserungskomponente für minderwertige Öle etwas leiden. In der Benzinfraction wird vermutlich der Sauerstoffgehalt ebenfalls keine Produktverschlechterung ergeben.

Ausbeute:

Durch Verwendung des Wassergases ist die Ausbeute etwas erhöht. Bei den Versuchen wurde z.B. ein synthetisches Gasgemisch (48,5% CO, 48,5% H₂, 1,0% CH₄, 2% N₂) in 4 Stufen umgesetzt und praktisch dabei 140 bis 160 g/m³ Produkt bei 250° erhalten, ohne zwischengeschaltete Abscheidung der Kohlensäure. Die festen und flüssigen Produkte (Benzin, Mittelöl, Paraffin, Wasser) wurden jedoch nach jeder Stufe herausgenommen.

Gaszwischenbehandlung:

Hier muss noch einmal auf die bereits in unserem Brief vom 10.2.43 erwähnte Tatsache hingewiesen werden, dass der Sauerstoffgehalt des Gases nicht, wie das beim Kobaltkontakt geschieht, praktisch nur als H₂O ausgeschieden wird, sondern etwa zur Hälfte als CO₂ und zur anderen als H₂O in dem Endprodukt erscheint. Geht man deshalb von einem Gas CO:H₂=1:1 aus, und wird es, wie bei dem Standardkontakt der Fall ist, in diesem Verhältnis umgesetzt, so ist das Restgas ohne weiteres wieder synthesegerecht.

Es hat sich weiterhin herausgestellt, dass der Standardkontakt verhältnismässig unempfindlich gegen CO₂ ist. Es besteht also noch die Möglichkeit, dass man vielleicht ohne CO₂-Wäsche zwischen den Stufen auskommt. Dabei ist aber zu beachten, dass bislang mit CO₂-freiem Syntheseeingangsgas gefahren ist. Wie sich dies mit technischem Wassergas gestaltet, lässt der Versuch zeigen.

Aus dem Syntheserestgas hinter der letzten Stufe braucht man die Kohlensäure nicht entfernt zu werden. Man kann es unmittelbar durch die vorhandene A-Kohle-Anlage fahren, die leichten Kohlenwasserstoffe und das Gasol weitgehend gewinnen und dann das Restgas verfeuern.

Lebensdauer und Regeneration des Kontaktes:

Der Standardkontakt konnte im Kleinen 150 Tage gefahren werden. Dabei ging seine Anfangsaktivität (100%) auf etwa 80% zurück. Über seine Lebensdauer im Grösseren und die Regenerierbarkeit im Ofen durch H₂-Behandlung oder Extraktion kann einstweilen noch keine bestimmte Aussage gemacht werden. Jedoch dürften sich damit die gleichen Vorteile wie für den Co-Kontakt herausheben lassen. Eine Aufarbeitung des Katalysators durch Lösen und Umfällen bietet keine Schwierigkeit.

Wie könnte die Umstellung auf Fe-Kontakt vor sich gehen?

Es würde sich unserer Ansicht nach empfehlen, den Eisenkatalysator zuerst bei den Mitteldruck-Anlagen einzusetzen und die hierdurch freiwerdende Kobaltmenge zum Nachschließen für die drucklosen Syntheseanlagen zu verwenden. Damit wäre auch deren Kontaktbedarf für längere

POOR
COPY 47

Zeit gesichert. Es ist wahrscheinlich möglich, bis dieses Problem dringen wird, auch einen drucklos arbeitenden Eisenkontakt anzuarbeiten.

Die Kontakt-Herstellung und Regeneration könnte, da es sich um einen Füllungs-Kontakt handelt, wahrscheinlich ohne weiteres in der Anlage der Euhrochemie durchgeführt werden. Es könnte jedoch auch eine der beiden Katorfabriken, Euhrochemie oder Schwarzhilde, auf Eisenkontakt umgestellt werden, während die andere weiterhin Kobaltkontakt verarbeitet.

Patentschutz:

Über das Verfahren mit dem geschilderten Kontakt laufen Patentanmeldungen die unter dem folgenden Kennzeichen eingereicht sind:

I 9 608 IVb/12o	Verf.s.Herstellung fester Paraffinkohlenwasserstoff
I 10 050 IVb/12o	Verf.s.Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
I 10 23o IVb/12o	Verf.s.Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff
I 12 4o7 IVb/23b	Verf.s.Reinigung von Kohlenoxyd-Reduktionsprodukten

Es sind ferner mehrere Anmeldungen in Vorbereitung.

Weiterbearbeitung des Problems:

Kontaktarbeit:

Das nächste Problem für die Kleinversuche ist, den Katalysator reproduzierbar auf niedrige Synthesetemperatur zu bringen.

Grossversuch:

Um baldmöglichst Erfahrungen in technischem Maße zu gewinnen, wäre es zweckmässig, Versuche in einer bestehenden technischen Mitteldruck-Anlage an anderer Stelle zu machen und einen von uns hergestellten Kontakt auch in einem dortigen Versuchssofen betreiben lassen.

Nachdem wir nunmehr die Sachlage geschildert haben, möchten wir nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass wir durch erfolgte und noch drohende Einberufungen an der Weiterverfolgung dieses Problems stark gehindert werden. Wir sind zur Zeit dabei zu prüfen, ob wir durch personelle Umstellung und dergl. in der Lage sind, die Kleinversuche weiterzuführen und den Grossversuch zu machen. Wir behalten uns vor, auf diese Frage noch einmal zurückzukommen, falls wir durch drohende Einziehungen so grosse Schwierigkeiten sehen, dass das Ergebnis der Untersuchungen in Frage gestellt ist.

gez. Schürmann,

gez. Wenzel

POOR COPY 47

Hochdruckversuche
La 558

IRA
22. Oktober 1942. Do/Fy

148

Roventh

Wasserstoffverbrauch.

23066

Rohestoff	Endprodukt	cbm Wasserstoff je t Endprodukt
Steinkohle	Autobenzin	2 800
Braunkohle	"	2 400
Kokereiteer	"	2 100
Steinkohlenurteer	"	1 300
Braunkohlenschwelteer	"	850
Erdölrückstand	"	900
Gasöl	"	500
Braunkohle	Dieselöl	1 900
Erdölrückstand	"	500
Braunkohlenschwelteer	TTH-Dieselöl- Schmieröl- Paraffin	550

Bo

48

49

2 + Hülsmann

Rauk

49

Hydriermässige Entaschung.

Für manche Zwecke der Industrie, wie z.B. für die Erzeugung von Elektrodenkoks usw., werden aschearme bzw. aschefreie Kohlen oder aschefreie Umwandlungsstoffe der Kohle, wie Bitumina und Pecher als Ausgangsstoffe benötigt. Die Asche liegt in der Kohle in verschiedener Form vor, als Beimengung wie Sand oder Gangart, als Infiltration oder chemisch gebunden an die sauren Gruppen der Huminsäuren und Humine.

Die Entaschungsverfahren, die für die Erzeugung ascheärmer Produkte zur Verfügung stehen, sind teils physikalischer, teils chemischer Art und erfassen entsprechend ihrer Wirkungsart entsprechende Ascheteile. Von den gebräuchlichen seien unter anderem genannt: Vorklauben der Kohle, Luft- und Wasserwäsche, Schwerflüssigkeitswäsche, Flotation, Entaschung mit Säuren und Laugen usw. sowie Kombinationen dieser Verfahren.

Ein anderer chemischer Weg zur Trennung der Kohlesubstanz von den beigemengten Ascheteilen liegt in der Hydrierung vor. Bei der Verflüssigung der Kohle werden die Ascheteile freigelegt und können durch mechanische Trennverfahren, wie Filtrieren oder Schleudern aus den flüssigen Umwandlungsprodukten der Kohle entfernt werden. Bei dieser Arbeitsweise kann praktisch Aschefreiheit erreicht werden, was normalerweise bei den oben genannten Verfahren nicht oder nur schwer und mit schlechter Ausbeute möglich ist.

Normalerweise ist das Ziel der Hydrierung die Erzeugung von möglichst viel leichten Ölen, wie Benzin, Mittelöl, Heizöl, bezogen auf eingesetzte Kohle. In diesem Fall können aschefreie Bitumina als Nebenprodukt durch Herausziehen von hochmolekularen Ölbestandteilen, wie Asphalten und Harzen aus dem Prozess z.B. durch Filtration von Abschlämmen gewonnen werden.

Soll jedoch aschefreies Bitumen als Hauptprodukt entstehen, wird die Hydrierung durch Wahl geeigneter Bedingungen zweckmässig so geleitet, dass der Hydrier- und Spaltprozess bei den primär aus der Kohle entstehenden hochmolekularen Bitumina und Asphalten endigt. Bezüglich ihrer Filtrierfähigkeit bieten diese Hochmolekularen ausserdem gegenüber den Asphalten, welche bei der normalen Hydrierung z.B. auf Benzin und Mittelöl oder Benzin und Heizöl auftreten, dadurch wesentliche Vorteile, dass sie bei gleicher Verdünnung mit leichten Ölen bessere Filterleistungen aufweisen wie jene.

Diese hydriermässige Entaschung kann nun so erfolgen, dass ohne Zugabe von gasförmigem Wasserstoff mit einem Wasserstoff-abgebenden aromatischen Mittelöl gearbeitet wird. Die Extraktion von Pott-Broche arbeitet z.B. mit Tetralin-Kresol, bzw. in neuerer Zeit mit einem Mittelöl aus der Pechhydrierung ohne Zugabe von gasförmigem Wasserstoff.

Der von uns beschrittene Weg, die extrahierende Hydrierung verwendet hingegen neben einem aromatischen Mittelöl gasförmigen Wasserstoff, der entsprechend der Zielsetzung des Verfahrens jedoch in viel geringerer Menge der Kohle angeboten wird wie bei der eigentlichen Sumpffphasehydrierung der Kohle. Die extrahierende Hydrierung benutzt mit wenigen Abänderungen die apparative n Einrichtungen der Hydrierung. Die Wahl verschiedener Drucke und Temperaturen usw. erlaubt die Herstellung von Bitumina verschiedener Art. Infolge der Elastizität des Verfahrens können Verluste an Extraktionsmittel durch Verbesserung der Hydrier- und Spaltwirkung ausgeglichen werden und darüber hinaus in bestimmten Grenzen unter Rücksichtnahme auf die Filterleistung des Bitumens auch leichtere Öle zusätzlich erzeugt werden.

Die Tabelle I zeigt verschiedene Methoden der hydrierenden Entaschung hinsichtlich Arbeitsbedingungen und Ausbeuten, sowie Filtrierbarkeit und Abhängigkeit von der Art der verwendeten Kohlen

Bei der 700atm-Fahrweise liegt die oberschlesische Kohle hinsichtlich Leistung im Hochdruck, Filterleistung und Wiedergewinnung des nötigen Rücklauföles am besten. Der Übergang zu niedrigeren Drucken 300 atm in Ludwigshafen und 100-150 atm bei Stinnes gibt wohl bessere Filterleistungen, lässt aber nur geringere Hochdruckleistungen und geringeren Spielraum zur Beschaffung des notwendigen Rücklauföles zu.

Die Eigenschaften der erzeugten Bitumina zeigen Unterschiede je nach Verwendung verschiedener Drucke und Temperaturen.

Tabelle II vermittelt Asphaltzerlegungen der einzelnen Bitumina. Je schlechter die angewendeten Hydrierbedingungen sind, desto hochmolekularer sind die Bitumina und desto höher liegen ihre Schmelzpunkte.

Systematische Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur, Druck, Durchsatz, Katalysatorzugabe, Gasmenge und Qualität des Anreibeöles im Gebiet von 300 und 600 atm Druck auf die Filtrierfähigkeit des Anfallproduktes zeigten folgende Ergebnisse (siehe Kurventafeln):

- 1.) Bei sonst gleichen Bedingungen verbessert sich die Filtrierbarkeit mit steigender Temperatur.
- 2.) Steigerung des Druckes verschlechtert die Filtrierbarkeit.
- 3.) Vergrößerung des Durchsatzes bringt verhältnismässig geringe Verschlechterung der Filterleistungen mit sich.
- 3.) Beim Arbeiten ohne Katalysator (Eisenkatalysatoren) sind die Produkte besser filtrierbar.
- 5.) Begrenzte Gasmenge und Anreibeöländerungen haben nur geringen Einfluss.

Diese Gesetzmässigkeiten gelten wie erwähnt im Druckgebiet zwischen 300 und 600 atm; für Drucke unter 300 atm können möglicherweise die Einflüsse der genannten Faktoren sich im Wirkungsgrad verändern.

Wenn noch die Erfahrungstatsache hinzugenommen wird, dass für verschiedene Kohlen verschiedene Verarbeitungsbedingungen notwendig sind, liegt folgender Schluss nahe:

Die optimalen Bedingungen für die hydriermässige Entaschung einer Kohle sind diejenigen, welche bei bestehendem Anreibeölgleichgewicht die besten Filterleistungen des Anfallproduktes ergeben. Änderungen in Richtung gegen bessere Spalt- und Hydrierbedingungen vergrössern die verfügbare Menge Rückführmittelöl, verschlechtern aber im allgemeinen die Filtrierfähigkeit, sodass ein Mittelweg eingeschlagen werden muss, der beiden Bedingungen in geeigneter Weise Rechnung trägt.

Schliesslich geben noch die für das Bitumen geforderten Eigenschaften Richtlinien für das zu wählende Verfahren.

Die bei der hydriermässigen Entaschung erzeugten aschefreien Bitumina können einerseits zur Elektrodenkoks verkocht werden, andererseits direkt als aschefreies Bindemittel, z.B. für die Herstellung von Söderbergselektroden Verwendung finden.

Rank

3 Anlagen: 2 Tabellen
1 Kurvenblatt

Hydriermassige Entaschung.

Verfahren	Ludwigshafen				Welheim
	Oberschl. Kohle 37,6 82	Saarkohle 41 82,4	alte Ruhrkohle 33,3 85,1	Oberschl. Kohle 37,6 82	alte Ruhrkohle. 20 86-87
% Flüchtiges/RK % C					
Arbeitsbedingungen:					
Druck atm	700	700	700	300	100-150
Temperatur °C	476	478	480	551	410
Katalysator	1,2% FeSO ₄ .7H ₂ O	1,2% FeSO ₄ .7H ₂ O	1,2% FeSO ₄ .7H ₂ O 1,5% Bayermasse 0,3% Sul- figran	1,2% FeSO ₄ .7H ₂ O	-
Reinkohledurchsatz kg/Ltr/Std.	0,85	0,70	0,64	0,44	?
Anreibung	Mittelöl	Mittelöl	Mittelöl	Mittelöl	Tetralif- Kresol oder Mittelöl
Gasmenge cbm/kg RK	1,5	1,7	2,2	1,2	0
Ergebnisse: % Abbau	92,8	94,3	93,1	85,3	82
Ausbeute flüssige Produkte/t RK kg	798	784	734	687	725
davon Bitumen kg	637	701	655	636	725
Mittelöl kg	108	37	7	19	-
Benzin	53	46	72	32	-
Gesamtleistung kg/Ltr/Std,	0,67	0,55	0,47	0,30	?
% C-Vergäsung	7,5	8,5	15	8,5	3
Filterleistung ¹⁾ kg/qm/Std.	165	65	62	240	600-800

1) Druck-Steinfilter

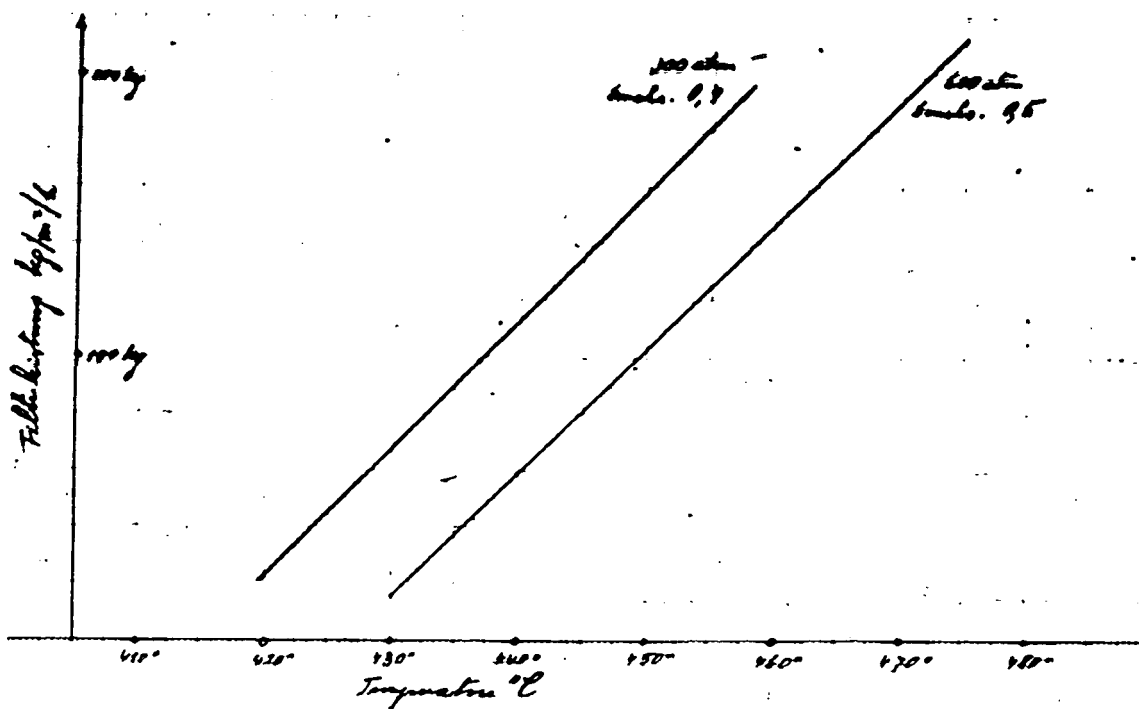
23071

Tabelle 2

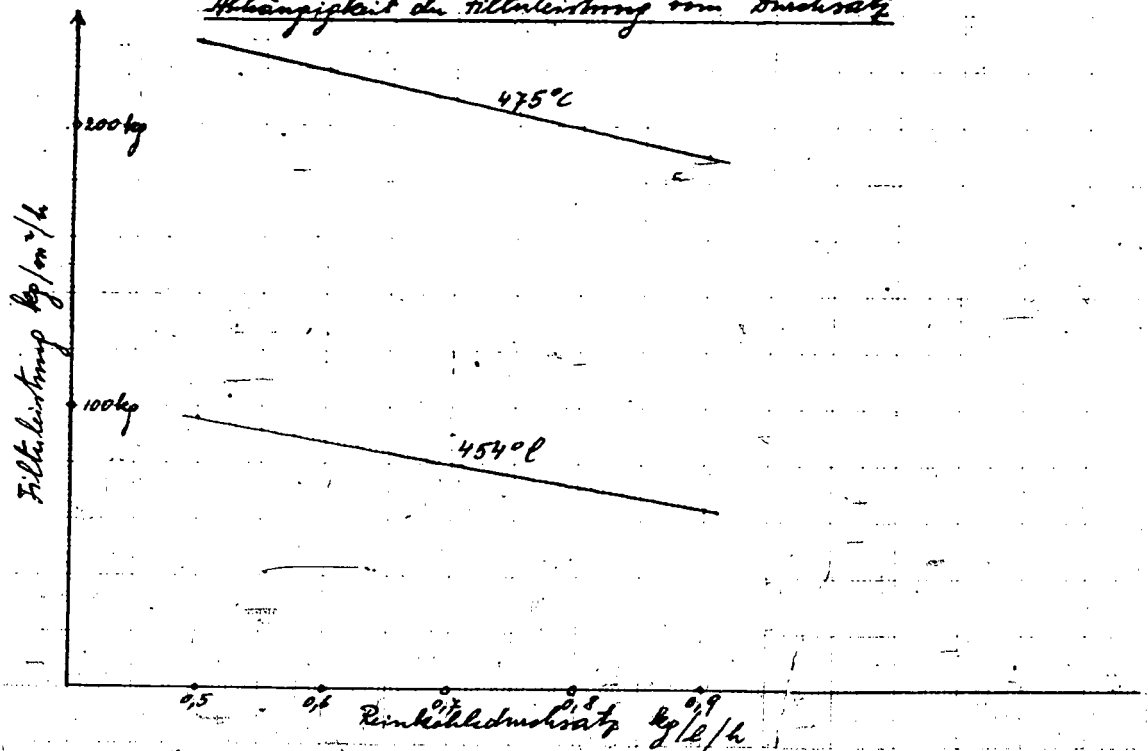
Art des Bitumens	Ludwigshafen 700 atm oberschles. Kohle	Ludwigshafen 300 atm oberschles. Kohle	Welheim 100-150 atm Märkische Kohle
Erweichungspunkt °C	60-80	90-110	200-220
% Benzol unlöslich	9,2	28,5	62,0
% Benzol löslich	26,0	24,1	18,4
% Benzin unlöslich			
% Benzol und Benzin löslich	64,8	47,4	19,6
Hartasphalt und Carbene	7,2	26,1	60,5
% Asphaltharze	6,1	11,1	5,5
% Ölharze	67,2	26,3	23,0
% Cl	19,5	36,5	10,5

Bestimmend Hydrolyse
Abhängigkeit der Filtrierleistung von der Temperatur

23072



Abhängigkeit der Filtrierleistung vom Druck



17. Oktober 1942 Ha/Pa

50

Kupfer

Einfluss des Druckes auf die Hydrierung von Steinkohle.

Die nachstehende kleine Tabelle enthält eine Gegenüberstellung der Bedingungen und Ergebnisse der Hydrierung von Scholvenener Kohle bei 300 und 700 atm. Der Übergang zu dem höheren Druck bringt folgende Vorteile mit sich:

Es können Kontakte verwendet werden, die keine Sparmetalle enthalten, den Ofen nicht durch Korrosion angreifen und überdies billiger sind.

Es kann eine höhere Reaktionstemperatur eingestellt werden; hierdurch wird eine bessere Leistung, ein etwas höherer Abbau und vor allem eine Senkung des Asphaltanfalls erzielt, die einen störungsfreien Betrieb der Rückstandsaufarbeitung sichert.

Trotz der höheren Temperatur wird eine niedrigere Vergasung erhalten.

Kupfer
gez. v. Heilmann

23074

Einfluss des Drucks

Druck atm	300	700
Kohle	Hydrierkohle Scholven	
C %		82,7
O %		10,4
S ges. %		1,0
disp. H		4,5
Alkalität		10-11
Kontakt	0,06% Zinnorulat 1,15% NH ₄ Cl	1,2% Fe SO ₄ · 7 H ₂ O 1,5% Bayermasse 0,3% Na ₂ S
Ofentemperatur	462	480
Ergebnisse Abbau	93	95
Leistung	0,18	0,27
Vergasung %	25	21
Asphalt a.R.K. %	18	11

51

Einfluß des Rohstoffe auf die Eigenschaften des Anfalls.

Auf dem anhängenden Kurvenblatt sind die spezifischen Gewichte und die Anilinpunkte siedegleicher Fraktionen, die bei der hydrierenden Verarbeitung verschiedener Rohstoffe bei 600 atm auf Bi + H₂ 1) anfielen, miteinander verglichen. Es wurden folgende Ausgangsprodukte gewählt:

		disp. H
Erdölkrackrückstand Venezuela	P 1285	11,21
Braunkohlenteer Brück	P 1397	9,30
Steinkohlenschweltheisteer Öarsten-Zentrum	P 1376	7,39
Kokereiteergemisch für Pöhlitz	—	5,25
Braunkohle Rheinland	K 177	2,21
Steinkohle Zweckel	K 1216	4,50

Aus den Teeren und Ölrückständen wurden mit sinkendem Gehalt an disp. H schwerere und H-ärmere Produkte erhalten, was von einem entsprechenden Anstieg des Klopfwertes der Benzine begleitet ist. In den höchsten Fraktionen, die dem Rohstoff am nächsten stehen, drücken sich diese Unterschiede am deutlichsten aus, während die niedrigsiedenden Benzinfraktionen sich sehr ähnlich sind.

Die Kurven der spezifischen Gewichte fallen bei dem Erdölkrackrückstand und dem Brück Teer zusammen. Bei Erdöl- und Braunkohleprodukten ist der Verlauf praktisch linear. Bei Steinkohleprodukten ist der Anstieg zunächst steiler, um dann allmählich abzufallen.

In den Anilinpunktkurven wird der Unterschied zwischen dem Erdölrückstand und dem weniger paraffinischen Braunkohlenteer deutlicher. Entsprechend dem Verlauf der spezifischen Gewichte fällt bei Steinkohleprodukten die A.P.-Kurve zunächst steiler ab.

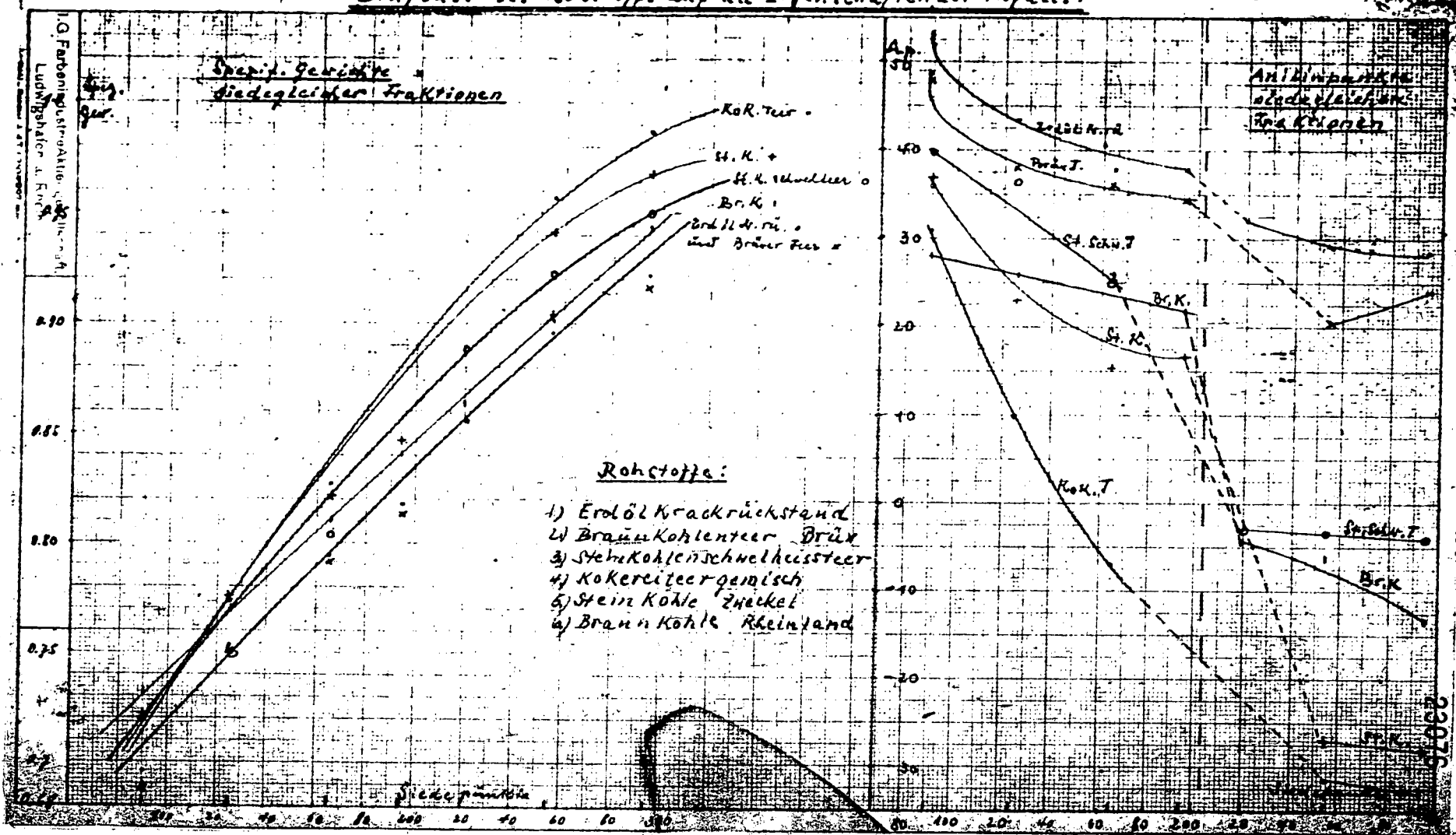
Die Anilinpunkte der Öle >200° wurden indirekt (in Mischung) bestimmt; sie sind daher mit den A.P. der Benzinfraktionen nicht, sondern nur unter sich vergleichbar.

1 Kurvenblatt.

Krüger
Leonhard
gez. v. Hartmann

1) Von dem Steinkohlenschweltheer lag nur ein Versuch zur Verarbeitung auf Schwerölüberschuß vor.

Einfluss des Rohstoffs auf die Eigenschaften des Anfalls.



POOR COPY 51

Abschlamm-Aufbereitung durch Filtration.

52

Die vollkommene Abtrennung der für den weiteren Hydrierverlauf nutzlosen festen Ballaststoffe von den wertvollen Hydrierprodukten und deren bestmögliche Gewinnung ist nur durch Filtration möglich.

Leider lassen sich nur Abschlämme einer bestimmten Fahrweise durch Filtration aufarbeiten. Die Bedingungen, die zu einem filtrierbaren Schlamm führen, sind zusammengefaßt folgende:

Anreibung mit einem möglichst aromatenreichen Mittelöl, Beschränkung des Wasserstoffverbrauches und damit der Aufhydrierung, sodaß in der Hauptsache ein bituminöses Hydrierprodukt entsteht und bei tieferen und mittleren Drucken geringe Durchsätze unter 0,4 und möglichst wenig Schwerölrückführung. Dies gilt bis zu Drucken von etwa 450 atm. Bei Erhöhung der Drucke auf 700 atm können die Fahrbedingungen erweitert werden; die Mittelölanreicherung bleibt; die Hydriertemperatur kann aber auf 470 - 480°, der Durchsatz deshalb bis auf rund 1,0 gesteigert werden; auch das Wasserstoffangebot kann in weiteren Grenzen vereint werden, sodaß ein größerer Anteil flüssiger Produkte, Bi + Mi, neben dem bituminösen Hydrierprodukt erzeugt wird. Die Fahrweise bei 700 atm stellt also eine Zwischenstufe zwischen der hydrierenden ~~Praxis~~ und der normalen Hydrierung dar, deren Schlamm noch praktisch unfiltrierbar ist.

Die Filtration selbst ist der Eigenart des Filtergutes angepaßt. Da die Festbestandteile durch den Hydrierprozeß einer sehr starken Verfeinerung unterliegen, darf die Filtration nicht durch einen dicken Kuchen von Festteilchen hindurch erfolgen, sondern der Kuchen muß stetig erneuert werden; die Filterunterlagen sind leicht auswechselbar zu gestalten, da Teile des Hydrierbitumens bei der nötigen hohen Filtrier-Temperatur von 150-200° durch Weiterpolymerisieren unlöslich werden und die Unterlagen „verlacken“.

Als bester Filtertyp hat sich das „Dünnschichtfilter“ nach Dorr erwiesen mit einer automatisch mit dem Filterrückstand entfernbaren Hilfsschicht aus Kieselgur oder anderen porösen Materialien. Das bei den hohen Temperaturen noch brauchbare Druckkerzenfilter, System Jung, benötigt mehr Zeit für die Hilfsoperationen, ist komplizierter und teurer; vor allem werden die Steine durch den Vorgang der Lackbildung bei Hydrierbitumen schneller unbrauchbar; die Anwendung der Kerzenfilter würde dann in Frage kommen, wenn die Steine in einfacher Weise wieder regeneriert werden könnten.

Die mit einem Dünnschichtfilter erreichbaren Durchsätze betragen bei 300 atm etwa 240 - 280 kg/qm/St, bei 700 atm 150 - 180 kg, unter besonderen Bedingungen auch 200 - 250 kg. Die Aschengehalte im Filtrat liegen bei nur 0,006 % - 0,04 %, sodaß im lösungsmittelfreien Bitumen etwa 0,1 % Asche und weniger enthalten ist. Der Filtrierrückstand enthält 35 - 40 % Öl, in der Hauptsache leicht destillierbares Mittelöl; er ist daher in normalen Kammeröfen schnell und mit geringen Verlusten abschwelbar.

Die Vorteile der Abschlammaufbereitung durch Filtration gegenüber der seither geübten Methode durch Schleudern und Schwelen liegen auf der Hand; die Schwelerei wird entlastet, da nur das wirkliche Feste durchgesetzt werden muß und nicht die große Menge im Schleuderrückstand enthaltene Schweröl; daher sind die Schwelverluste geringer, der Schwelvorgang selbst einfacher, sodaß er in technisch und betrieblich billigen gemauerten Ofenkammern vorgenommen werden kann; die Hydrierung erhält festefreies Rückführöl, das man seiner Eigenart entsprechend auch unter optimalen Bedingungen für sich aufhydrieren kann, sodaß die Vergasung weitergedrückt werden könnte.

Die besondere zu filtrierbaren Produkten führende Fahrweise bei 700 atm ergibt, wenn aus dem Hydrierbitumen Elektrodenkoks hergestellt werden soll, etwa ebensoviel Elektrodenkoks (52 %) wie Öl (34 %). Es ist zu erwarten, daß bei weiterer Ausgestaltung dieser Fahrweise der Ölanteil erheblich gesteigert werden kann, sodaß die Filtration auch bei einer modifizierten Fahrweise auf Heizöl bzw. Bi + Mi anwendbar wird. Dann ist jenes Ziel der restlosen Kohleauswertung gelungen, indem die heute noch beim Verschwelen als wertlose Rückstände mit der Asche anfallenden C-Bestandteile in Form von wertvollem Elektrodenkoks nutzbar gemacht werden.

F. Mann

Elektrodenmaterial für die Aluminium-
fabrikation.

53

Für die Qualität des Aluminiums ist die Beschaffenheit des Elektrodenmaterials von ausschlaggebender Bedeutung. Neben Petrolkoks ist Steinkohlenpech wichtigstes Ausgangsmaterial. Trotz stark erhöhtem Pechanfall ist es aber nicht möglich, den Bedarf an Elektrodenkoks daran zu decken; zur Herstellung von Reinstaluminium ist außerdem der Aschengehalt des Pechkokes mit 0,4 - 0,6 % meist zu hoch.

Hier konnte die Hydrierung erfolgreich eingreifen. Durch eine besonders schonende Aufhydrierung unter Beschränkung des Wasserverbrauches und Verwendung von Mittelöl zum Anpasten gelingt es, die Kohle mit einer Ausbeute von 50 - 70 % in ein schmelzbares, lösliches Bitumen umzuwandeln, das gut filtrierbar ist und nach Abtrennung des Lösungsöls nur 0,1 % Asche und darunter enthält.

Dieses aschefreie pechartige Hydrierbitumen ist wie ein ungesättigter Körper an der Luft und in der Hitze polymerisierbar und wird unlöslich. Es hat deshalb als Bindemittel für die Elektrodenfabrikation insbesondere für die kontinuierliche Söderbergelektrode besondere Bedeutung, da es leichter härtet und mit nur geringer Gas- und Teerbildung verkocht, gegenüber dem seither verwendeten Teerbindemittel also weniger Verluste und härtere, länger haltende Elektroden ergibt. Der Bindemittelanteil in den Elektroden beläuft sich auf 20-25 %.

Darüberhinaus ist aber das Hydrierbitumen das Ausgangsmaterial zur Herstellung von besonders aschearmem Elektrodenkoks.

Das Bitumen wird, abweichend von der Pechkoksherstellung, in 2 Stufen verkocht, wobei in der ersten Stufe das Bitumen unter Druck vorgeschwelt wird. Die Druckverschmelzung ermöglicht die Gewinnung eines hochwertigen, asphaltarmen Schwelöls, das sehr reich an Aromaten ist und direkt als Heizöl-Verwendung finden kann, aber auch zur Gewinnung aromatischer Zwischenkörper Bedeutung erlangen wird. Der Druckkoks selbst wird durch die Druckverschmelzung dichter und erhält dicke Zellwände, was zur Herstellung dichter Elektroden von hoher Festigkeit wesentlich ist. Zur Druckverschmelzung ist das Hydrierbitumen besonders geeignet, da es schon bei 450 - 475° genügend schnell in Koks umgewandelt werden kann.

Der vorgeschwelte Koks wird bei ca. 1100° fertig geglüht und besitzt nun die gewünschte Dichte und Leitfähigkeit; der Aschengehalt schwankt zwischen 0,1 - 0,25, beträgt also nur noch $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{4}$ des Pechkokes.

Da die Aluminiumgewinnung stark gefördert wird, steigt auch der Elektrodenkoksbedarf fortwährend. Es wird auf 1 to Aluminium etwa 0,5 to Elektrodenkoks verbraucht. Um den Bedarf sicherzustellen, wurden außer Hydrierprodukte auch andere Bituminas zur Untersuchung herangezogen. So konnten die mit Hydrierbitumen gemachten Erfahrungen

bei der Feinfiltration und Druckverkokung auch auf Schwelteere, Olschiefer und dem in Zukunft besonders wichtigen Erdölbitumen ausgedehnt werden. Die Schwierigkeiten bei der Filtration sind hier insofern größer, als der Bitumengehalt nur $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{4}$ so groß wie bei Hydrierbitumen ist, wodurch sich der Filtrat-Aschengehalt im Endprodukt, dem Elektrodenkoks sich wieder um ein mehrfaches anreichert. Trotzdem ist es gelungen, auch aus solchen Naturbituminen einen Elektrodenkoks mit Aschengehalt von 0,2 - 0,4 % herzustellen und so die Rohmaterialbasis zu erweitern.

Fineman

50*

Über Heizöl

16. Oktober 1942 Sfm/KI

TBA 23081

Bluffmann
Spezialöl

	<u>Anforderungen der Kriegsmarine</u>		<u>Hydrier-Heizöle aus</u>				<u>Heizöle der Hydrierwerke</u>				
			<u>Steinkohle</u> (Großversuch)	<u>Steinkohle</u> Schmelze	<u>St. Maria</u> Kokereiteer	<u>St. Maria</u> Kokereiteer	<u>Gelsenberg</u>	<u>Schöven</u>	<u>Pöls</u>	<u>Welheim</u>	
			Qual. A	Qual. B							
spez. Gew. b. 20°C	über 1,030	<u>für Lieferungen</u>	1,079	1,041	1,050	1,066	1,060	1,070	1,080	1,096	
Viskos. b. 20°C	-	obere Viskositätsgrenze von verfügbaren Aufdünnungsölen abhängig.	-	15,5	35,2	12,6	62,0	24,8	81,0	17,0	
50°C	-		19,1	2,6	3,7	2,3	5,3	3,14	6,0	-	
100°C	-		1,83	-	-	-	-	-	-	-	
Unt. Heizwert Kal/kg	-	<u>für die Flotte</u>	9189	9199	9121	9210	9312	9238	9230	-	
" " " /l	möglichst hoch (über 9000?)	nicht über 35°C/20°C nicht über 300°C/0°C bei 0°C ausscheidungsfrei	9900	9600	9600	9800	9880	9850	10.000	10.100	
% C	-	Bei 0°C ausscheidungsfrei, falls Viskosität bei 0°C unter 200°E liegt; dickere Öle müssen bei der Temperatur ausscheidungsfrei sein, bei der sie eine Viskosität von 200°E haben.	89,50	87,91	88,65	90,59	89,47	89,91	89,57	-	
% H	-		8,03	8,67	8,35	7,68	8,25	7,67	7,54	-	
% S	nicht über 1,0		0,04	0,046	0,063	0,24	0,08	0,11	0,14	0,6	
Kreosot %	-		1,9	12,0	11,0	1,7	2,4	3,5	3,0	-	
Wasser %	nicht über 1,0		0,5	0,5	Spur	Spur	-	-	-	-	
Asche %	nicht über 0,05		Spur	Spur	0,02	Spur	Spur	0,01	0,01	-	
Normalbenzinunlöslich %	unter 3,0		2,3	1,1	1,5	0,6	1,1	0,7	1,6	0,2	
Xylölunlösliches %	nicht unter 0,2		0,01	0,01	0,02	0,02	0,07	0,01	0,25	0,02	
Kokstest %	unter 6,0		1,3	0,8	1,75	0,7	0,65	0,5	1,9	1,4	
Flammpunkt (D.V.M.) °C	über 120		192	113	141	121	170	164	171	-	
Flammpunkt (P.M.) °C	über 90		180	95	123	98	156	149	160	136	
Heizöl besteht aus:											
Mittelöl %	-		-	35	18	17,5	-	-	-	-	
Schweröl %	-		100	65	82	82,5	100	100	100	-	

Diese Tabelle zeigt die Anforderungen an Heizöl, die Eigenschaften von Heizölen aus Steinkohle, Schmelze und Kokereiteer und die Qualitäten der Öle, die die verschiedenen Hydrierwerke erzeugen. Auch die Qualitäten der Öle, die wir aus dem Großversuch an die Marine schickten, sind hier zu ersehen. Das OKM. hat sich für das dünnere Öl (Qualität B) entschieden.

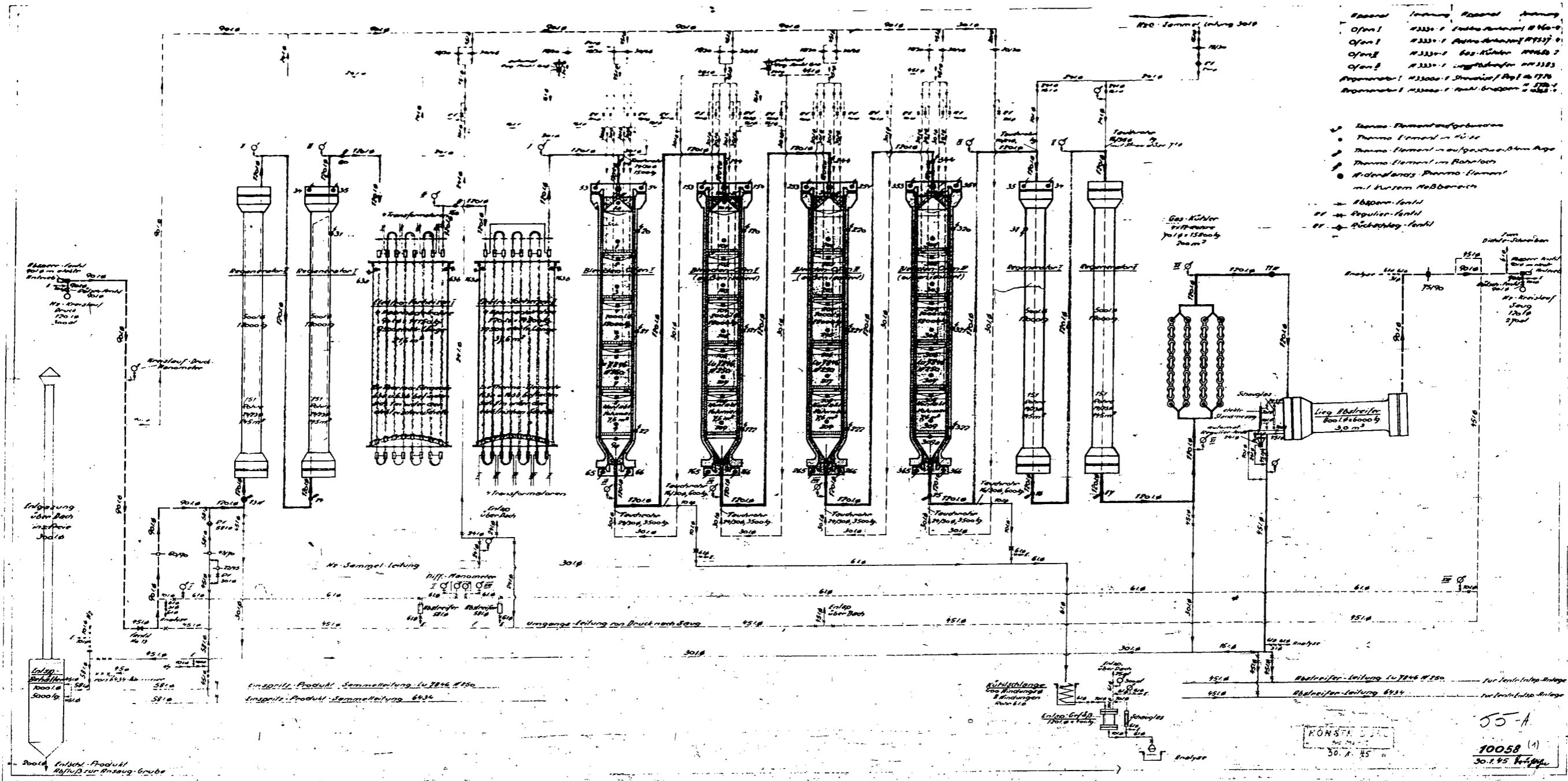
Hohes spez. Gewicht und hoher Liter-Heizwert sind besonders erwünscht, daneben möglichst niedrige Viskosität. Hydrierheizöl aus Kokereiteer liegt in diesen Eigenschaften am günstigsten.

Von den Heizölen der Werke wäre das Schölvener Öl dank seiner niedrigen Viskosität ohne weiteres als Bordheizöl zu verwenden.

Bluffmann

Abstand	Leistung	Abstand	Leistung
Ofen 1	#3330-1 (Licht-Abstand) #160-9		
Ofen 2	#3330-1 (Licht-Abstand) #175-9		
Ofen 3	#3330-1 (Licht-Abstand) #160-9		
Ofen 4	#3330-1 (Licht-Abstand) #175-9		
Ofen 5	#3330-1 (Licht-Abstand) #160-9		
Ofen 6	#3330-1 (Licht-Abstand) #175-9		
Ofen 7	#3330-1 (Licht-Abstand) #160-9		
Ofen 8	#3330-1 (Licht-Abstand) #175-9		
Ofen 9	#3330-1 (Licht-Abstand) #160-9		
Ofen 10	#3330-1 (Licht-Abstand) #175-9		

- Thermo-Elementaufbauten
- Thermo-Element in 45°C
- Thermo-Element in aufgesetzter, oben offen
- Thermo-Element im Rohr/Loch
- Mikrodilatations-Thermo-Element mit kurzem Meßbereich
- Abgassens-fentil
- Regulier-fentil
- Rückschlag-fentil



Benzin-Kammer, Ku* (5058)

KONSTR. 50.7.45

50-A
10058 (1)
30.1.45

55 A

Tabelle 1

Hochdruck-Hydrierung und Synthese

23083

Verfahren	Produkte	Kohleverbrauch St = Steinkohle Hu = 7000 kcal/kg Br = Braunkohle Hu = 2500 kcal/kg t/t Produkt	Kohle- bedarf t/t Pro- dukt	Wirkungsgrad der Treib- stoffersäu- gung bes. a.d.Kohle- verbrauch v.H.	Wirkungs- grad der Krafter- zeugung a.d. Motorwelle bes.a.d.Koh- leverbrauch v.H.	Kohle- ver- brauch kg/PSH	Kohle- ver- brauch kcal/ PSH	Kohle- ver- brauch je Tonnen Kilo- meter	Bemerkungen
1) Steinkohle- Hydrierung	Hochleistungsbensin Fliegerbensin Autobensin Marineheißöl Flüssiggas	4,5-6 St	4,5-6 St	36-40	9-10	0,9- 1,05 St	6500/ 7400		Wird praktisch durchgeführt zur Erzeugung von Hochleistungs- und Fliegerbensin und Marine- heißöl
2) Braunkohle- Hydrierung	Fliegerbensin Autobensin Dieselöl Schmieröl Flüssiggas	12-14 Br	12-14 Br	36	9	2,9- 3,1 Br	6700/ 7200		Wird praktisch durchgeführt zur Erzeugung von Fliegerbensin, Autobensin und Dieselöl
3) Braunkohle- Synthese	Autobensin Dieselöl Paraffin Flüssiggas	12,5 Br	12,5 Br	36,2	9,9	2,78 Br	6400		} Wird praktisch durchgeführt in erster Linie für die Erzeugung von Paraffin und Dieselöl
4) Steinkohle- Synthese	Autobensin Dieselöl Paraffin Flüssiggas (Benzol)	4.- St	5,6 St	37,4	10,1	0,91 St	6350		

56

Tabelle 2
Kombinierte Hydrier- und Syntheseverfahren

Verfahren	Produkte	Kohleverbrauch St = Steinkohle Hu = 7000 kcal/kg Br = Braunkohle Hu = 2500 kcal/kg t/t Produkt	Kohlebedarf t/t Produkt	Wirkungsgrad der Treibstoff- erzeugung bes. a. d. Kohleverbrauch v.H.	Wirkungsgrad der Kräfte- zeugung an d. Motorwelle bes. a. d. Koh- leverbrauch v.H.	Kohle- ver- brauch kg/PSH	Kohl- ver- brauch kcal/ PSH	Kohle- ver- brauch je Tonne Kilo- meter	Bemerkungen
1) Steinkohle- schwelung mit Schwel- teerhydrie- rung	Hochleistungsbenzin Fliegerbenzin Autobenzin Marineheizöl Flüssiggas	3,0 St	10,5 St	50	12,5	0,73 St	5100		Z.Zt. in Oberschlesien in Bau. Konnte vorher noch nicht durch- geführt werden, da die Steinkoh- lenschwelung grosstechnisch noch nicht genügend entwickelt und der Koksabsatz, sowie die Ver- wendung des Schwelkokes noch nicht genügend geklärt waren.
2) Braunkohle- schwelung mit Schwel- teerhydrie- rung	Autobenzin Dieselöl Flüssiggas	9 Br	16 Br	50	12,5	2,24 Br	5200		Als Fliegertreibstoff liegt das Benzin in seiner Qualität an der unteren Grenze. Diese Verfahrens- kombination wird in grossem Aus- mass praktisch durchgeführt. Das Absatzproblem der überschüssigen Grude ist beseitigt, seitdem die- se in Kraftwerken verfeuert wird.
3) Steinkohle- schwelung mit Schwel- teerhydrie- rung und Schwelkoks- synthese	Hochleistungsbenzin) aus der Fliegerbenzin) Hydrier- Autobenzin) stufe Marineheizöl) Autobenzin) 1) Dieselöl) aus der Syn- Paraffin) thesese- Flüssiggas) stufe	3,8 St	3,8 St	40,1	10,4	0,87 St	6090		Eine kleine Anlage ist an der Ruhr in Betrieb gekommen, jedo- mit dem Unterschied, dass der Schwelteer nicht in einer Zy- drierstufe weiter verarbeitet wird, sondern direkt als Marine- heizöl verwandt wird. Für die Produkte aus der Synthesestufe gilt das bereits oben ausgeführte.
4) Braunkohle- schwelung mit Schwel- teerhydrie- rung und Schwelkoks- synthese	Autobenzin) aus der Hy- Dieselöl) drierstufe Autobenzin) 2) Dieselöl) aus der Syn- Paraffin) thesese- Flüssiggas) stufe	10,5 Br	10,5 Br	43,6	11,1	2,48 Br	5720		Für die Erzeugung von Fliegerben- zin ist diese Kombination nicht verwendbar. Die Schwelung mit an- schliessender Teerhydrierung wird in grossem Ausmass praktisch durchgeführt. In Ruhland wird die Synthesestufe statt mit Grude als Rohstoff mit Br.K.-Brik. durchgef.
5) Steinkohle- verkokung mit Teerhydrierung und Hochtemp- kokssynthese	Hochleistungsbenzin) aus der Fliegerbenzin) Hydrier- Autobenzin) stufe Marineheizöl) Autobenzin) aus der Dieselöl) Synthese- Paraffin) stufe 3) Benzol Flüssiggas 250 atü Flaschengas	2,5 St.	2,5 St.	44,6	11,0	0,78	5460		Diese Komb. wird a. d. Ruhr, auf mehrere Anl. verteilt, prakt. in geringem Umfang auch durchgef. Bei einem weiteren Ausbau dieser Verfahrenskomb. müssen andere Ge- sichtspunkte geprüft werden: Gute verkokbare Kohle ist sowohl a. d. Ruhr wie auch in OS knapp. Zwangs- läufiger Auf d. versch. Prod. muss mit dem Bedarf in Einklang stehen. Über die Verwendung des 250 atü- Flascheng. s. das weiter unten ges.

Verhältnis der Produkte aus der Hydrierstufe zu denen aus der Synthesestufe: 1) 1 : 1 2) 2 : 1 3) 1 : 4

Tab. 3

23085

Tabelle 3

Verfahren zur Erzeugung von 250 atü Flaschengas

Verfahren	Produkte	Kohleverbrauch St = Steinkohle Hu = 7000 kcal/kg Br = Braunkohle Hu = 2300 kcal/kg	Wirkungsgrad der Treibstoff- erzeugung bes. a.d. Kohlever- brauch v.H.	Wirkungsgrad der Kräfte- erzeugung a.d. Motorwelle bes. a.d. Kohlever- brauch v.H.	Kohle- ver- brauch kg/PSh	Kohle- ver- brauch kcal/ PSh	Kohle- ver- brauch je km	Bemerkungen
1) Braunkohle- hochdruck- vergasung	55 kg Bensen 955 m ³ Treibgas 250 atü	4350 kg Br	46,2	11,5	2,4 Br	5520		Bei diesen Verfahren werden Gase mit einem Heizwert von 4250 WE/m ³ unter 250 atü Druck auf Flaschen gefüllt. Der Anwendbarkeit dieser Verfahren für die Treibstoffherzeugung ist durch die beschränkte Verwendungsmöglichkeit Grenzen gesetzt. Der Aktionsradius ist klein und das hohe Flaschengewicht verringert die Nutzlast.
2) Steinkohle- verkokung	45 kg Benzol 1480 m ³ Treibgas 250 atü	1430 kg St	67,1	16,8	0,54 St	3780		

Tabelle 4.
Treibstoff-Verfahren für die Anwendung im Fahrzeuggenerator.

Verfahren	Produkte	Kohleverbrauch St = Steinkohle Hu = 7000 koal/kg Br = Braunkohle Hu = 2300 koal/kg	Wirkungsgrad der Treibstoff- erzeugung bes. auf den Kohlever- brauch v.H.	Wirkungsgrad d. Krafters. an d. Motor- welle bezog. a. d. Kohle- verbrauch v.H.	Kohle- ver- brauch kg/PSH	Kohle- ver- brauch koal/ PSH	Kohle- ver- brauch je km	Bemerkungen
1) Steinkohleschwe- lung m. Schwel- teerhydrierung u. Schwelkokver- arbeitung im Fahrzeuggenera- tor	114 kg Bensen 23 kg Treibgas 4120 m ³ Generator- gas	1430 kg St.	55,8	12,6	0,72 St	5040		Nachteilig sind hohes PS-Gewicht des Motors einschließlich des Generators und hohes Heizwertvolumen des mitgeführ- ten Brennstoffes. Für militärische Zwecke unbrauchbar.
2) Braunkohleschwe- lung m. Schwel- teerhydrierung u. Schwelkokver- arbeitung im Fahrzeuggenera- tor	244 kg Bensen 24 kg Treibgas 2520 m ³ Generator- gas	4350 kg Br.	55,3	12,4	2,22 Br	5110		
3) Fahrzeuggenera- tor m. Braun- kohleschwelkoks, m. Steinkohle- schwelkoks mit Anthrazit, mit Holz	6360 m ³ Generator- gas 6400 m ³ " 7500 m ³ " 7500 m ³ "	4350 kg Br. 1430 kg St 1350 kg An- thrazit 2590 kg Holz	63,6 64,0 75,0 75,0	13,9 14,1 16,5 16,5	1,98 Br 0,65 St Anthr. 1 Holz	4960 4550 3850 3850		Anthrazit muss erst entascht werden. Holz kommt für Deutschland wegen des außerordentlich hohen Bedarfs für andere Zwecke nicht in Frage.

Tabelle 5.

Vergleich mit anderen Verkehrsmitteln.

Verfahren	Produkte	Kohleverbrauch St = Steinkohle Hu = 7000 kcal/kg Br = Braunkohle Hu = 2300 kcal/kg	Wirkungs- grad der Freibstoff- erzeugung bes. auf den Kohlever- brauch v.H.	Wirkungsgrad d. Krafters. an d. Motor- welle bezog. a. d. Kohle- verbrauch v.H.	Kohle- ver- brauch kg/PSh	Kohle- ver- brauch kcal/ PSh	Kohle- ver- brauch je km	Bemerkungen
1) Dampflokomotive schienengebun- denes Fahrzeug				17				
2) Kohlenstaubmotor großtechnisch noch nicht einsetz- reif								

8806S

23089

Vegen Konkreten... (man eingehalten werden, 01-Crad). Auch der Kleingehalt kann ein- gehalten werden. As-1/2-Se- und 02-Crad ist gegeben. (As wegen Reduktions- möglichkeit an As-1/2 Vergiftungsgefahr).

Die Thüringische Zellwolle A.G. berichtet uns, das sie selbst eine Schwefelwasserstoff-Anlage (Kurz-Anlage) die Basis bilden Pyridin aus Nitrobenzol. In der Zusammenfassung wurde uns mitgeteilt, das eine Verdampfungs-Anlage bei ihnen mit Quarzsteinen ausgestattet wird, da sie bei hoher Sauerstoffgehalt mit Quarzsteinen schlechte Erfahrungen gemacht haben.

Die Thüringische Zellwolle A.G. hat 2 Wagen nach Böhmen geschickt unter der Voraussetzung, das sie 60 % Fe-Schwefelwasserstoff enthält. Verdünntere Mure kommt nicht in Frage, weshalb die Herren von Schurzmann bitten, die Wagen leer nach Leuna weiterzuleiten.

Dr. Vollmer
E. A. ...

POOR COPY 57

Prüfung

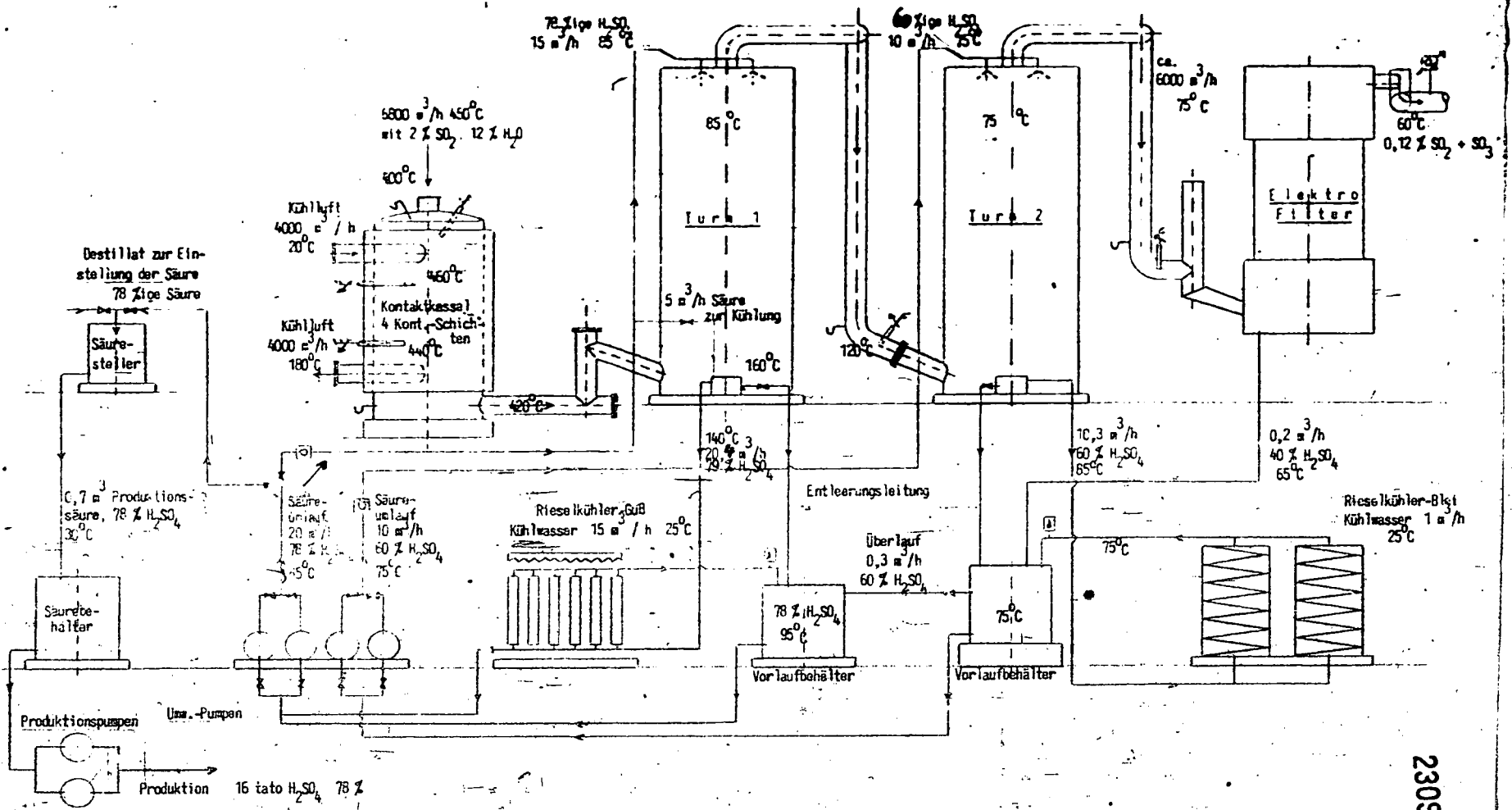
23090

Schmelzwerk - Anlagen - Reparaturbericht.

20. 7. 42	Anlage abgestellt 13,00-13,00 Uhr	Forsellanleitung gebrochen.
24. 7. 42	Anlage abgestellt 9,00 - 12,00 Uhr	2 Forsellanzeige gerissen.
25. 7. 42	Anlage abgestellt 7,00-9,00 Uhr	Rissen an Säureverteiler Turm 1 gerissen.
28. 7. 42 31. 7. 42	9,00 bis 14,00 Uhr Anlage abgestellt	
5. 8. 42 bis 8. 8. 42	Anlage abgestellt	Beide Mannlochstopfen an Turm 1 ge- rissen, Ansaugung war zu schwach.
10. 8. 42	Anlage abgestellt 9,00 - 13,00 Uhr	Tauchfasse an Säureverteiler von Turm 1 war abgerissen.
10. 8. 42 bis 13. 11. 42	Anlage abgestellt.	Kleimantel unterhalb vom Rest defekt(er- neuert) Aussenberieselung angebracht. (Turm 1) Beide Säureverlaufbehälter ausgewechselt. Forsellanleitung vor den Lagekühlern gegen Sickerleitung ausge- wechselt.
30. 11. 42 bis 8. 12. 42	Anlage abgestellt.	Elektr.-Filter gelöst, Esse erneuert. Produktions säurebehälter ausgewechselt.
16. 12. 42	Anlage abgestellt. 9,00 - 11,00 Uhr	Säureleitung nach Turm 1 gelöst.
19. 12. 42	Anlage abgestellt. 14,00-17,00 Uhr	Überdach-Tauchung undicht.
31. 12. 42		In Sickerleitung zu den Säurekühlern 1 T-Stück ausgewechselt.
1. 1. 43		2 Passtheke ausgewechselt.
5. 1. 43	Anlage abgestellt.	Turm 1 und 2 Mauerwerk defekt, Esse voll- ständig unbrauchbar.

Böhlen

Schwefelsäure-Anlage A 98



Böhlen, am 22. Januar 1943.

23091

POOR COPY 57

Schwefelsäurefabrik

Die Produktion ist als eigener Nebenbetrieb, die Schwefelsäure als Abfallprodukt zu betrachten. Bisher wurden die zuverläßlichen Mengen über Buch gefahren, die in der neuesten Schwefelsäurefabrik zusammengefaßt und der Produktion einsehbar gemacht werden sollen.

Die Produktion wurde bisher einmalig im August 1942 vorgenommen. Produziert wurden etwa 122 to, die in der Gruppe 3 abgewertet und mit einem von der Hauptverwaltung bekannten Verrechnungsspreis von RM 20,70 je to der Hauptverwaltung als Abfallprodukt übergeben wurden.

Vergleichbare Produktionsziffern liegen also nicht vor, die nachstehend aufgeführt sind beruhen auf Grund der Angaben der H./Fr. Vollmer geschaffen.

Zur Kalkulation selbst:

⊙ Grundlage gelegt wurde die Kapazität der Schwefelsäurefabrik mit 16 to je Tag = 480 to je Monat

Hierfür entstehen folgende Kosten:

Lebensstoffe

fallen nicht gesondert an, da Abfallprodukte.

Elfenstoffe

Kontakt mit zweijähriger Lebensdauer in Gesamtwert von RM 80.000,-, je Jahr 40.000,-, je Monat rund

RM 3.400,-

Zwischenprodukte

16.700,- ohne Heizung, je 2000 WE = 33.400.000,- WE
je 1.000.000 = 1,50

" 50,-

Energie

⊙ 41.700.000 kWh Kühlwasser, je kWh 0,0077 = RM 300,-
14.200,0 kWh Kraftstrom, je kWh 0,0125 = " 200,-
100.000 to H.D.-Dampf je to 1,10 = " 100,-

" 600,-

Fabrikationskosten

Löhne für 2 Arbeitskräfte in 3 Schichten
täglich je Stunde RM 1,-

= RM 1.200,-

Gehälter für 10 % Anteil Br. Vollmer

= rd " 200,-

Soziale Abgaben hierauf (25 %)

= rd " 350,-

Sonstige Sachkosten ohne Abschreibungen
und Zinsen, HV-Kosten und Instandsetzungen
geschätzt

= " 300,-

Abschreibungen und Zinsen (15 %) der aufgeleg-
ten Programme von RM 900.000,-

= " 135.000,-

= " 11.250,-

Übertrag

RM 15.300,-

RM 4.050,-

23093

Vertrags	RM	13.900,--	RM	4.050,--
Reparaturen & % des Anlagevermögens gemäß §-Satz des Wertes = RM 72.000,--	"	6.000,--		
Kosten der NF und Gemeinkosten- schlag geschätzt	"	1.500,--	"	20.800,--
				<hr/>
			RM	24.850,--

Besagen steht eine Monatsleistung von 400 to. Besagen auf die anfallenden
Kosten von RM 24.850,-- ergibt sich ein Preis je to und Berücksichtigung vol-
ler Kapazität von rund RM 51,78

Besagen auf die to Produkt ergeben sich:

Hilfsstoffe	RM	7,08
Zwischenprodukte	"	0,12
Energien	"	1,25
Fabrikationskosten		
Personalkosten	"	3,65
Sachkosten	"	-,62
Abschreibungen und Zinsen	"	23,44
Reparaturen	"	12,50
Gemeinkosten	"	3,12
		<hr/>
	RM	51,78

Die Kalkulation ergibt, gemessen am bisherigen Verrechnungspreis von RM 20,70 je to
Produkt, eine zusätzliche Belastung der Hauptprodukte von RM 31,08 je to
= monatlich RM 14.900,--

Abchrift am 28.1.1943/UL

23094

Böhlen, den 19. 1. 43
BA/Dr.Vo./Er.

gez. Dr. Kott

Besprechungsbericht

vom 14. 1. 43

Anwesend: von Brabag Böhlen:

Herr Dr. Kott
" Dr. Schneider
" D.I. Keyer
" Dr. Volmer

von Firma Lurgi:

" Dr. Stahl
" C.I. Schwalbe
" D.I. Simigoi

von Firma Siemens,
Scharottfabrik Bonn:

" Newradil
" Struth

Thema: Schwefelsäure-Anlage

1. Die Ursache für die Schäden im Mauerwerk des ersten Kondensationssturmes der Schwefelsäure-Anlage werden angegeben:

- a) Das Steinmaterial war für die Bedingungen, 78 %ige Schwefelsäure bei 160°C, nicht geeignet. Die Steine wurden aufgeschlossen
- b) Durch vorangegangene Störungen mußte der Turm einmal entleert und zweimal ausgewaschen werden. Dabei traten Angriffe, insbesondere durch Anwesenheit von Luft, auf dem Steinmaterial auf. Solche Behandlung allein kann zu Zerstörungen der Oberfläche führen.
- c) Der Säure-Auslaufkasten war dem Turm angesetzt und nicht damit vermauert, was einerseits durch Wärmeausdehnung und andererseits durch Zerstören einer durchgeführten Bleiwand zu einem Abdrücken des Kastens vom Turm geführt hat.

Die Zerstörung des Mauerwerks im Unterteil des Turmes einschl. Rost macht die Neuausmauerung des gesamten Turmes notwendig. Es wird dabei eine neue Art der Ausmauerung durch teilweise Verwendung von Silizium-Karbid-Steinen vorgeschlagen.
Die entsprechenden Konstruktionszeichnungen werden von der Lurgi G.m.b.H. ausgearbeitet.

b.w.

POOR
COPY

57

II. Für den Auslauf wird grundsätzlich die bestehende Anordnung beibehalten. Es wird jedoch von einem Eisenkasten abgesehen. Die Umänderung mit einem Silizium-Gußstück als Auslauf wird für später vorgesehen.

III. Der Turm war bisher mit Stelazeug-Spiralkörper und Raschgringen gefüllt, die ähnlich wie bei dem Mauerwerk starke Aufschlußerscheinungen zeigten. Die Füllung wird mit Porzellanringen durchgeführt.

IV. Von einem Begehen des Kondensationsturmes 2 soll Abstand genommen werden, da die Arbeitsbedingungen nicht anormal sind (Temperaturen nur bis 90°) und Lurgi glaubt, aus ihren Erfahrungen versichern zu können, daß das verwendete Siemens-Steinmaterial nicht angegriffen ist. Das Öffnen des Turmes würde nur zu den oben erwähnten Oberflächenangriffen durch Wasser und Luft führen. Es wird lediglich der Ablaufkasten wie bei Turm 1 mit dem Turm selbst vermauert werden. Die Beschaffenheit des Säureabschlußsteines wird dabei zeigen, ob die von Lurgi gegebene Erwartungen richtig sind. Auch die Austuchtung des Mantels und das Wachsen des Turmes sei eine an Bleiturmen oft beobachtete und nicht gefährliche Erscheinung.

Reparaturen an der Siliziumleitung, Zuführungleitung zu den Kühlern im ersten Kondensationsystem. Sollten nach dem Vorliegen der Aussagen zu Bruch von Kühlern und Leitungen. Die Aussagen aufpassen zu sein. Lurgi die Anbringung von zusätzlichen Zuführungskühlern und gleichzeitiger Erhöhung der Verteilerleitung. Mehrere Ersatzteilbestellungen werden uns von Lurgi noch gemacht werden.

Die Zeit für die ^{Ausführung} ~~Ausführung~~ des 1. Turmes wird mit 4 Monaten angegeben. Die Lieferung des Stahlmaterials kann höchstens im 6. Monat, des Raschgringmaterials ebenfalls erst im 6. Monat eintreffen. Eine Herabsetzung der Lieferfrist scheint ausgeschlossen, jedoch wird sich Herr Dr. Meyer an eine Verkürzung bemühen.

Wegen der Heiß-Säureleitungen wurde Gatedichtungen eingecaut, die restlos zerstört wurden und zu einer Reihe von Undichtigkeiten und Schwierigkeiten führten. Über die Verwendung von Dichtungen gibt Lurgi an, daß ihren Erfahrungen nach einzig und allein Klingensit-Dichtungen, 2 mm stark, verwendet werden können; reines Asbest soll nicht halten. Erfahrungen mit brauchbarem anderen Material liegen nicht vor.

VIII. Der durch Wärmespannungen gesprungene Viniturbehälter wird durch einen Eisenbehälter mit Vinitur ausgekleidet und ausgemauert ersetzt werden. Es sind dabei noch Kontingentfragen zu klären.

Ø WL - BA
TA/D.I. Meyer
D.I. Hausmann
Dr. Vollmer
2 x Res.

POOR
COPY

57

Anleitung zum Betrieb der Schwefelsäure-Anlage 23095

1.) Inbetriebnahme und Einregeln der Anlage.

- a) Umklemmen der Messstelle 1 zum Thermoelement am Kreuzstück der Heissgasleitung.
- b) Aufheizen der Heissgasleitung und Abtossen der Gase durch die Überdachleitung.
- c) Beobachtung der Temperatur in der Heissgasleitung (umgeklemmte Messstelle 1).
- d) Gleichzeitig Aufheizen des Kontaktapparates mit dem Brenner am Kühlmantel des Kontaktkessels bei geschlossener Drosselklappe an der Heissgasleitung und geöffnetem Flansch am Eintritt der Ventilatorleitung in den Kühlmantel. Der Kontaktkessel wird durch diese Aussenheizung auf mindestens 250°C (Messstelle 2 und 3) aufgeheizt, wozu man ungefähr 24 Stunden benötigt.
- e) Sind die oben angeführten Temperaturen erreicht, so muss vor Öffnen des Schiebers am Kontaktkessel (Kontaktschieber) der Turm 1 durch Anstellen der Pumpe und des Petersen-Verteilers mit Säure berieselt werden. Zunächst bleiben die Rieselkühler trocken. Das Ventil zum Abzug der Produktion über dem Säureverteiler bleibt geschlossen.
- f) Öffnen des Kontakt- und Schliessen des Überdachschiebers.
- g) Sobald die Temperatur der ablaufenden Säure am Turm 1 70°C erreicht hat, wird zum Schutz der Kühler die Wasserberieselung angestellt.
- h) Das Aufheizen des Kontaktkessels wird fortgesetzt bis sich folgende Temperaturen einstellen:
Messstelle 1 420°C (Temperatur in der Heissgasleitung)
Messstelle 3 350 bis 380°C .
- i) Sind diese Temperaturen erreicht, so wird bei unverändertem Säurekreislauf das Heissgas über Dach gefahren und durch T Ziehen bzw. Strecken der Blindscheiben am Verbrennungsofen auf Claus-Ofengabgase bzw. Winkler-Abgase umgestellt. Dauert das Umstellen nur kurze Zeit, so kann der Kontaktschieber geöffnet bleiben.
- j) Schliessen des Überdachschiebers.
- k) Der Brenner am Kontaktkessel wird ausgedreht, wenn die Messstelle 2 400°C anzeigt.
- l) Hat der Gasaustritt am Turm 1 (Messstelle 4) eine Temperatur von 90°C erreicht, so wird die Berieselung am Turm 2 durch Umpumpen ohne Kühlung der Säure bei laufenden Petersen-Verteiler angestellt.
- m) Sobald auf SO_2 -Gas umgestellt wird, schaltet man die EGR ein.
- n) Durch Gasanalyse wird kontrolliert, ob im Gas vor dem Kontaktkessel mindestens das 2-fache der SO_2 -Prozente an Sauerstoff vorhanden ist.
- o) Umklemmen der Messstelle 1.

POOR
COPY

57

- p) Einstellen des Kontaktkessels auf optimale Temperaturen. Die günstigsten Umsätze werden bei folgenden Temperaturen erreicht:
Kontakt Eintritt Messstelle 1 420°C. Vor der 4. Kontaktschicht Messstelle 3 420°C. Das Einhalten der Temperatur an Messstelle 3 wird mit dem Kühlluftgebläse erzielt. Die Temperatur an Messstelle 1 hängt von der Temperatur am Gasaustritt der Nachverbrennung ab.
- q) Einregulieren der Säuretemperatur am Ablauf von Turm 1 (Messstelle 6) auf max. 160°C (Bestätigung des Querlaufes) Temperatur der zulaufenden Säure am Turm 1 auf 80 bis 90°C (abhängig von der Stärke der Wasserberieselung an den Kühlern und der ungepumpten Säuremengen). Die Gasaustrittstemperatur am Turm 1 soll 120°C nicht übersteigen.
- r) Hat die Säure am Turm 1 eine Dichte von 1,67 erreicht, so kann das Ventil am Säureventilator zum Absiechen der Produktion geöffnet werden. Dabei soll der Säurestand am Vorlaufbehälter 1 auf 40 bis 50 cm liegen. Die Temperatur der ablaufenden Produktionsäure soll 40°C nicht übersteigen.
- s) Die Dichte der Produktionsäure wird durch Regeln der Säureablaufstemperatur bei eingespieltem K Betrieb auf mindestens 1,69 gehalten.
- t) Die Säure- Zu- und Ablauftemperaturen am Turm 2 sollen 70 bis 75°C bzw. 75 bis 80°C betragen.
Regeln durch Kühlung der Säure (Bodenventile).
- u) Die Eintrittstemperatur an der EGR (Messstelle 5) soll zwischen 75-80°C liegen.

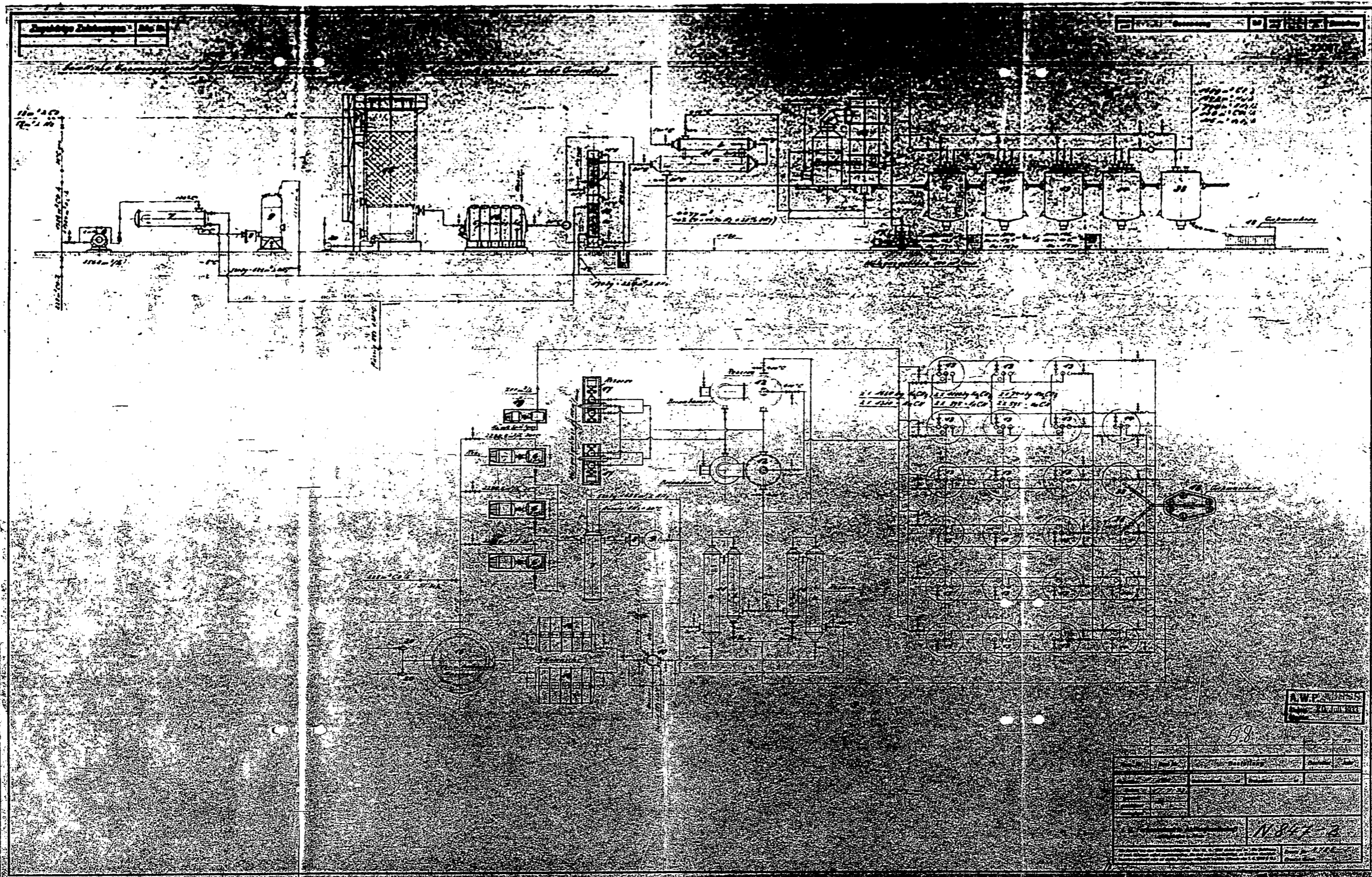
2.) Abstellen der Anlage.

- a) Öffnen des Überdachschiebers, Schliessen des Kontaktschiebers, Abstellen des Kühlluftventilators.
- b) Bei längeren Stillständen muss die Kontaktmasse mit schwefel freiem Abgas bei umlaufender Säure am Turm 1 und 2 und eingeschalteter EGR zwecks Verhinderung von Schwefelsäurekondensation beim Abkühlen des Kontaktkessels das SO₃ ausgeblasen werden (3 Stunden).

Sy/Be. 24.12.42.

POOR
COPY

57



POOR
COPY

58

POOR
COPY

59



POOR
COPY

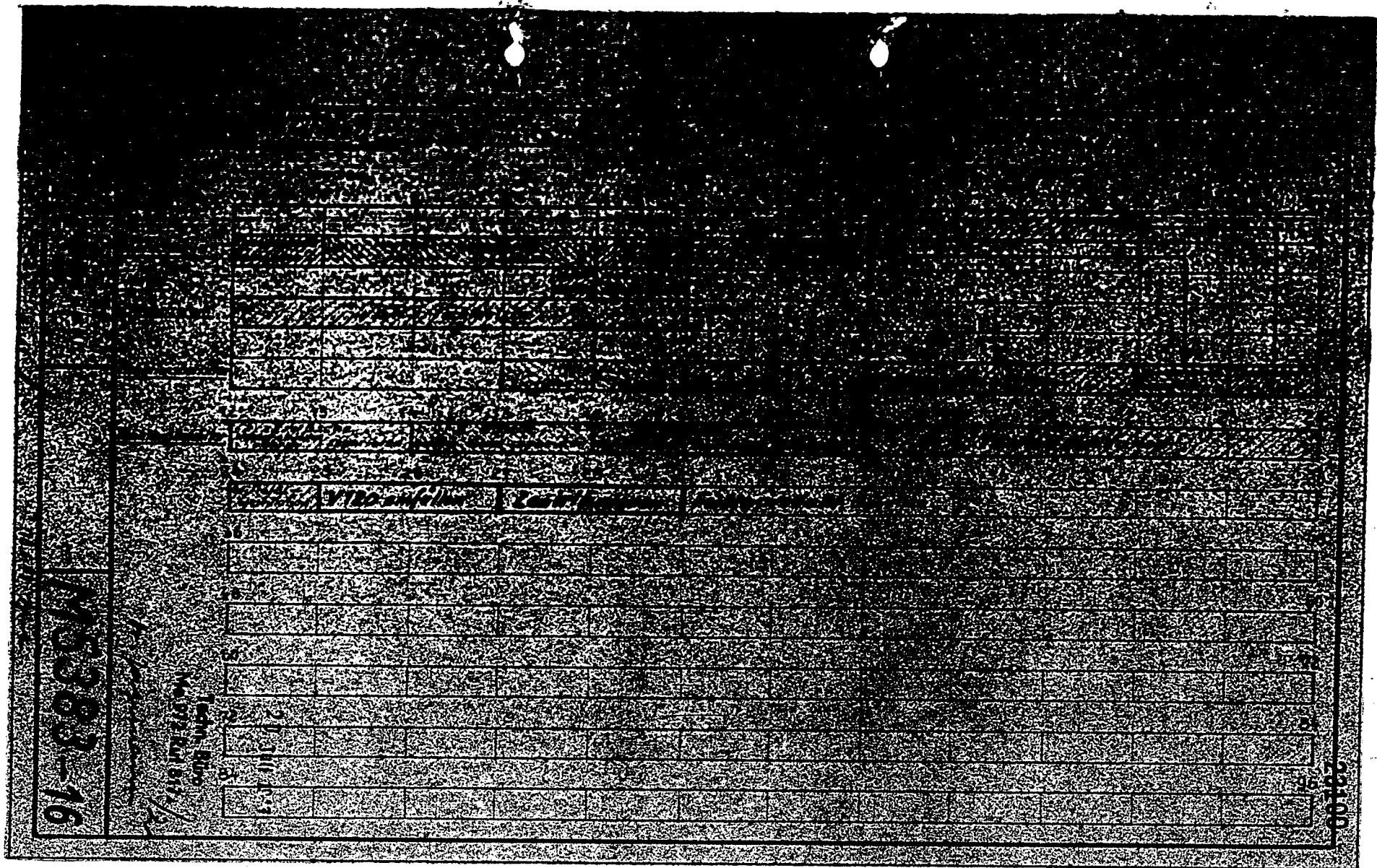
59

POOR
COPY

59

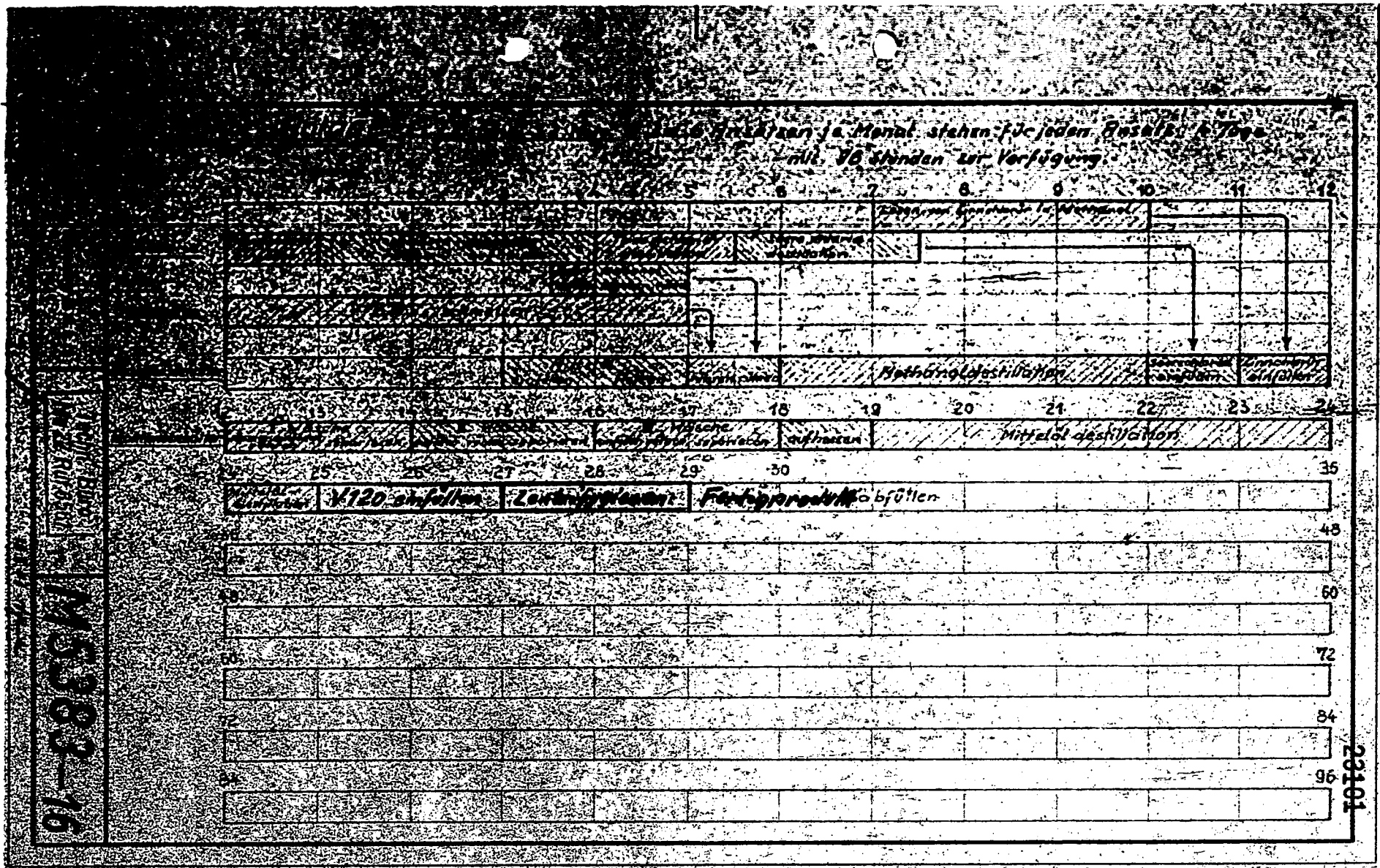
POOR
COPY

59



POOR
COPY

59



POOR
COPY

59

Lohna Werke, den 20.7.1943

Besprechungsbericht vom 19.6.1943

Anwesend die Herren: Obering. Dr. Sackmann
Obering. Keinke
Dr. Metzger
Dr. Pohl
Dr. Jagemann
Dipl.-Ing. Grüttner
Ing. Schwale

Betr.: Inhibitor-Anlage Nr. 1016

Als Besprechungsgrundlage diente das Schema M 11365 -2, das mit den Mengenangaben für 6 Ansätze im Monat aufgestellt wurde.

- 1) Frischmethanol und überschüssiges wässriges Methanol sollen durch je eine Rohrleitung NF 32 oder NF 50 von und nach dem Ban Nr. 982 gefördert werden. Volumensmesser (Wasseruhr?) sind für beide Produkte vorzusehen. Bei Frischmethanol ist langsame Zugabe erforderlich.
- 2) Mittelöl als Reaktionsträger wird dauernd im Kreislauf gefahren. Es ist nur ein Vorratsbehälter für einen Ansetz, etwa 2,5 m³ vorzusehen. Anordnung möglichst auf + 16,5 m, damit das Öl vom Kondensator auf + 21,5 m, dem Vorratsbehälter auf + 16,5 m und von hier dem Reaktionsbehälter auf + 10,5 m zulaufen kann.
Nach Angabe von Herrn Dr. Metzger ist Öl V 120 für Reaktion und Destillation nicht verwendbar. V 120 wird erst im Verhältnis 1:1 dem Rein-Inhibitor im Reaktionsrührbehälter zugesetzt und nochmals separiert. Ein Vorratsbehälter für gemischten Inhibitor 4,5 m³ ist vorzusehen, möglichst auf Bühne + 16,5 m.
Öl V 120 wird in Fässern angeliefert, ein Vorratsbehälter für etwa 3 m³ ist auf Bühne + 21,5 m angeordnet.
Auf Wunsch von Dr. Sackmann wird der für E-Öl auf Bühne + 16,5 m vorhandene Kondensatkühlwasser-Behälter von der Westseite auf die Ostseite versetzt, um einen besseren Durchgang auf Bühne + 16,5 m zu erzielen.
- 3) Die Vernichtung des bei der Säure-Chlorid-Herstellung anfallenden HClSO₄ soll unter Umständen in Nr. 1005 (Isomerisierung) erfolgen. Herr Dipl.-Ing. Grüttner hat inzwischen die Möglichkeit geprüft und bestätigt, dass in Nr. 1016 keine NaOH-Wäsche für HCl und SO₂ aufgestellt werden muß.
- 4) Kreiselpumpe für Hexylester Type KAS 9/16,25 aus Silumin, vorhanden (DI. Grüttner)
- 5) Leitung von Zinnchloridbehälter zum Reaktionsbehälter möglichst Porzellan. Es soll geprüft werden, ob Aluminium noch möglich ist, ebenso Armaturen. Durch diese Leitung soll unter Umständen später Silbernitratlösung zugesetzt werden.
- 6) Mit Rücksicht auf Herstellung des Silber-Inhibitors soll das Zwischenstück vom Reaktionsbehälter zur Kolonne emailliert werden.
- 7) 2 Maßbehälter für Säurechlorid emailliert, Menge für einen Ansatz etwa 165 Ltr. sind mit einem Inhalt von etwa 220 Liter vorzusehen.
- 8) Die Rührbehälter für Methanol-Zinnchlorid-Lösung und Methanol-NaOH sind über der

23103

Bühne + 16,5 m anzuordnen, um neue Durchbrüche in der Bühne zu vermeiden;
Folgt vorzusehen.

Zwei Einfüllen von Na OH und Zinnchlorid SnCl_2 (feste Kristalle) sind je ein Füll-
rohr N° 200 auf Bühne + 21,5 m anzuordnen. Für Zinnchlorid SnCl_2 emailliertes
Flussstahl- oder Gusseisenrohr.

Verteiler:

Obering. Dr. Beckmann

Obering. Keinke

Dr. Metzger

Dr. Pohl

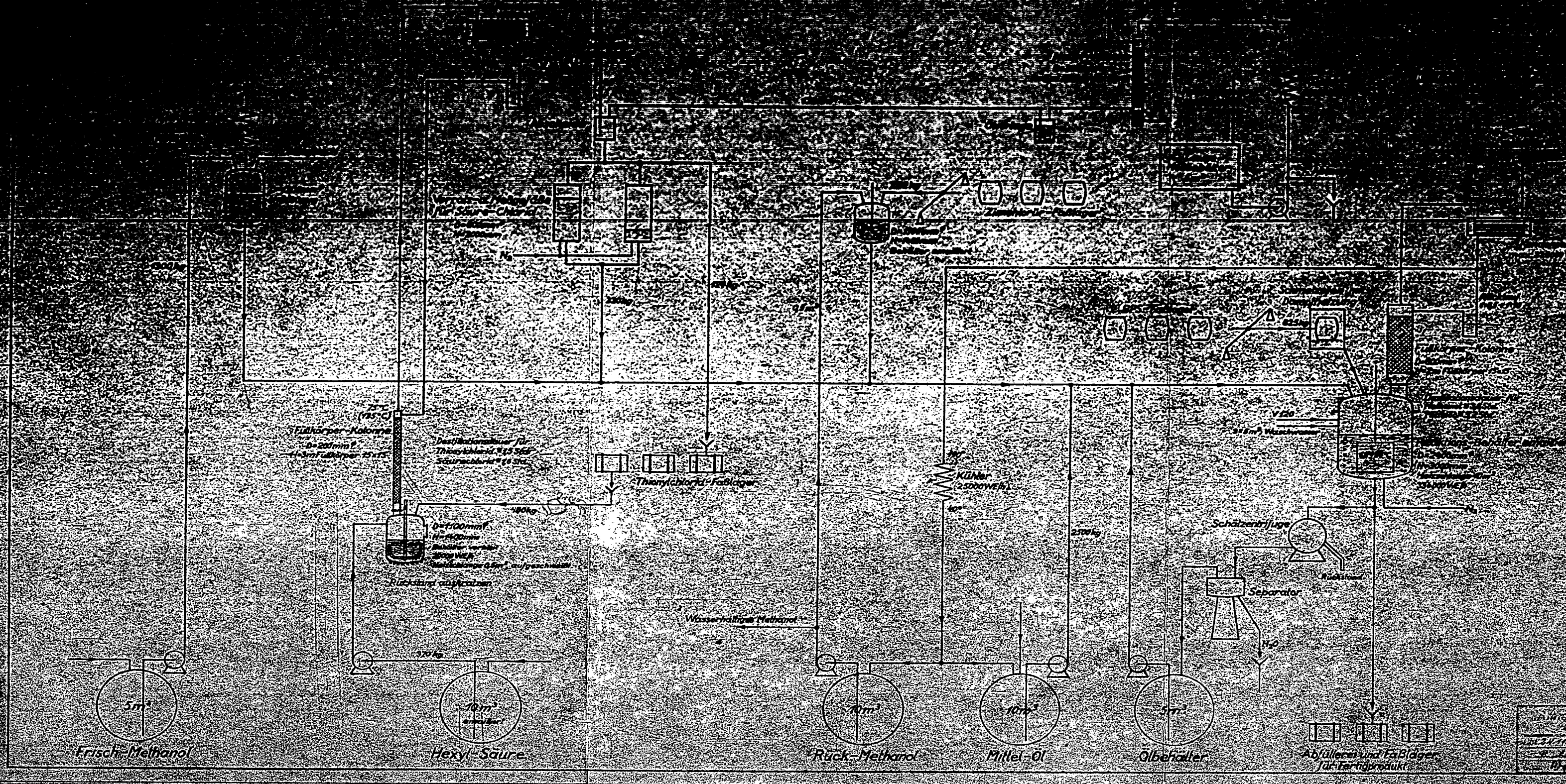
Dr. Jagemann

Dr. Henisch

Dr. Grütner

Ing. Schwale

H. Henisch



Zurück an
 Nachdruckversuche im 578. Vorzimmer Dir. Dr. Pler 16. April 1942. po/Le.

Feinversuche im 40 Ltr. DHD-Ofen. 60

Zusammenfassung.

Versuche zur Toluolherstellung einer Fraktion 70 - 120° aus Pölit-
 zer DHD-Abstreifer ergaben, dass daraus durch Dehydrierung mit ca. 65%
 Ausbeute ein Produkt erhalten werden kann, das mit ca. 50% Ausbeute
 durch Feindestillation ohne Extraktion Reintoluol liefert.

Die Ausbeuten im 1, 40 und 1 000 Ltr.-Ofen stimmen befriedigend
 überein, wenn man sie auf den gleichen Aromatengehalt bezieht.

Nachdem Versuche im 1 Ltr.-Ofen mit Pölitzer DHD-Benzin Fraktion
 70-120° (Vgl. Zusammenstellung v. 19.2.42 Nr. 199661) gezeigt hatten,
 dass die Gewinnung von Reintoluol allein durch Dehydrierung, ohne 80%
 Extraktion, möglich ist, musste noch im 40 Ltr.-Ofen die Frage geprüft
 werden, ob ohne Zusatz-Wasserstoff gefahren werden kann. Dies war bei
 ca. 10 atm H_2 -Druck möglich, wobei sich ein Gesamtdruck von 40 atm
 einstellte. Die Ergebnisse der Versuche waren folgendes:

1 000 kg DHD-Abstreifer Pölitze 65 Gew.% Aromaten, davon ca. 35% =
 (ohne leichte Anteile) ca. 225 kg Toluol, 35% -100°

Destilla-
 tion

625 kg Vor- und Nachlauf 69,7 Gew.% = 43% kg
 Aromaten,

375 kg Fraktion 70-120, 57 Gew.% = 214 kg Aromaten
 bzw. 41 Gew.% = 154 kg Toluol

DHD-Verarbeitung 40 atm, 0,2 Durchsatz, Betr. Periode 16
 Stunden.

Ausbeuten:

Abstreifer C_4 frei	79,6 %	} 82,1 %
Gasbenzin	0,5	
Gas H_2 $C_1=C_4$	0,3	
Koks	1,6 ?	(wahrscheinlich -u hoch)

61 kg Gase (11 000 WE/kg)
 9 kg Gasbenzin

299 kg Abstreifer (C_4 -frei) 85,5 % = 256 kg Aromaten, davon ge-
 schätzt ca. 170 kg Toluol

Feindestillation

51,5 % =	154 kg Toluol	} 145 kg Benzin ca. 80 % -100° mit 67,5 Gew.% =
38,2 % =	114 kg Vorlauf	
10,3 % =	31 kg Rückstand	

Endprodukte (gerechnet mit 1 % Destillationsverlust)

152 kg Toluol
 778 kg Aromatenbenzin¹⁾ mit ca. 36 % -100°, 70,5 Gew.% =
 548 kg Aromaten.

1) Dem Benzin können 55 kg I-Benzin zugesetzt werden, um es auf den
 Aromatengehalt des DHD-Abstreifers von 65 % zu bringen.

20181

- 2 -

Die zweite ND-Stufe meint, also eine Agensumwandlung von 100 auf 100 kg und eine Agensumwandlung von 154 auf ca. 170 kg, von denen durch Fällfälligung sich 100 kg gewinnen lassen. Die geringere Fortbildung an Tolnol gegenüber dem Gesamtprodukt dürfte auf einer Aufspaltung des schon vorhandenen Tolnols (in Benzol) beruhen.

Wie aus der ersten Destillationsstufe, die in Füllis erfolgt war, zu ersehen ist, wurden von dem insgesamt im Abtreiber vorhandenen ca. 100 kg Tolnol nur 150 kg in die Fraktion 70-120° gebracht. Durch schärfere Destillation dürfte sich eine engere Fraktion mit gleichem oder sogar noch höherem Tolnolgehalt gewinnen lassen. Dann müsste sich die Tolnol-ND-Stufe mit geringeren Verlust durchföhren lassen, da dann weniger scharf geföhren werden müsste.

Einen Vergleich der in 1 Ltr., 40 Ltr. und 1 000 Ltr. Ofen (Krause 204 vgl. Bericht Büssenguth 14.4.42) durchgeföhrenen Versuche zeigt folgende Tabelle:

Offenwert	I 200.		II 200.	III 200.
ohn Bruch/L. Bruch	10/3	227	240	25/100.0
Temperatur	110	110	110	110
Wassergehalt kg/L & Std.	0.0	0.05	0.05	0.2
ohn Gas/kg Kieselritzung	1.0	-	1.4	1.75
Gas N ₂ O ₂ CO ₂	12	-	12	(12.25 12)
Cyankalium Std.	12	-	12	107.45
Kontakt	7955	-	7955	7955
(mittlere techn. Qualität)				
Ausbeute Gew. %	87.5	87.6	79.6	82.1
Austr. d. Zrel	11.7	11.6	16.5	19.7
Gas N ₂ O ₂ CO ₂	(0.8)	(0.8)	(2.6 7)	0.9
Kohl				
Analysenresultat				
Spez. Gewicht/15°	0.827	0.830	0.836	0.830
Anilinpunkt	-90.7	-86.5	-84.8	-85.2
-70°	43	44	40.0	40.0
-100°	71.5	74	72.0	72.0
-110°	142	145	139.0	139.0
-120°	62.5	79.5	69.5	67.0
Endpunkt				
% Aromaten				
Feindestillation				
% Vorlauf	30.5	49.5	37.4	33.8
% Toluol			30.4	32.0
% Rückstand			10.2	10.0
Toluol				
Spez. Gewicht/15°		0.864	0.864	0.870
Brechungsindex/20°	1.4950	1.4940	1.4950	1.4970
1.4950				1.4960
Ofen/Daten	300	12.2.42	13.2.	601/8.9.16.17/
			9.42	Ka. 504 Per. 152

Ausgangsmaterial (Fraktion 70-120°)	Spez. Gewicht	0.792	Endpunkt	122/97.5
	Anilinpunkt	-93.8		
	Paraffine	24.0 Gew. %		
	Naphthene	18.0		
	Aromaten	57.5		
	% Benzol	9 %		
	% Toluol	41 %		

Gasanalyse

	Entw. Gas	Produkt-Gas
% CO ₂ , H ₂ S, H ₂	0,0	0,0
CH ₄	0,0	1,2
O ₂	0,0	0,0
H ₂	19,2	0,6
CO	0,67	1,27
Zunahme	26,0	42,4
KV	77,0	95,6
H ₂	3,2	1,2
KV + Zunahme	103,0	138,0
Mittl. C	1,54	2,49
g 15 Gasbi (C 5 +)/cbm	9,5	15,6
g C ₁ -C ₄ /cbm	652	1232

Regeneration: 42 atm 13,7 cbm/St.

Datum	Std.	cbm In	cbm Ent- spannungs- gas	% CO ₂	Ltr. CO ₂
17.3.9					
18.3.24					
13:30-14:00	4,5	10,0	1,6	5,0	80,0
14:00-14:30	3,5	8,0	1,6	11,0	176,0
14:30-15:00	6,5	18,0	5,0	14,5	725,0
15:00-15:30	4,0	12,0	20,0	16,0	3200,0
15:30-16:00	10,0	30,0	10,0	0,0	-
Ofeninhalt x Druck			0,2		
Gesamtregeneration	38,5	98,5	38,4		4181,0

Ofen 601 von 16./17. XII. 1942 16^h - 6^h.

Spez. Gewicht	0,836/15
Anilinpunkt I	- 34,8
Anilinpunkt II	ca 57
ADEN Kurve	S.B. 55°
- 60	1,5 %
- 70	4,0 %
- 80	8,0 %
- 90	18,0 %
- 100	40,0 %
- 110	72,0 %
- 120	89,0 %
- 130	94,0 %
- 140	95,0 %
- 150	95,5 %
Endpunkt/%	216/98,0 %
Rückstand	1,1 %
Verlust	0,8 %
Paraffine	6,0 %
Naphthene	5,5 %
Aromaten	85,5 %
Ungesätt.KW	3,0 %
<u>Toluol-Feindestillation</u>	
Vorlauf	37,4 %
Toluol	50,4 %
Rückstand	10,1 %
Verlust	2,1 %
Toluol spez.Gew.	0,8684/15
Toluol ND	1,4958/20°

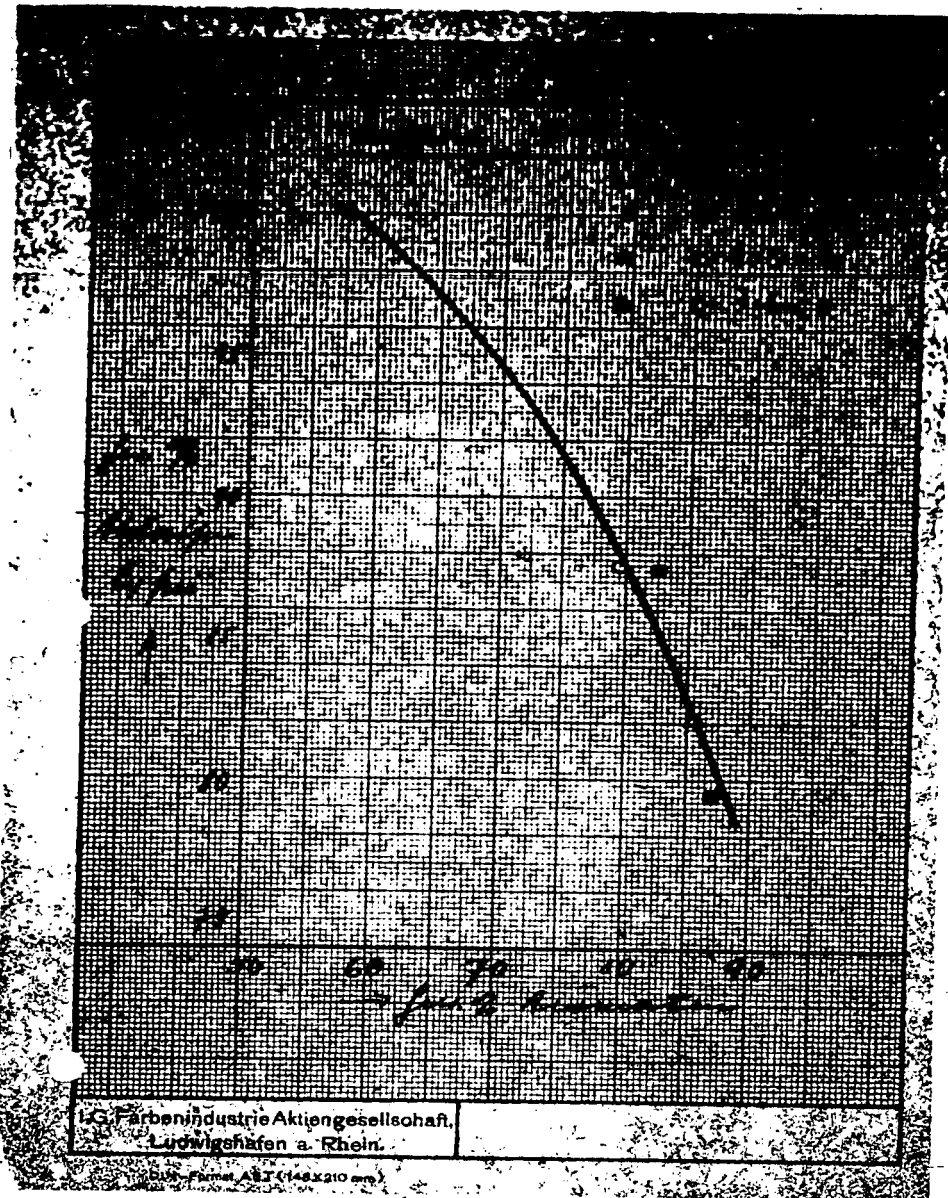
Anlage I

23113

Produkt: Einspritzprodukt P 1510 vom 10.2.42
70 - 120°

SO₂-Extraktion
3 x 100 % SO₂ 1 x 100 % Propan Temp. -78°
Restbenzin-Untersuchung 397

Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat (Restbenzin)	Extrakt
Gewicht %		43,5	56,5
Spez.Gew.	0,791/15	0,712/15	0,871/15
Anilinpunkt I	- 3,6	+ 55,5	- 63,5 x
Anilinpunkt II	+ 56,8	+ 57,4	
ASTM Kurve	54°	50°	<u>Podbielniak-Dest.</u>
- 40	-	-	Siedebeg. 68°
- 50	-	-	Vorlauf
- 60	1,0	1,8	Benzol 15,2 %
- 70	2,5	11,0	Zwifrakt. 5,2 %
- 80	11,0	34,0	Toluol 71,4 %
- 90	34,0	62,0	115-119° 1,0 %
- 100	54,5	82,0	hCh.Arom. 4,8 %
- 110	86,0	93,0	Verlust 2,4 %
- 120	96,0	96,5	
Endpunkt/%	122/97,5 %	122/97,8 %	
Rückstand	1,0 %	1,4 %	
Verlust	1,5 %	0,8 %	
Paraffine	24,0		
Naphthene	18,0		
Aromaten	57,5		
Ung.KW	-		
Klopfwerte		(6525 H)	
Res.		67,0	
Mot.		67,4	
+ Pb 0,12 %		87,9	



A. S. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

Form A 1 T (148x210 mm)

POOR
 COPY

60

Hochdruckwache
Nr. 518

15.10.1942 24/7a

Aktensatz

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Plet

Folienherstellung in der DHD-Anlage Marsberg

Beitrag Antrag Hr. Reiters 14.10.42.

Marsberg hat Produktion 345 000 tate in 4 Kammern mit je 2 x 8,8 + 2 x 10,8 = 39,2 ohne DHD-Ofenwärm. Es soll geprüft werden, ob diese ganze Produktion in 3 Kammern geschaltet werden kann und die 4. Kammer dann auf Folien gefahren wird, wobei 6 % des vorhandenen Folien = 30 000 tate gewonnen werden sollen.

Arbeitsgang

ohne	Folien	mit	
365 000 t	Schwerbenzin	365 000 t	Schwerbenzin
↓	DHD 4 Kammern	↓	DHD 3 Kammern
294 000 t	Abstr. 69 Gew.% Aro. = 204 000 t Aro.	288 [evtl. zu hoch (291 000) t	Abstr. 71 Gew.% Aro. = 207 000 t Aro.
↓	Redest. Stab	↓	Redest. Stab
280 000 t	Redest. Abstr. 67 Gew.% Aro.	↓	50 000 t Fol. Frakt. 75 Gew.% Aro.
+ 65 000 t	Leichtbenzin	↓	DHD II. Stufe I. Kammer + DHD Abstr.
345 000	DHD-Benzin 55 Gew.% Aro.	↓	Feindest. 30 000 t Folien 18 000 t Vorlauf + Nachlauf mit 68 Gew.% Aro.
		↓	214 000 (217 000) t Vorl. + redest. Schwer- benzin
		↓	18 000 t aus DHD II 65 000 t Leichtbenzin
		↓	(300 000) t DHD-Benzin 53,5 Gew.% (297 000) Aromaten
		↓	DHD-Durchsatz bei 6000 St.
		↓	I. Stufe = $\frac{61}{118} = 0,52 \text{ kg/l. Std.}$
		↓	II. Stufe b. 5000 St. $\frac{12}{39,2} = 0,31$ kg/l. Std.

DHD-Durchsatz bei 6000 B. St.

= 61 Stufe $\frac{61}{157} = 0,39 \text{ kg/l. Std.}$

DHD-Durchsatz bei 6000 St.

I. Stufe = $\frac{61}{118} = 0,52 \text{ kg/l. Std.}$

II. Stufe b. 5000 St. $\frac{12}{39,2} = 0,31$
kg/l. Std.

POOR COPY 60

Folgendes wurde Herrn Dr. Reiterer telefonisch mitgeteilt:
Periodenlänge gemäß Durchsatz umgerechnet und schärfer ausgefahren
geht von ca. 70 auf ca. 60 St. bei Solval zurück. Die Eingangstemp-
eratur erhöht sich durch den höheren Durchsatz (um ca. 10°
sch geschätzt). Voraussichtlich werden 540° knapp reichen.

Kreislauf St. I und II muß getrennt werden, da für Stufe II
10 atm H_2 -Druck nicht überschritten werden dürfen.

Zusammenfassend: Vorheizer Temperatur, Kreislaufstromung,
Kammer-Druckdifferenz von Marsburg zu prüfen, falls kein Zugasse-
Produktion in 3 Ka + 1 Sol. Da möglich, ist kleiner Ausbeute-
verlust ca. 0,5 - 1 % durch forciertes Fahren zu erwarten.

gez. Donath

POOR
COPY

60

Hochdruckversuche
La 1

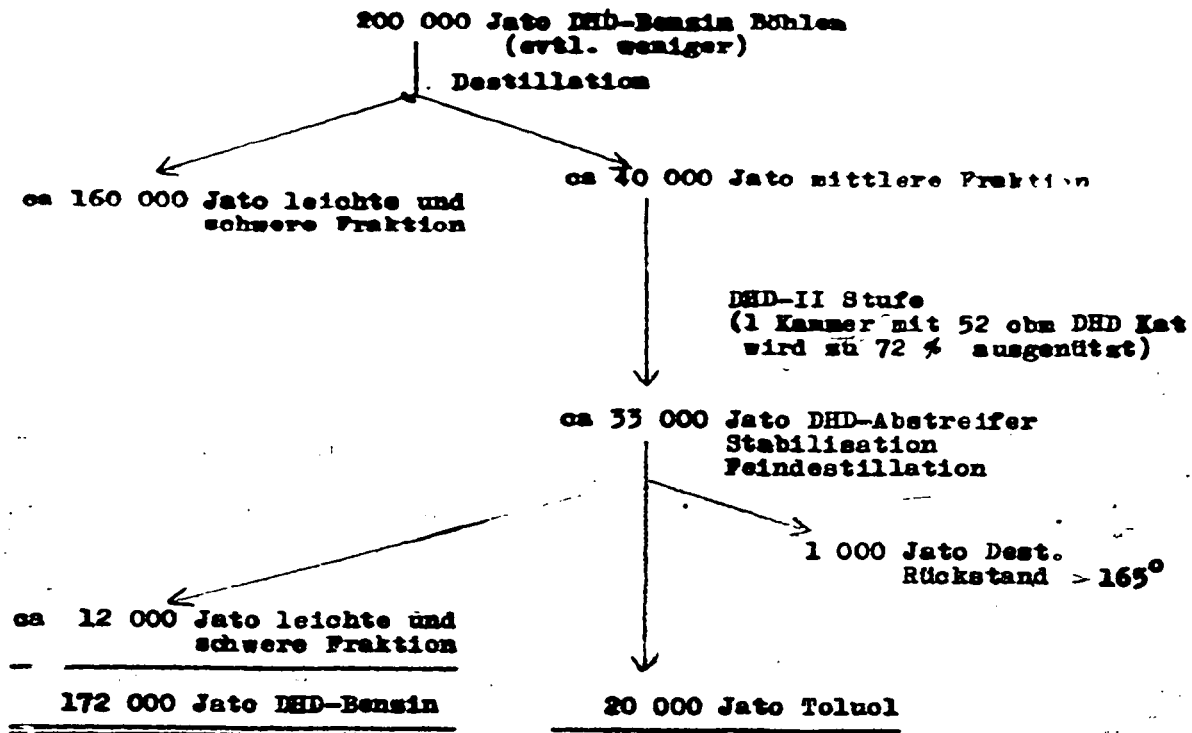
6 / 16. Februar 1944 Da/K1

Geheim

Notr.: Toluol-Böhlen-Seite.

In folgenden werden einige vorläufige Schätzungen gegeben, wie die DHD-Anlagen Böhlen und Seitz zur Toluolherzeugung herangezogen werden könnten. Varianten hierzu, falls andere Rohstoffe zur Verfügung stehen würden, sind möglich. Die neu erforderlichen Apparate (insbes. Destillationen und Tanks) ergeben sich s.F. aus den Verarbeitungs-
gängen, müßten aber in einzelnen noch genauer ermittelt werden.

- 1) DHD-Benzin Böhlen wird zerlegt, 20 % Toluol-Fraktion werden in Seitz auf Toluol verarbeitet. Er ergibt sich folgender geschätzter Verarbeitungsgang.

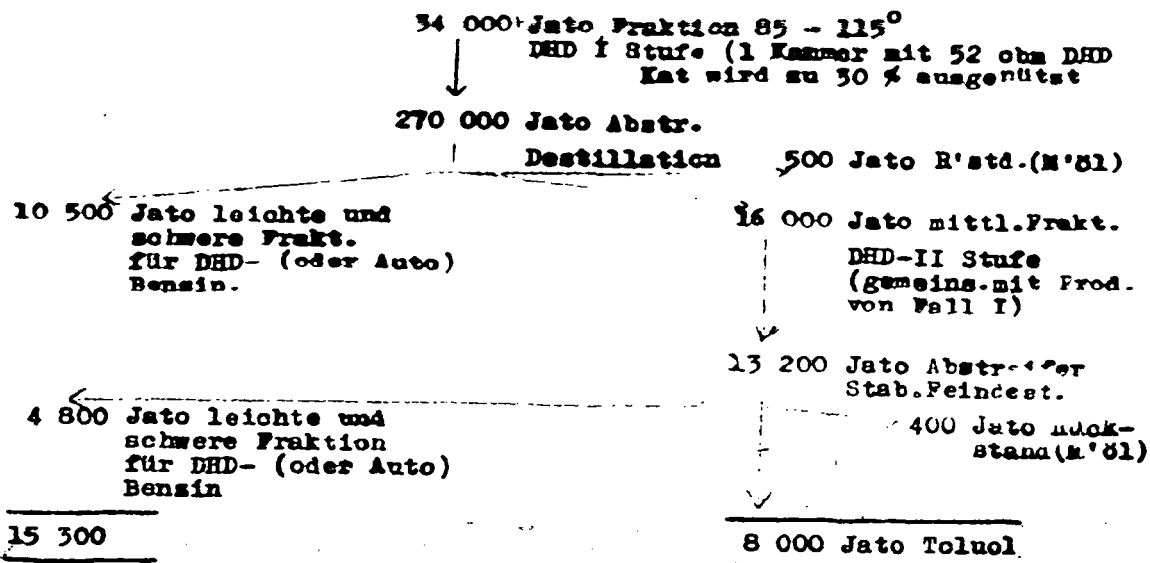


POOR
COPY

61

2) Um die Zeitzer DHD-Anlage stärker ... Toluolherzeugung heranzusiehen, muß zusätzlicher Rohstoff bereitgestellt werden. Hierfür ergeben sich summiert folgende Wege:

- a) Die 2. Zeitzer DHD-Kammer fällt auf DHD-Benzin, das ebenso verarbeitet wird wie in Fall 1. Dann könnten aus 80 000 Jato DHD-Benzin Gesamtproduktion (evtl. abgezweigt aus 100 000 Jato, die wie in Fall I verarbeitet werden müßten) zusätzlich 8 000 Jato, also insgesamt 28 000 Jato Toluol erzeugt werden.
- b) Aus Magdeburger Autobenzin wird die Fraktion ca 85 - 115° herausgeschnitten und in der 2. Zeitzer DHD Kammer gefahren und dieses Produkt dann in Kammer 1 auf Toluol verarbeitet. Es ergibt sich folgender roh geschätzter Verarbeitungsgang



Würde man die Kammer 2 absatzweise abwechselnd als I. und II. Stufe fahren, so könnten insgesamt 17 500 statt 8 000 Jato Toluol erzeugt werden, wodurch die gesamte Toluol-Produktion 37 500 Jato betragen würde. Dafür würden 75 000 Jato Fraktion 85 - 115° benötigt und es würden 33 000 Jato leichte und schwere Fraktion für DHD- (oder Auto) Benzin anfallen.

16. Mai 1948. Ba/IV

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pfler

Halbtechnischer Versuch zur Toluolgewinnung
aus DHD-Abstreifer Pölitz.

Einführung:

Bei dem früheren F 16-Projekt Pölitz war vorgesehen, das Toluol durch Extraktion mittels Propen-Schwefliger Säure aus dem DHD-Abstreiferprodukt zu isolieren. Kleinversuche hatten nun gezeigt, dass es möglich ist, aus diesem Abstreifer, der zum größten Teil aus Steinkohle stammt, auch ohne Extraktion Toluol zu gewinnen. Hierzu wird eine Fraktion des DHD-Abstreifers, die reich an Toluol bzw. an toluolbildenden Anteilen ist, nochmals dehydriert, und dadurch das Toluol so weit angereichert, dass es sich durch einfache Destillation in reinem Zustand abtrennen lässt. Dieser Arbeitsweise kommt besondere Bedeutung zu, wenn es sich um schnelle Beschaffung von Toluol aus Steinkohle-DHD-Anlagen handelt, und keine Extraktionsanlage verfügbar ist.

Zur Bestätigung der Kleinversuchsergebnisse und zur Beschaffung einer größeren Probenmenge nach diesem Verfahren hergestellten Toluols wurden in der Ludwigshafener halbtechnischen DHD-Apparatur (mit 1 cbm Kontaktvolumen) etwa 40 t einer Fraktion aus Pölitzer DHD-Abstreiferprodukt nochmals dehydriert, und aus dem Anfall durch Destillation das Toluol abgetrennt.

Versuchsergebnisse:

Für die Versuche wurde die Fraktion 70-120°C (vgl. Anlage 1, Spalte 1), die etwa 35-40 % des Pölitzer DHD-Abstreifers ausmacht, als Ausgangsmaterial verwendet. Diese Fraktion wurde bei 40 atm Druck, Durchsatz 0,2 kg/Ltr/Std. (= 180 kg/Std.) in 20-25 Stunden-Cyklen dehydriert. Um möglichst reines Toluol zu erzielen, wurde ein Abstreifer-Anliefpunkt von -36° eingestellt, wobei einevielleicht etwas zu kleine Ausbeute in Kauf genommen wurde. Insgesamt ergab sich ausgehend von Pölitzer DHD-Abstreifer folgender Verarbeitungsgang:

1 000 kg DHD-Abstreifer Pölitz 60 Vol.-% Aromaten

1) Destillation

625 kg Vor- und Nachlauf

375 kg DHD-Fraktion 70-120°C

2) DHD-Verarbeitung 40 atm, 0,2 Durchsatz

70 kg Gase 11 000 WE/kg

7 kg Verlust

298 kg DHD-Abstreifer stabilisiert, einschl. Gasbrenn
(vgl. Anlage 1, Spalte 2)

3) Feindestillation

14 kg Zwischenlauf
in Feindestilla-
tion zurückge-
führt

102 kg Vorlauf
38 kg Rückstand
3 kg Verlust

155 kg Reintoluol.

POOR
COPY

61

Ohne Toluolgewinnung erhält man dagegen:

- 64 500 t DHD-Abstreifer
Redestillation
- 3 200 t Redestillationarückstand (Mittelöl)
- 61 300 t DHD-Abstreifer, redestilliert
- 11 200 t aus DHD-Abstreifer gehörende leichte Anteile
- 72 500 t DHD-Hochleistungsbenzin 50 Vol.% Aromaten.

Qualitätsmäßig sind durch die nochmalige DHD-Behandlung der Abstreiferfraktion und die Herausnahme des Toluols folgende Veränderungen des DHD-Benzins zu erwarten:

Das toluolhaltige Fertigtbenzin der gleichen Fahrperiode, aus dem die Fraktion 70-120°C entnommen wurde, enthielt 50 Vol.% Aromaten und hatte Oktanzahl Motormethode 81.

Für das DHD-Benzin, welches durch Mischung der Destillationen des ursprünglichen DHD-Abstreifers, des dazugehörigen Leichtbensins und der Vor- und Nachläufe des Abstreiferproduktes der zweiten DHD-Behandlung erhalten wird, errechnet sich ein Aromatengehalt von etwa 53 Vol.% und eine Oktanzahl nach Motormethode von etwa 83. Die Oktanzahlverbesserung ist begründet einerseits durch die Erhöhung des Aromatengehaltes, andererseits durch die Verbesserung des Restbensins infolge Verminderung der höher siedenden Anteile. Für die Überladung ist keine Verbesserung zu erwarten, da die Zusammensetzung der Aromaten sich zu Gunsten des Benzols verschoben hat.

Zusammenfassung:

Bei Einsatz von 64 500 t DHD-Abstreiferprodukt (entsprechend dem Anfall einer DHD-Neubaukammer Pölitz) zusätzlich 11 200 t dazugehörige leichte Anteile erhält man vergleichsweise mit und ohne Toluolgewinnung folgende Endprodukte:

Arbeitsweise	mit Toluolgewinnung ohne Toluolgewinnung	
	nochmalige DHD-Behandlung einer Abstreiferfraktion	Redestillation und Stabilisierung des Abstreifers+leichter Anteile
Reintoluol	10 000 t	-
DHD-Benzin 50 Vol.% Aromaten	57 300 t	72 500 t
Mittelöl (zur Hydrierung)	3 200 t	3 200 t
Gase	4 550 t	-
Verluste	650 t	-

1. Möglicherweise ist der Dampfdruck dieses Benzins etwas zu hoch und muss durch Herausstabilisieren von Pentan richtig gestellt werden.

POOR COPY 61

In dieser Tabelle sind die im Grossversuch erhaltenen Werte eingesetzt. Eine Verringerung der Verluste durch Verwendung einer engeren Fraktion und milderes Fahren ist bei technischer Durchführung nach einer kurzen Einfahrzeit zu erwarten.

Für die Tolnelerzeugung in Füllins würde die Umbaukammer bestätigt, so dass deren DHD-Benzin-Produktion ausfällt, dafür aber eine entsprechende Menge Styrol-Benzin verfügbar wird.

Das erhaltene Tolnol entspricht allen Anforderungen und Qualitätsnormen.

Für das toluolfreie DHD-Benzin ergibt sich eine geringe Säurezahlverbesserung. Für die Überindikatorwert ist jedoch keine Verbesserung zu erwarten, da sich die Zusammensetzung der Aromaten zu Gunsten des Benzols verschoben hat.

2 Anlagen.

POOR
COPY

61

Produktionsbedingungen.

	<u>Einspritzprodukt</u> (DHD-Fraktion Pölitz 70-120°C)	<u>Anfallprodukt</u>
Spez. Gewicht b. 15°C	0,791	0,830
Anilinpunkt I	- 3,6	- 36,2
" II	+ 56,8	+ 59,1
<u>A.S.T.M.-Curve</u>		
Eszim °C	54	43
Val. % - 60°C	1,0 %	7,0 %
- 70°C	2,5 %	10,0 %
- 80°C	11,0 %	12,5 %
- 90°C	34,0 %	22,5 %
- 100°C	54,5 %	43,5 %
- 110°C	86,0 %	76,0 %
- 120°C	96,0 %	91,5 %
- 130°C	—	94,5 %
- 140°C	—	95,0 %
Endpunkt °C/%	122°C / 97,5 %	145°C / 95,5 %
Rückstand %	1,0 %	2,5 %
Verlust %	1,5 %	2,0 %
<u>Zusammensetzung:</u>		
Gew. % Paraffine.	24,0	ca. 8,5
" % Naphthene	18,0	" 5,5
" % Aromaten	57,5	" 86
" % Ungesättigte	0,5	
<u>Klopffwerte:</u>		
M.M.	79,0	
M.M. + 0,12 % Pb	89	

POOR
COPY

61

23124

Anlage 2.Prüfungsergebnisse des erhaltenen Reintoluols.

1.) Siedegrenzen:	Barometer 756 mm	Gesamtiede- intervall	I.G.-Quali- tätenorm
Anfangstemperatur	109,92°	0,25°	0,8°
5 sec	110,05		
90 "	110,12		
95 "	110,12		
Endtemperatur	110,25		
2.) Schwefelsäureprobe:	unter 0,1 ‰		0,1 ‰
3.) Bromverbrauch:	0,05 gr Br ₂ in 100 ccm		0,2
4.) spez. Gewicht D $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$	0,8662		0,866

POOR
COPY

61

Einzel-Kosten

Technische Arbeiten zum Aufbau des Versuchsaufbaus



Geheim

I. Schätzung für 20 000 kg Naphthalin aus 22 000 kg Naphthalin + 24 000 kg Naphthalin in Galsberg aus dem Jahre 1939.

Einzel-Kosten:

	in Rubel	in Mark
2. Nichte 2 000 cm	1 100 000	1 100 000
Materialkosten	1 100 000	1 100 000
Arbeitslohn	1 100 000	1 100 000
Öfenanlage	1 100 000	1 100 000
Einrichtungen und Montage	1 100 000	1 100 000
Destillation	1 100 000	1 100 000
Reinigungsstoffe, Fertiglager, Netto-	1 100 000	1 100 000
Transport	1 100 000	1 100 000
Kontrollarbeit	1 100 000	1 100 000
Anforderung	1 100 000	1 100 000
Gesamt:	8 100 000	8 100 000
aus Galsbergabschluss	1 200 000	1 200 000
Gesamt:	9 300 000	9 300 000

Reinigungsarbeiten:

Reinigung 2 000 kg	2 000 000
Reinigung 12 000 kg	12 000 000
Reinigung 10 000 kg	10 000 000
Reinigung 10 000 kg	10 000 000

II. Schätzung für 18 - 19 000 kg Naphthalin aus 20 000 kg Naphthalin nach dem Naphthalin-Verfahren.

Einzel-Kosten:

Gesamte Destillation:	a) bei Naphthalin	2 200 000
	b) in den übrigen Anlagen, aus denen das Naphthalin gewonnen wird	1 500 000
Gesamt:		3 700 000
Reinigungsarbeiten		200 000
Reaktoren einschli. Sandung, Luft und Stickstoff		1 100 000
Reinigung		1 100 000
Kühlwasser		700 000
Gesamt:		6 800 000

4163

Salzsaure-Fabrik

Jahresliche Ausgaben für Salzsäure durch Salzsäure-Fabrik

I. Schätzung für 20 000 t Salzsäure aus 22 000 t Benzol + 14 200 t Methanol im Waldenberg aus dem Jahre 1939.

Anlage-Kosten:

	RM	to Mark
4 Tanks à 1 000 cm ³	120 000.-	120
Regeneration	120 000	120
Vorholper	270 000	270
Ofenanlage	350 000	350
Leitungen und Montage	470 000	470
Destillation	1 200 000	1 200
Hilfsapparate, Fertiglager, Hebe- einrichtung	1 300 000	1 300
Kontaktfabrik	1 700 000	1 700
Anfruchtung	610 000	610
Summe:	6 100 000	6 100
dem Geländeaufschluss	1 200 000	1 200
Summe:	7 300 000	7 300

Energieverbrauchsplan:

Heizung à 1000 W	2 200 kWh/a
Heizung 14 atm	22 000 kWh/a
Kühlwasser	200 000 kWh/a
Elektr. Energie	150 kWh/a

II. Schätzung für 15 - 18 000 t Salzsäure aus 30 000 t Heptan nach dem Rohrchemie-Verfahren.

Anlage-Kosten:

Gesamte Destillation:	a) bei Rohrchemie	1 250 000
	b) in den übrigen An- lagen, aus denen das Heptan gewonnen wird	200 000
Summe:		1 450 000

Benzin-Verdampfanlage	200 000
Kontrollen einschl. Rauchgas, Luft und Stickstoff	2 210 000
Heizung	1 700 000
Kühlwasser	500 000

Übersieg: 5 200 000

Leistungserlöse Anlagen		6 200 000	100 %
Leistungserlöse Personal		100 000	100 %
Leistungserlöse Sonstiges		100 000	100 %
Summe		6 400 000	100 %

Personalia

Personalbestand		744 000	100 %
Personalbedarf	25 %/a		
Personalbedarf	100 Mtl.		
Personalbedarf	100 Stk.		

Betriebskosten

Material (bei einem Jahr Lebensdauer)		200 000	100 %
Materialkosten		200 000	100 %
Personalkosten 75 Mann		100 000	100 %
Materialkosten		100 000	100 %
Personalkosten		100 000	100 %
Summe		400 000	100 %

Rückstellungen für Kräfte & Pfg./Stk.

		400 000	100 %
Summe		2 400 000	100 %

Reste Betriebskosten für Solen 13,8 Pfg./kg

Reste Kosten für Kräfte	47,7	
Summe	61,6 Pfg./kg	
Reste & S. Lizenz und Sonstiges	3,2	
Summe	64,8	
	Summe 64,8 Pfg./kg	

Anzahl über das Verfahren:
 Aus 100 Stk. Kräfte entstehen
 50 Stk. flüssige Produkte
 50 Stk. Gas mit 20-25 % Wasserdampf
 Rest Kohle.

1) Aufteilung:

11,4 Pfg. Energie	
1,2 Pfg. Amortisation	
0,4 Pfg. Transport	
Rest	47,7 Pfg. bei 70% Ausbeute

23127

The following is a list of the names of the persons who were present at the meeting held on the 1st day of August, 1944, at the residence of the late Mrs. J. H. [Name] at [Address], [City], [State]. The names are as follows: [List of names]

See. [Name]

EST:23128



Dr. Beauftragte für den Vier-
jahresplan
Der Generalbevollmächtigte für
Sonderfragen der chem. Erzeugung
Abteilung Min.-Öl P.
s. Hd. v. Herrn Dr. Altpeter
B 2 1 1 A - W 9
Sauerlandstrasse

Dr. So/Usch 4.12.42 AWP/Dr. Lgh/K. - 14. Januar 1943

Toluol aus Witol-Rückstand Waldenburg. 30 463

In Ihrem obigen Schreiben an uns regten Sie an, die Umarbeitung des in Waldenburg swangsläufig anfallenden Xylols und der höher alkylier-
ten Benzole auf Toluol nach dem HEP 428/40 von Brückner zu prüfen.
In unserem Brief vom 17.12.1942 teilten wir Ihnen bereits mit, dass wir
die Durchführbarkeit des Brückner'schen Verfahrens wegen der hoher
Reaktionstemperaturen und des aggressiven Kontaktmaterials für schwie-
rig halten und andere Lösungen vorschlagen werden.

Wir können Ihnen heute mitteilen, dass unsere seit längerer Zeit ie-
geführten Versuche zur Herstellung von hocharomatischen Benzinen aus
aromatischen Mittelölen uns zur Entwicklung eines neuen Verfahrens ge-
führt haben, das uns erlauben wird, das über dem Witol Siedende nach
Abtrennung von 5-10 % Rückstand mit einer wenig unter der theoretis-
chen liegenden Austerie auf ein Gemisch von etwa 2/3 Toluol und 1/3
Benzol zu verarbeiten. Das Toluol wird in Sprengstoff-Qualität gelie-
fert werden können. Das Benzol wird einen gewissen Gehalt an Hydrocar-
baten aufweisen, der - falls erforderlich - durch eine Nachbehandlung
beseitigt werden könnte, um das Benzol auch für Waldenburg wieder ein-
satzfähig zu machen, falls es nicht in Austausch gegen anderes Benzol
an anderer Stelle direkt in die chemische Verarbeitung eingesetzt wer-
den kann.

Die Verarbeitung des Witol-Restdestillates - d.h. die Abspaltung von
Methylgruppen in Form von Methan - erfolgt unter Hochdruck in einer
Wasserstoff-Atmosphäre über einen Spezialkatalysator. Das Reaktions-
produkt wird in einer Reihe von Destillaten, zum Schluss in einer
Feindestillation, auf Reintoluol verarbeitet. Aus 1 Tonne Waldenbur-
ger Witol-Restdestillat werden voraussichtlich etwa 680 kg Flüssigpro-
dukt erhalten, von welchen etwa 450 kg aus Toluol und 230 kg aus Benzol
bestehen.

Da unser neues Entalkylierungs-Verfahren allgemein anwendbar sein dürf-
te, können wahrscheinlich nach kleineren apparativen Änderungen wahlwei-
se auch die aromatischen Restdestillate der HF-Anlagen und der DHD
Anlagen nach Abtrennung geringer Mengen höchst siedender Anteile auf
niedriger molekulare Aromaten verarbeitet und diese Menge, die bisher
als Fluchtstoff verloren geht, auch für den Hochleistungs-Flugkraft-
stoffsektor nutzbar gemacht werden.

POOR
COPY

61

Wie Sie wissen, werden wir Anfang Februar ds. J. die AT 244-Anlage in Leuna anfahren und damit gleichzeitig die T 52-Herstellung einstellen. Damit werden die Hochdruck-Anlagen für die Hydrierung des Diisobutylens und ein Teil der Destillationsanlagen frei. Unter verhältnismässig geringfügigen Umbauten lassen sich diese Apparaturen zu einer Crossversuchsanlage für die Witol-Restdestillat-Verarbeitung umgestalten. Wenn wir auch etwas endgültiges über die voraussichtliche Kapazität dieser Anlage kurzzeit noch nicht angeben können, weil das Verfahren noch weiterer Ausgestaltung bedarf, so glauben wir doch, dass darin bis zu 1 500 met³ Waldenburger Witol-Restdestillat verarbeitet werden können. Damit würde dann der gesamte Rückstand, der in Waldenburg bei einer Erzeugung von 36 000 Jato Toluol anfällt, umgearbeitet werden können. Der gleichzeitige Anfall von Methan bedeutet eine erwünschte Erleichterung in der angespannten Kraftgaslage unseres Werkes.

Insgesamt werden etwa 400 t Eisen-Kontingentsgewicht- davon 40 t Baueisen - erforderlich sein. Die Gesamtinvestierungen betragen RM 800 000,-, davon RM 100 000,- Bauvolumen. Die Aufnahme des Betriebes wird voraussichtlich sechs Monate nach Zuteilung des ersten Eisen-Kontingentes, einschliesslich Baueisen, erfolgen können, wenn gewisse Engpässe mit Ihrer Hilfe beseitigt werden. Hierzu ist erforderlich, eine 20 m³ Einspritzpumpe 250 at bevorzugt aus der Serienfabrikation für Hydrieranlagen zur Verfügung zu stellen und uns die Genehmigung zu erteilen, einen vorhandenen 800 m³ Tank für Toluol oberirdisch aufzustellen. An Energien werden ca. 7 t Dampf/h und 500 KW Strom je Std. benötigt. Diese Menge kann zunächst aus dem Fremdstrom-Bezug des Werkes gedeckt werden. Der erforderliche Energieausbau wird entweder nachträglich beantragt oder im Rahmen eines grösseren Bauvorhabens mit eingereicht.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind in der beiliegenden Beschreibung des Verfahrens und dem ebenfalls beigelegten Verfahrens-Schema dargestellt.

Mit Rücksicht auf die ausserordentlich günstigen Verhältnisse in Leuna schlagen wir daher die Errichtung einer derartigen Anlage vor und bitten Sie um Ihre Genehmigung.

Heil Hitler !

AMMONIAWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Anlagen

gez. v. Staden

gez. Herold

Herrn Dir. Dr. Bütefisch
" Dir. Dr. v. Staden
" Dir. Dr. Glesen (2x) Herrn Dr. Hanisch
" Dir. Dr. Herold (2x) " Dr. Kaufmann
" Dr. Sackmann
" OT. Keinke

AWP Elm

AWP Me

Amtswgzt auf: 30444
betrifft: 30443

POOR
COPY

61

Hochdruckversuche
La 558.

11. Jan. 1945. Hg/Lo.

Bezir. Tolual.

Mit Schreiben vom 7.6.1945 hat Herr Dr. Kranepuhl um eine Schätzung für 2 000 Tonne Tolualherstellung gebeten. Die Anlage soll mit möglichst wenig Eisen, möglichst schnell errichtet werden.

Zwischen den Herrn Dr. Simon, Burian, Donath v Hochstetter und Frä. Dr. Hüring wurden folgende Fälle besprochen.

I. Pölitz

Jetzige Sollproduktion in 4 Kammern (2x3 + 2x3 Öfen)	320 000 to DHD-Benzin
Mögliche Umstellung in 3 Kammern (2x3 + 1x3 Öfen) I. Stufe	500 000 to DHD-Benzin
in 1 Kammer (32 oben + zusätzl. 1 Ofen = 38 oben) II. Stufe	24 000 to Toluol
dadurch Verminderung an DHD-Benzin	40 000 to

Geänderte Gesamtproduktion:	260 000 to DHD-Benzin
	22 000 to B ₄ (die weniger in DHD-Anlage gehen)
	+ 4 000 to Toluol (Menge hat sich auf 30 000 to Toluol steigern)

- erforderlich: 1) Vordestillation für 200 000 t DHD-Abstr. Stufe I
- in 1) Vorlauf
 - 2) Toluolfraktion
 - 3) Nachlauf
- 2) Feindestillation für 40 000 t DHD-Abstr. Stufe II
- 3) Tanklager
- 4) 3 Öfen (+ 1 Reserve)
Energie?

II. Brück

Jetzige Sollproduktion in 3 Kammern	300 000 to DHD-Benzin
Mögliche Umstellungen:	
a) ohne 4. Kammer	
2 Kammern I. Stufe	200 000 to DHD-Benzin
1 Kammer II. Stufe	42 000 to Durchsatz entspr. 20 000 to Toluol.
Geänderte Gesamtproduktion:	165 000 to DHD-Benzin
	20 000 to Toluol
	110 000 to B ₄ die sonst in der 3. Kammer dehydriert worden wären.

erforderlich: 1.) Vordestillation für 170 000 to DHD-Abstr. in 3 Fraktionen
 2.) Feindestillation für 35 000 to Toluolfraction
 3.) Tanklager.

b) mit 4. Kammer
 3 Kammern I. Stufe 300 000 to DHD-Benzin
 1 Kammer II. Stufe 24 000 to Toluol

Geänderte Gesamtproduktion: 280 000 to DHD-Benzin
 24 000 to Toluol

erforderlich: 1.) - 3.) wie Pöllitz
 4.) 1 DHD-Kammer mit 6 Öfen.

III. Oberschlüssen.

jetzt 2 Kammern 200 000 to DHD-Benzin

a) ohne 3. Kammer
 stattdessen I. Stufe 133 000 to DHD-Benzin
 II. Stufe (abwechselnd
 I. oder II. Stufe)
 fe) 14 000 to Toluol

Geänderte Gesamtproduktion: 110 000 to DHD-Benzin
 14 000 to Toluol
 75 000 to B₄ die sonst in der
 DHD-Anlage verar-
 beitet worden wären

erforderlich: 1.) Vordestillation für 120 000 to DHD-Abstr. in 3 Fraktionen
 2.) Feindestillation für 25 000 to Toluol
 3.) Tanklager analog bisher, aber mit zusätzlichem Stapelraum für Toluolabstreifer und Toluolfraction für 14 Tage (2 x 2000 cbm Tank)

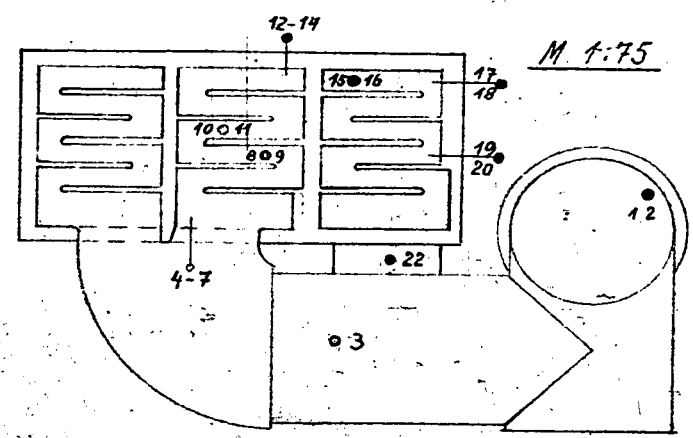
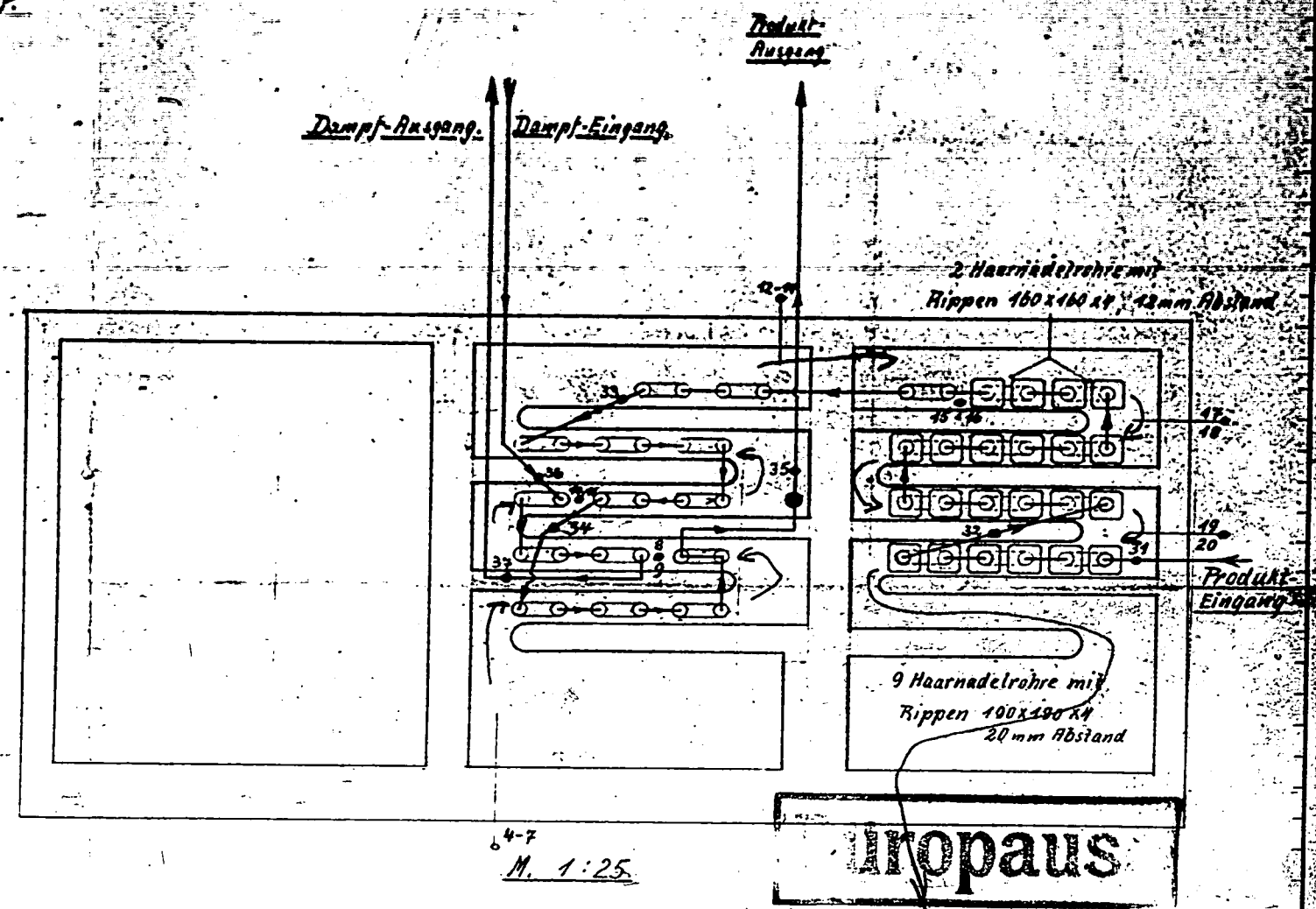
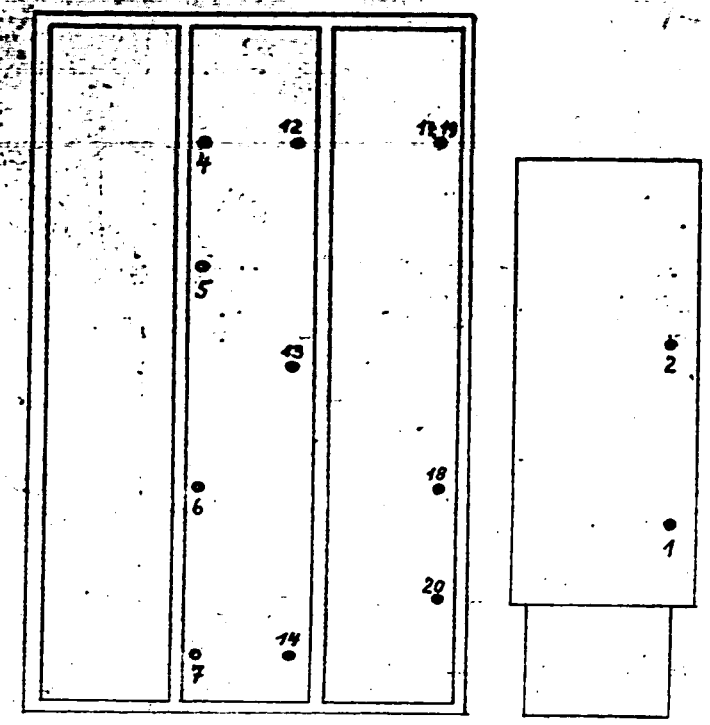
b) mit 3. Kammer
 Mengen wie Brück a), nur wird kein B₄ frei.

erforderlich: 1.) - 3.) wie Brück a)
 4.) 1 DHD-Kammer mit 6 Öfen.

Gas-Weg

- Chromnickel-B-Thermoelemente
- Eisenkerntypen
- Platin-Elemente

Produkt-Weg



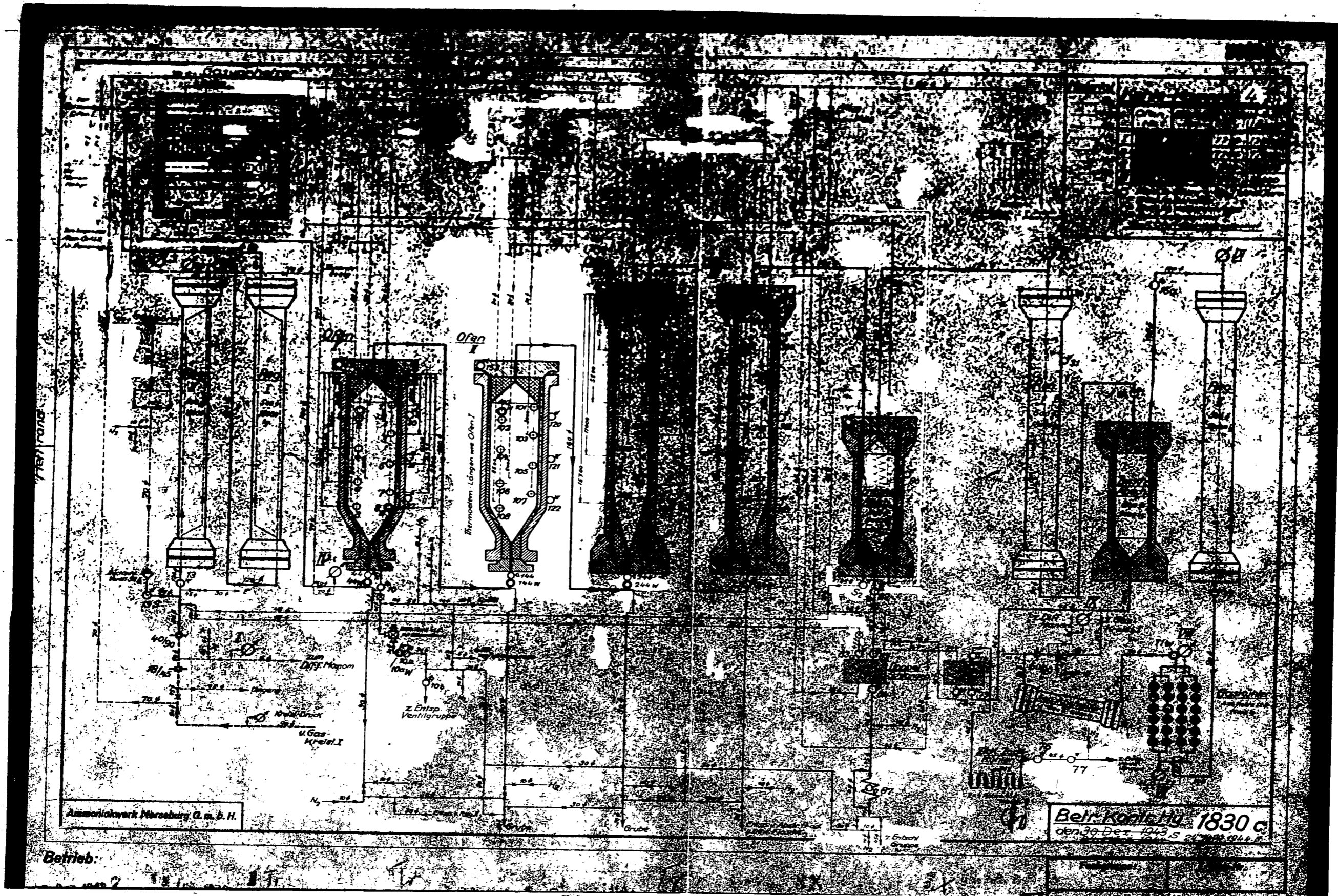
Druckseite des Gebläses

a) geändert 18.12.42. Km.

21. Dez. 1942

Teil	Stück	Benennung	Abmessungen	Werkstoff	Mod.- od. Lager-Nr.	Gewicht	Bemerkung
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Maschinentechnische Abteilung.							
M 5384 a(1) -4							
Maßstab:		Betriebsdruck:		at			
1:25, 1:75,		Probdruck:		at			
Datum:		Konstr.:		Kauf.:		Normgeprüft:	
27.9.39		H. M.		M.			
Ersatz für:				Ersetzt durch:			
<small>Das Urheberrecht an dieser Zeichnung verbleibt am. Sie ist dem Empfänger nur zum persönlichen Gebrauch gestattet. Eine weitere Vervielfältigung, Verbreitung oder Verwertung, auch durch Dritte, ist ohne schriftliche Genehmigung des Ammoniakwerks Merseburg G. m. b. H. ist ausdrücklich untersagt. Die Zeichnung ist im Falle der Maßstabänderung sofort zurückzugeben.</small>							

Tech. Büro Me 824



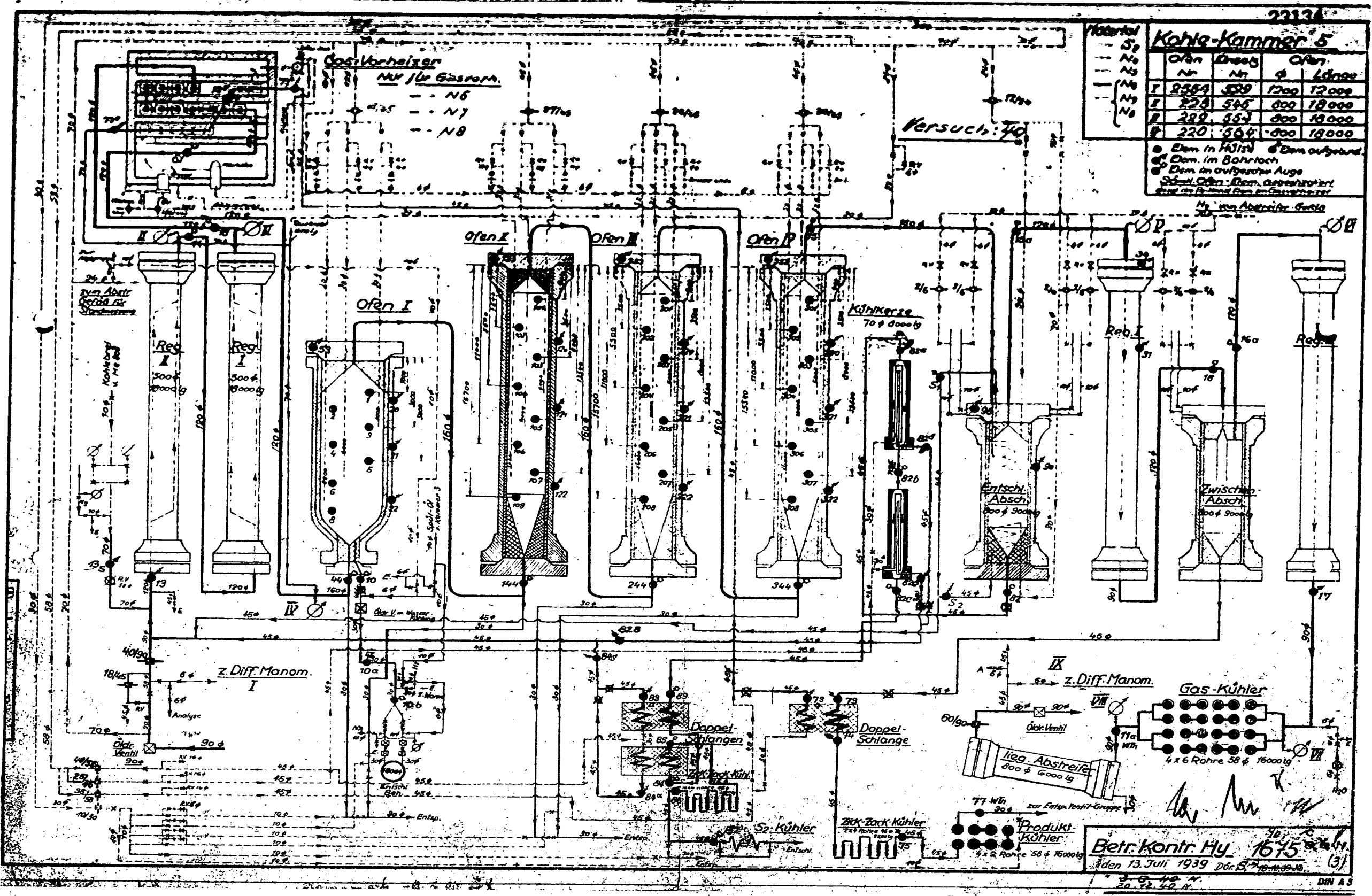
POOR
COPY

62

Kohle-Kammer 5

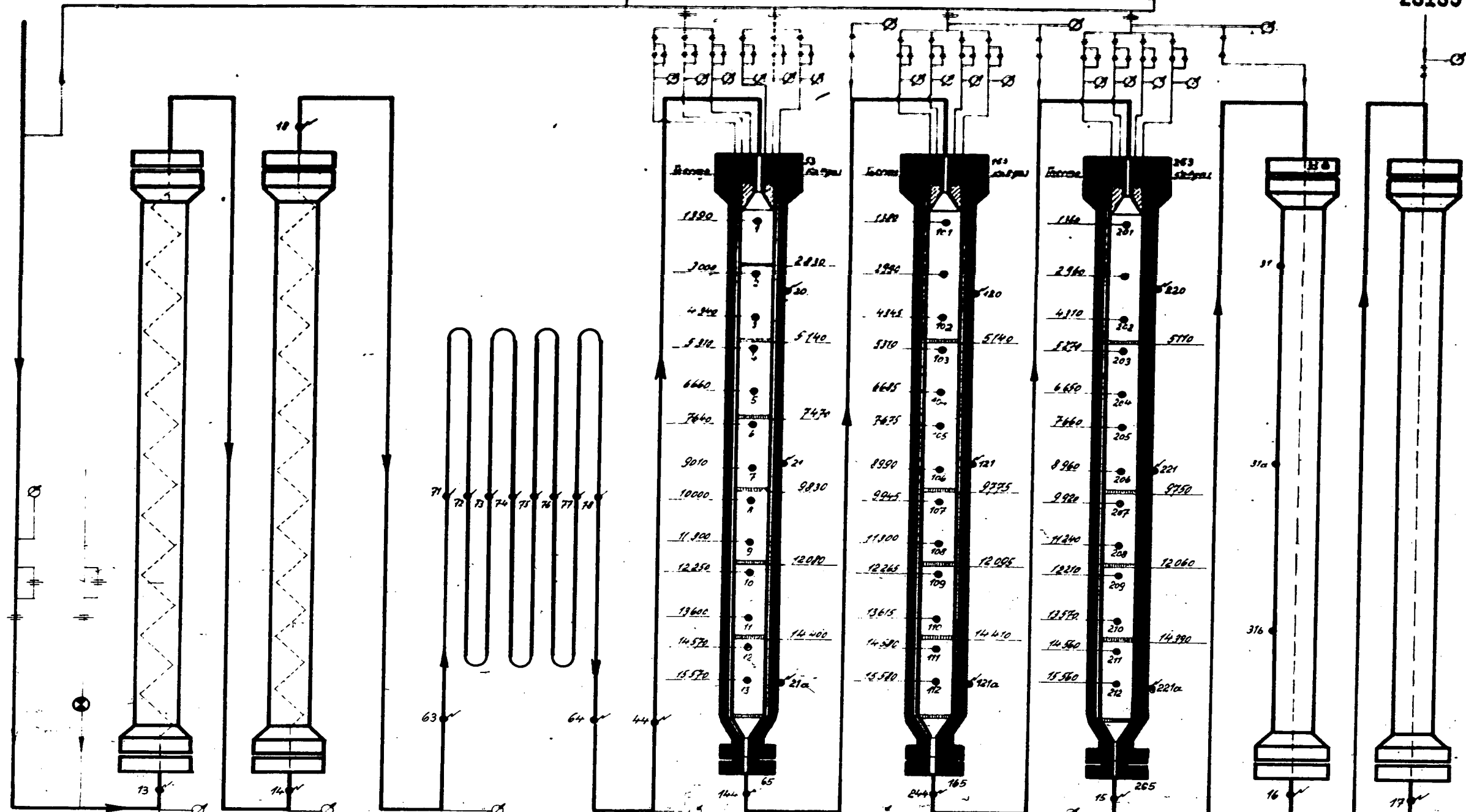
Ofen Nr.	Ertrag Nr.	Ofen	Ertrag
I 2364	539	1200	12000
II 228	545	000	18000
III 289	553	000	18000
IV 220	559	000	18000

• Dem in Kiste • Dem aufgebund.
 • Dem im Bohrloch
 • Dem im aufgesetzten Auge
 • Schmelz-Ofen: Dem. Gesteinsart
 • Dem im Bohrloch dem aufgebund.



POOR COPY

23135

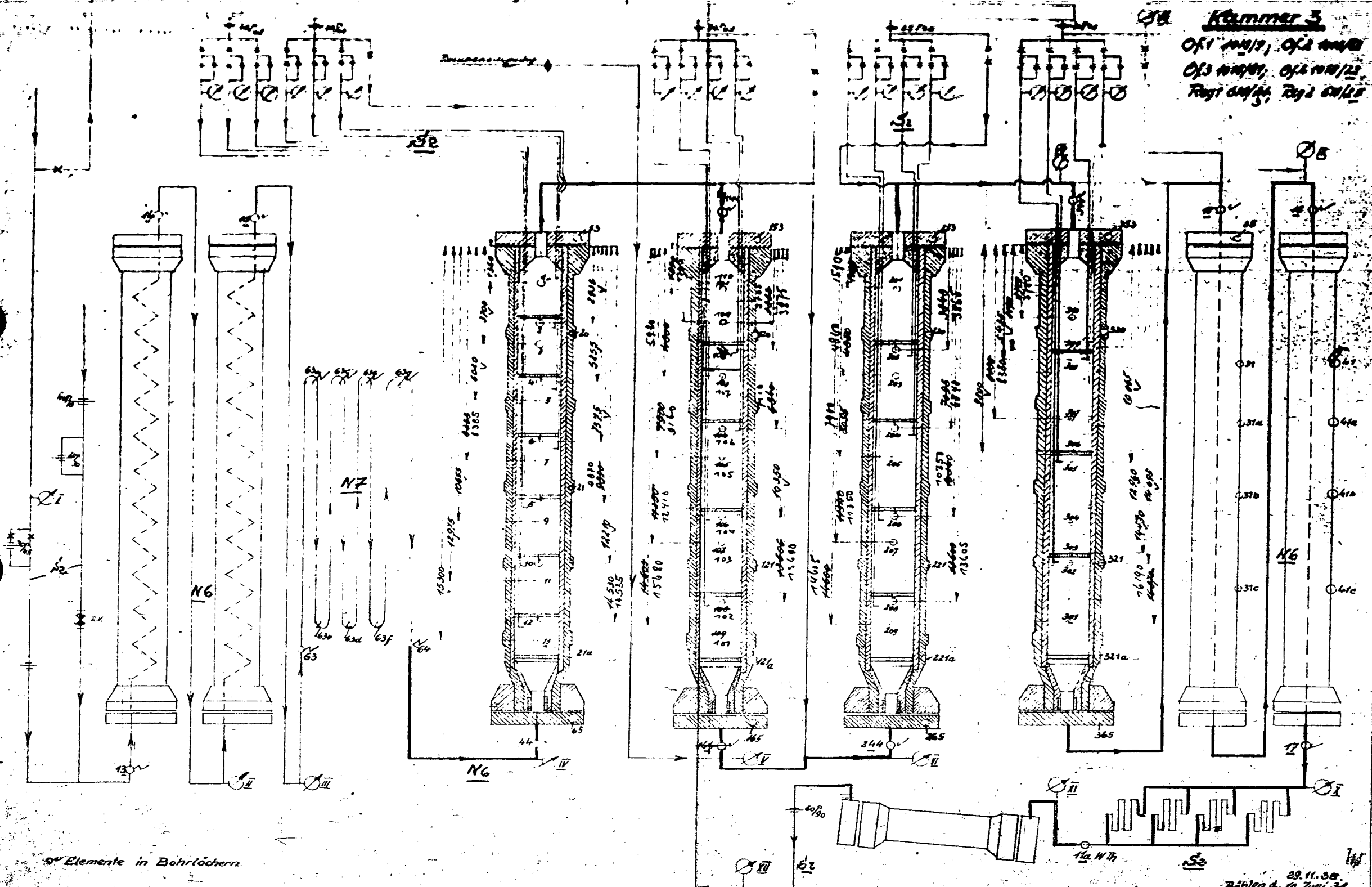


Kammer 4

Of.1: 1018/12, Of.2: 1018/73, Of.3: 1018/3
 Reg.1: 618/49, Reg.2: 618/24

3d. 19. 8. 41. 26

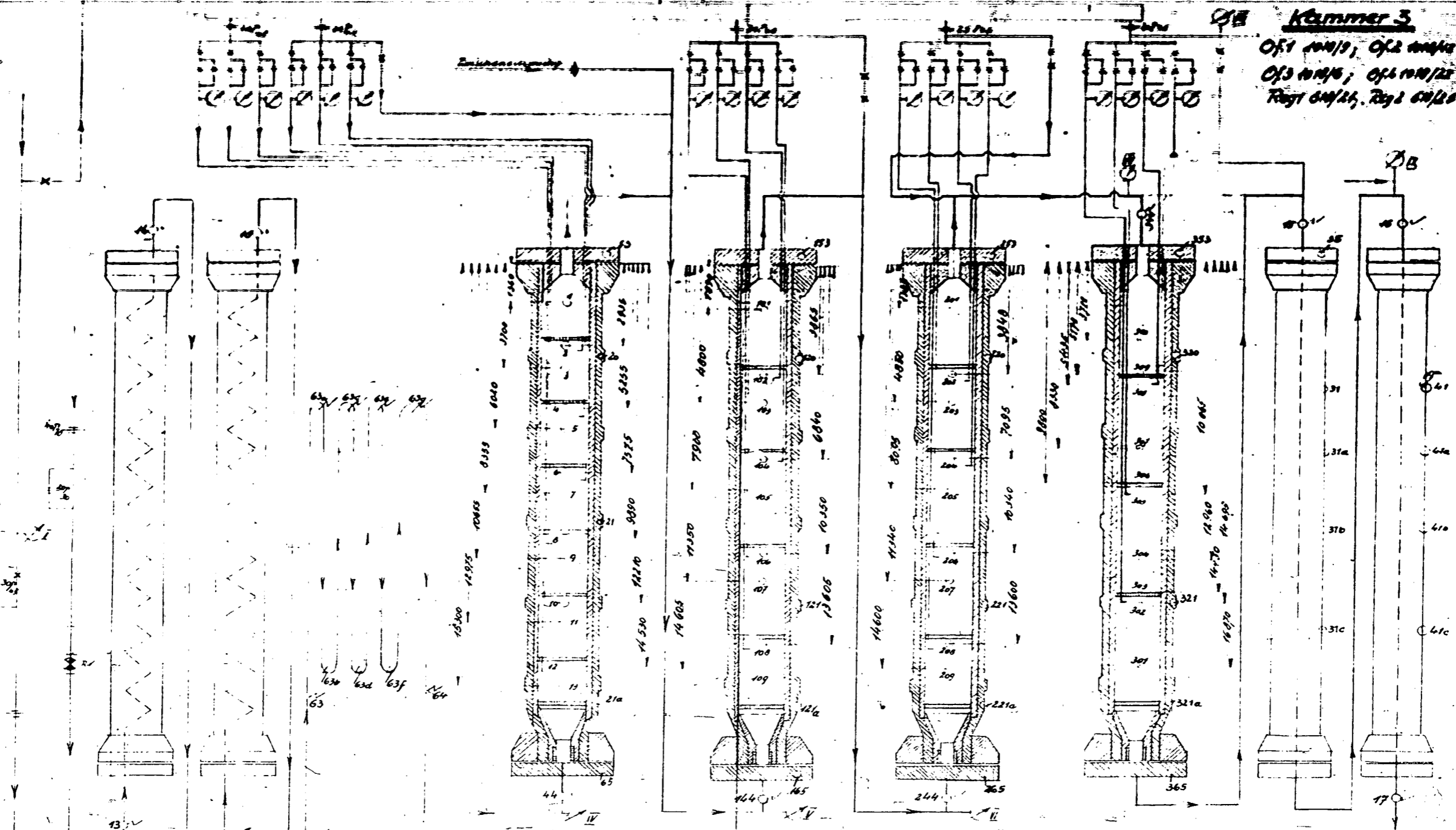
Kammer 5
Of 1 100/11, Of 2 100/12
Of 3 100/13, Of 4 100/14
Regl 100/15, Regl 100/16



Elemente in Bohrlöchern

29.11.38
Böhler, d. 10. Juni 39

Kammer 3
Of1 100/19, Of2 100/18
Of3 100/16, Of4 100/12
Rost 60/11, Rost 60/15



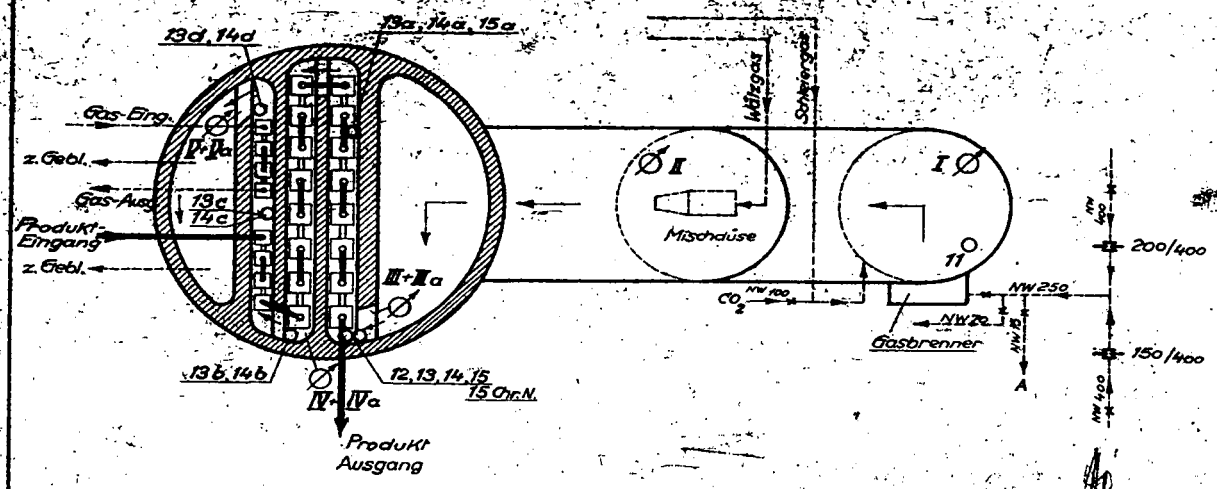
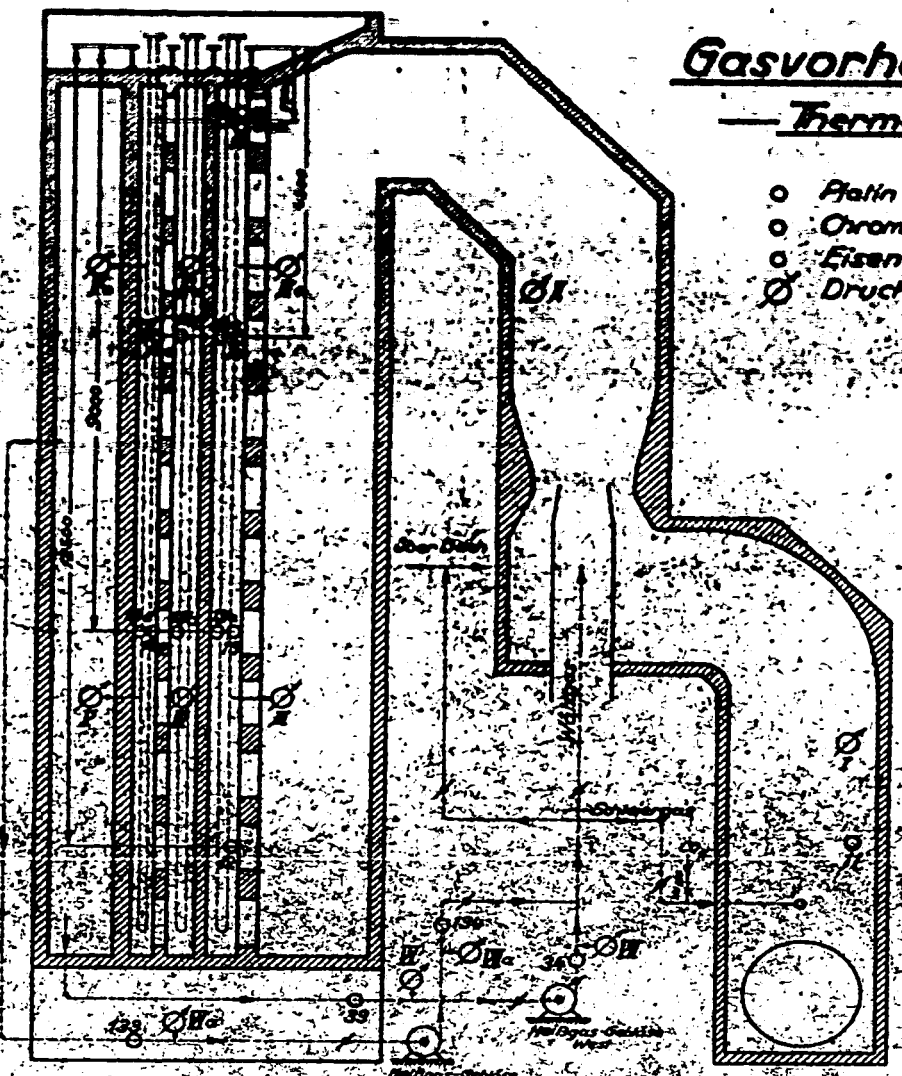
Elemente in Bohrlochern

Böhler, d. 10. Juni 34

Gasvorheizer Ka 3

Thermoschema

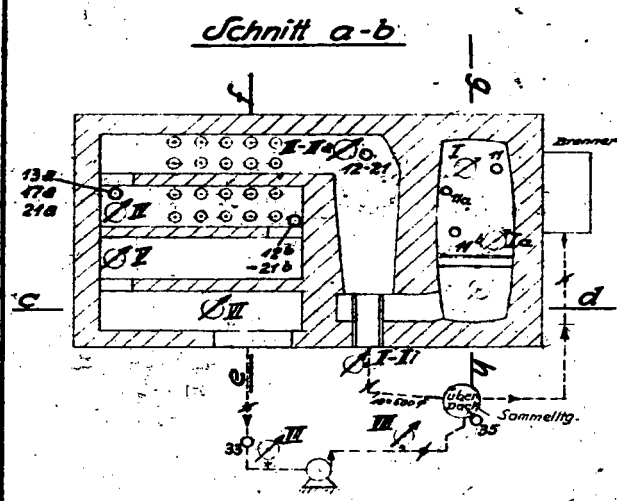
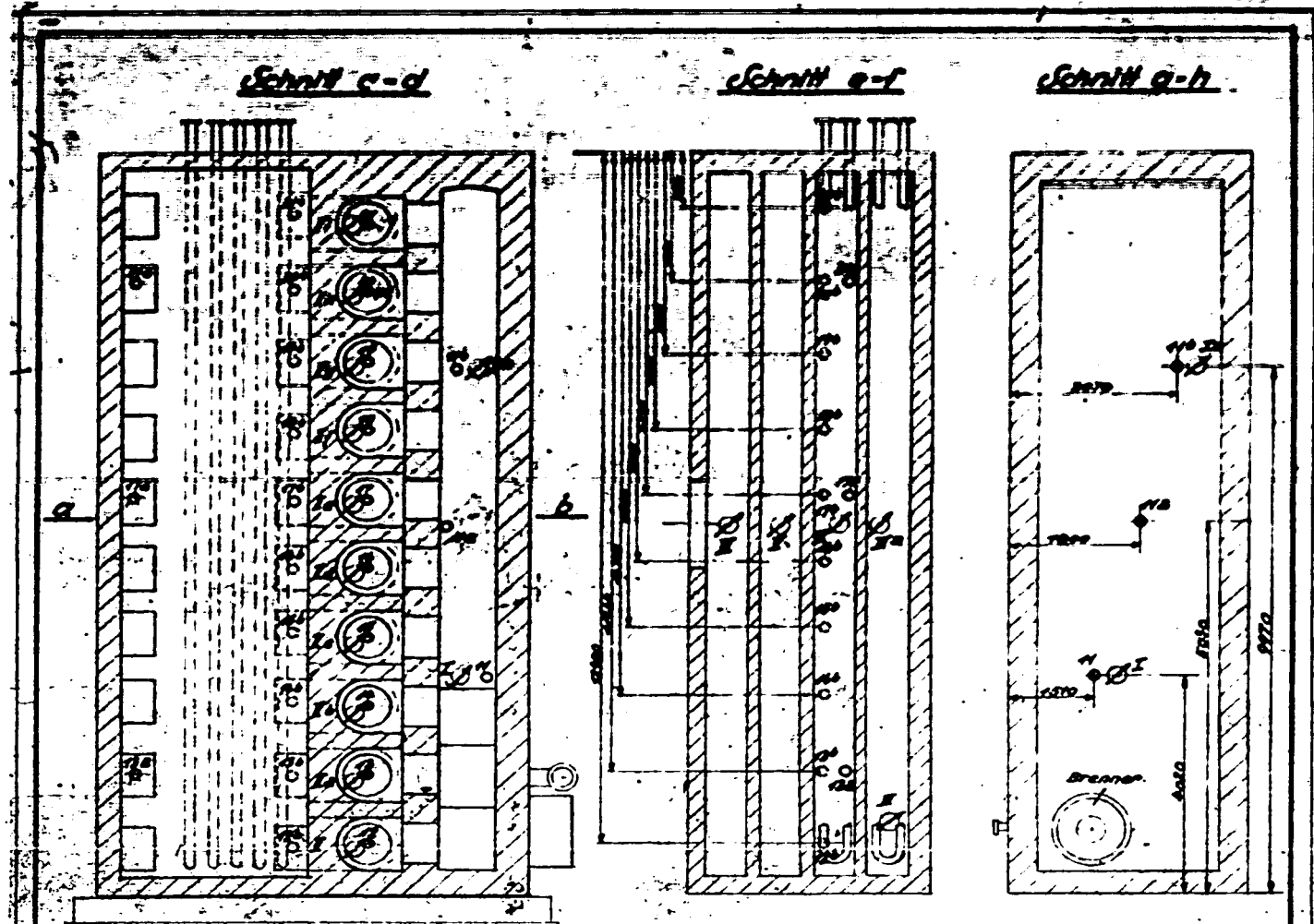
- Platin-Elemente
- Chromal-B-Thermoelemente
- Eisen-Konstantan-Elemente
- ⊙ Druckmessstellen



Ammoniakwerk
Merseburg G.m.b.H.

Betr.Kontr.Hy. 10024 b
den 27. Juni 1944. Sgr.
15. Oktober 1944

4 3 Juni 1944



- Bemerkungen.
- Platin-Element
 - Chromni-B-Thermom. Elem.
 - Eisen-Konstantan Elem.
 - ⊗ Druckmessstellen

Gasvorheizter Ka. 13

Thermoskizze.

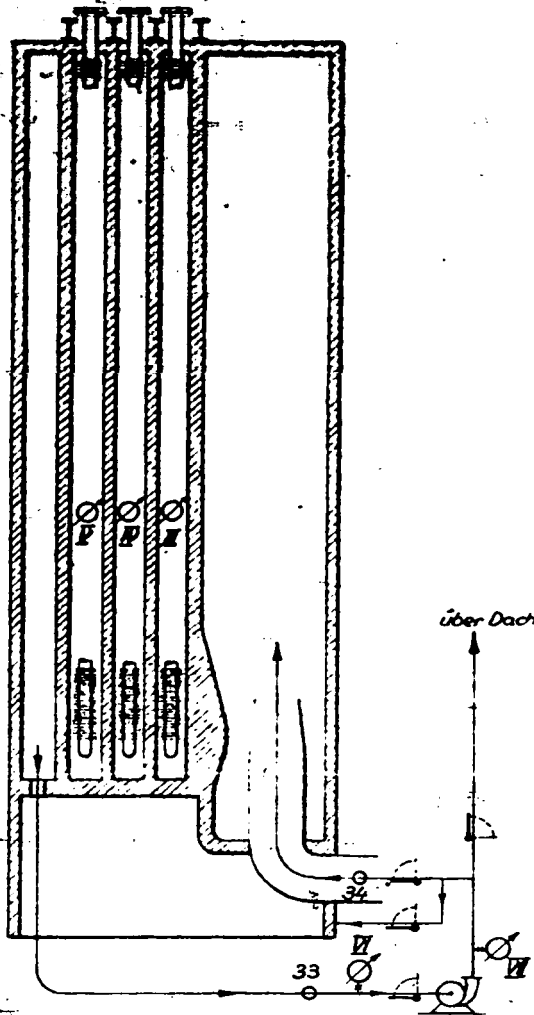
Nr. 1728a

d. 1. 6. 40 H. Betr. Kontr. Me 23. DA 10241 P.

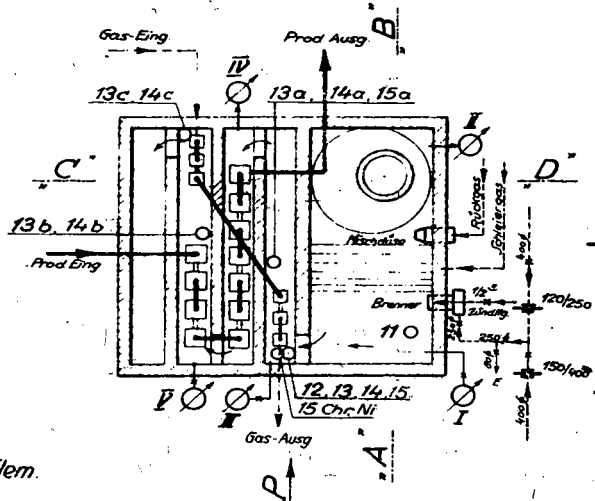
Schnitt A-B



Schnitt C-D



Ansicht -> P



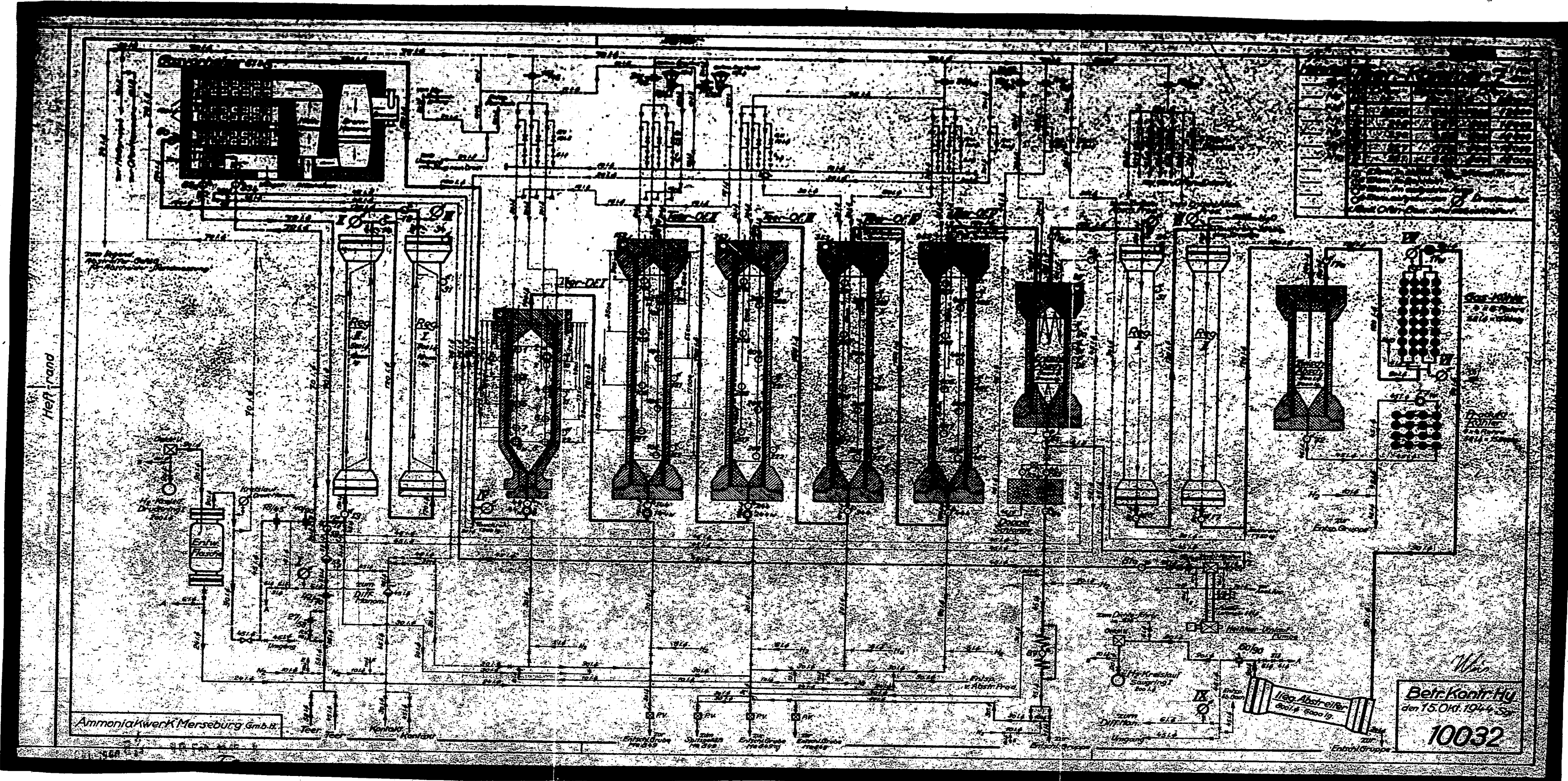
Gasvorheizer
Ka 18

- Thermoskizze -

Bemerkungen

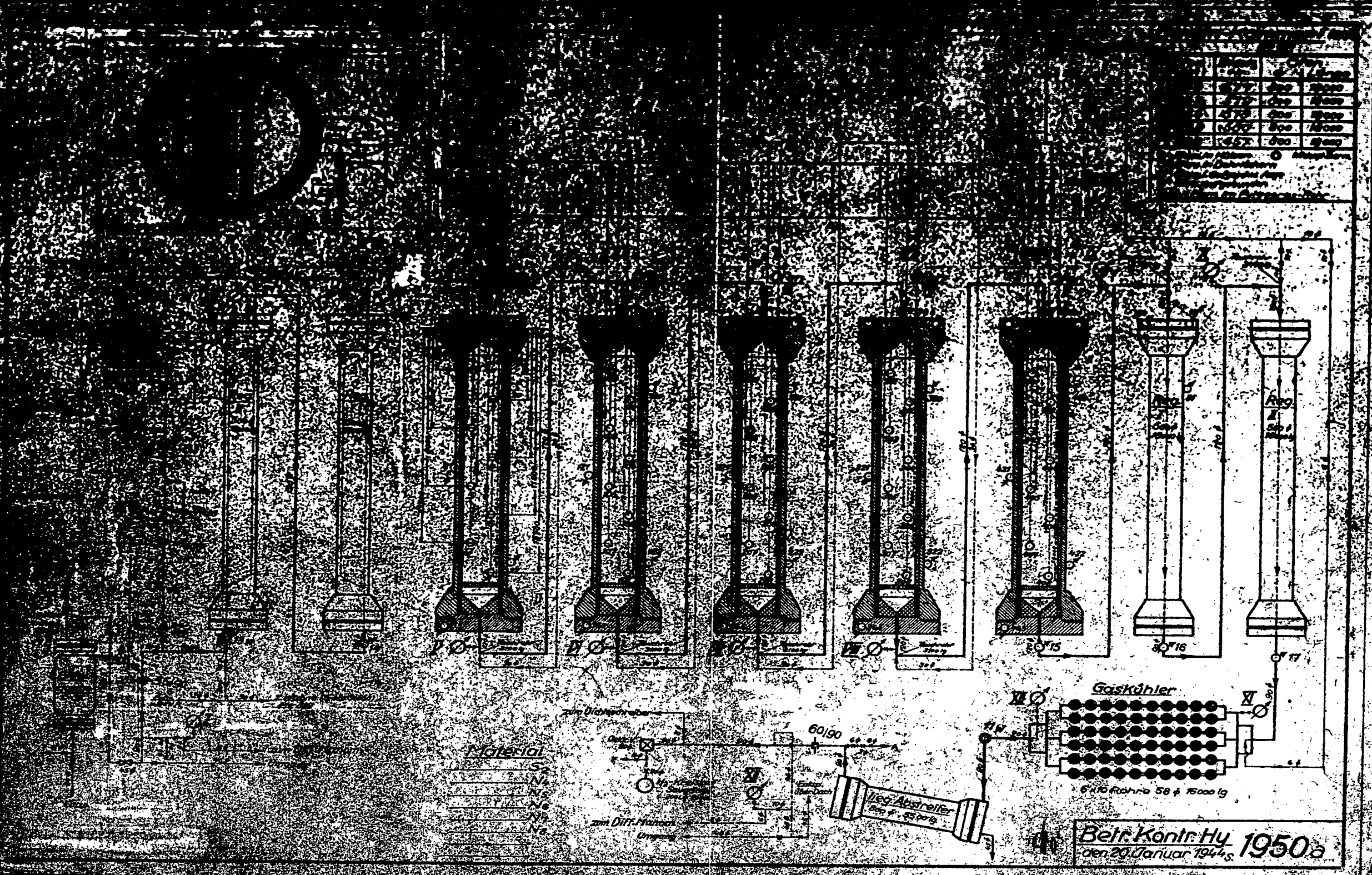
- Platin-Element
 - Chromni. B-Thermom. Elem.
 - Eisen-Konstantan Elem.
 - ⊙ Druckmeßstellen
- Jämtl. Eisen-Konstantan Elem. sind asbestisoliert,
Chromni. B-Thermom. Elem. Nr. 15 (im Gasrohr) im Pythagoras-Rohr

Betr. Kontr. Hy. 1864a
den 12. Januar 1943 S.



POOR
COPY

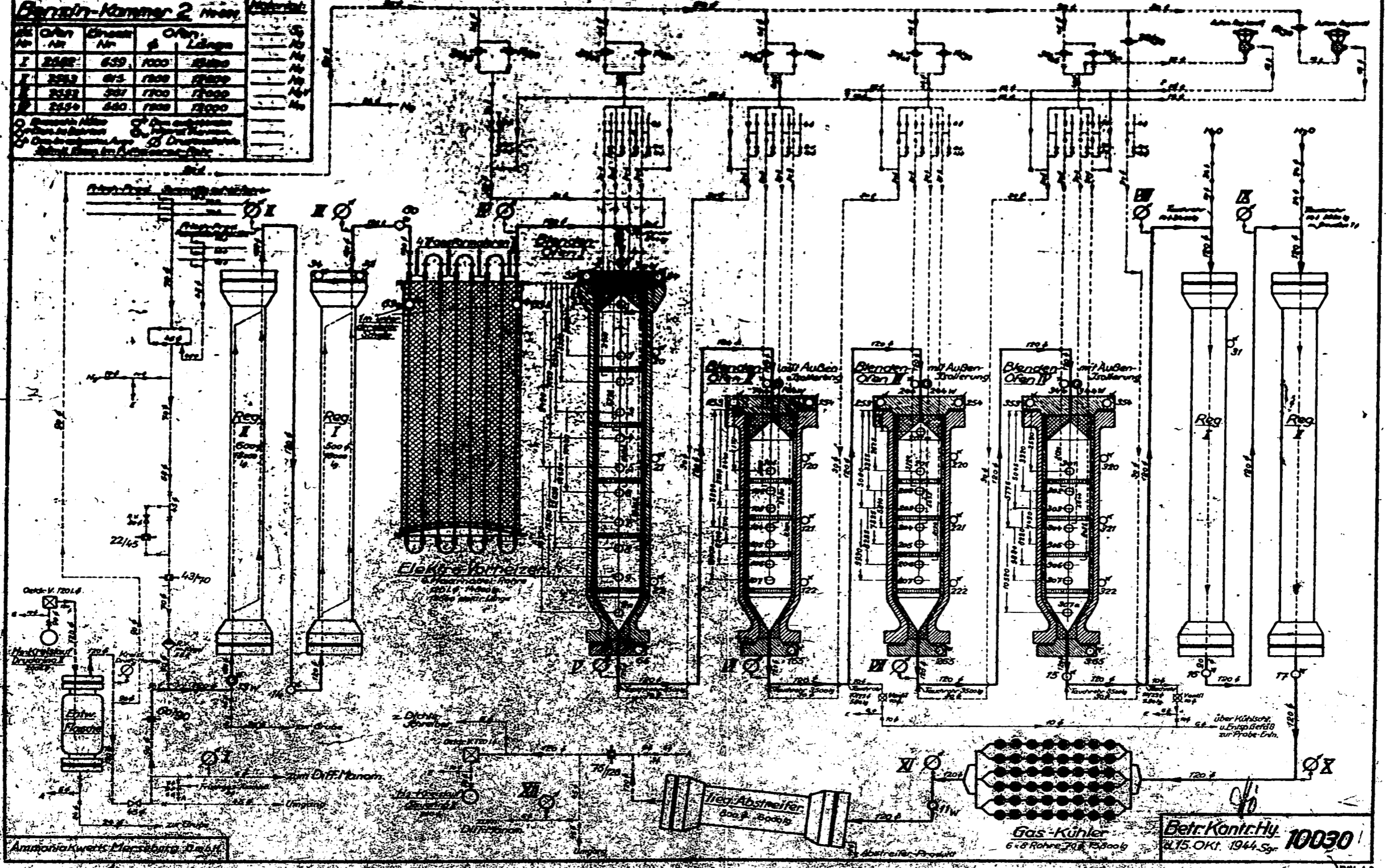
62



Brenn-Kammer 2 man

Ordn. Nr.	Ordn. Nr.	Ordn. Nr.	Ordn. Nr.
I	2552	659	1000
II	2553	675	1000
III	2554	387	1000
IV	2555	440	1000

○ Brennkammer
 □ Brennkammer
 △ Brennkammer
 ◇ Brennkammer
 ○ Brennkammer
 □ Brennkammer
 △ Brennkammer
 ◇ Brennkammer



POOR COPY

16.10.42 HI/Pu

Toluol-Gewinnung aus Benzinen.

In den natürlichen und synthetischen Benzinen ist stets, wenn sie Aromaten enthalten, auch Toluol vorhanden. Als lohnende Ausgangsstoffe für die Toluolgewinnung kommen besonders die hocharomatischen Benzine in Frage, also Aromatisierungsbenzine mit 40-50 % Aromaten, DHD-Benzine mit 50-65 %, dehydrierte Aromatisierungsbenzine mit 70-90 % Aromaten. Dabei macht das Toluol selbst meist ca. 30 - 40 % von den Aromaten-165° aus.

Nun ist es aber nicht möglich, das Toluol durch direkte Destillation genügend rein abzutrennen. Auch eine durch Fraktionierung besonders angereicherte enge Toluolfraktion enthält stets noch mehr oder weniger nicht aromatische Begleitstoffe, deren Siedepunkte so nahe bei dem des Toluols liegen, daß eine destillative Trennung ohne weiteres nicht möglich ist. Es ergibt sich also die Notwendigkeit, diese Nichtaromaten schon vor der Destillation zu entfernen. Hierzu sind folgende Wege möglich:

1) Lösungsmittlextraktion:

Durch Behandlung mit SO_2 bei -78° werden die gesamten Aromaten aus dem Benzin herausgelöst und durch weitere Behandlung des SO_2 -Extraktes mit flüssigem Propan ebenfalls bei -78° wird der Aromatenextrakt von den letzten Anteilen an Nichtaromaten gereinigt. Nach dem Verdampfen des SO_2 verbleibt ein Aromatengemisch, aus dem durch Feindestillation ein den Anforderungen als Sprengstofftoluol voll genügendes Produkt zu gewinnen ist.

2) Raffination durch Dehydrierung:

Dieses Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß bei der Dehydrierung jeweils die Endfraktion zu 100 % aus Aromaten besteht, d.h. also, daß die ursprünglich in dieser Fraktion vorhandenen Nichtaromaten teils durch Dehydrierung zu Aromaten, teils durch Spaltung in niedriger Siedende verschwunden sind.

Es ist somit festgelegt, daß der Endpunkt der zur Dehydrierung zu verwendenden Fraktion nur wenig über dem Siedepunkt des Toluols liegen darf, also etwa 115° - 120° . Dagegen hängt die Frage, ob eine sehr enge oder eine nach unten weitere Fraktion gewählt wird, von anderen rein wirtschaftlichen Gesichtspunkten ab. Aus dem Dehydrierungsprodukt läßt sich, da alle Begleitkörper des Toluols entfernt sind, durch Feindestillation ein außerordentlich sauberes Toluol gewinnen. (Ergebnis eines technischen Großversuches siehe Anlage).

Erwähnenswert ist noch, daß es bei diesem Verfahren möglich ist, annähernd soviel Aromaten neu zu bilden, daß nach Herausnahme des Toluols die ursprüngliche Aromatenkonzentration und Qualität erhalten bleibt.

3) SO₂-Extraktion und azeotropische Destillation (Leuna-Verfahren):

Aus einer Fraktion 100-120° des DHD-Abstreifers werden durch Behandlung mit SO₂ bei -50° soviel Nichtaromaten abgetrennt, daß die Aromatenkonzentration von 60 % auf ca. 85 % steigt. Durch die nachfolgende azeotropische Destillation mit Methanol (gleiche Teile auf Nichtaromaten bezogen) fällt eine bei 60-65° siedende Fraktion an, die neben dem Methanol die gesamten Nichtaromaten und gleiche Mengen Aromaten enthalten soll. Diese werden in die SO₂-Extraktion zurückgeführt. Der Rückstand von der azeotropischen Destillation soll nur aus Aromaten bestehen, aus denen durch Feindestillation etwas Toluol herausgeschnitten werden kann.

Zu der Extraktion ist zu bemerken, daß nach unseren Versuchen folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Eine DHD-Benzin-Fraktion 105-120° mit ca. 67% Aromaten

- a) mit SO₂ bei -50° behandelt: Extrakt 82% Aromaten (= 93% der Ges.-Arom.)
Raffinat 20% Aromaten (= 7% der Ges.-Aromaten)
- b) mit SO₂ bei -78° " : Extrakt 90% Aromaten (= 99% der Ges.-Arom.)
Raffinat 1% Aromaten (= 0,2% der Ges.-Arom.)
- c) mit SO₂ + Propan bei -78° behandelt: Extrakt 99,5% Aromaten (= 99% der Ges.-Arom.)
Raffinat 1% Aromaten (= 0,3% der Ges.-Arom.)

4) Azeotrope Destillation allein: Ob es möglich ist, durch azeotrope Destillation allein ohne vorherige Extraktion mit SO₂ zu reinem Toluol zu gelangen, wird z. Zt. versucht.

J. Kerschky

Halbtechnischer Versuch zur Toluol-Erzeugung
aus DHD-Abstreifer Pflits

DHD-Kammer 504 Lu mit 1 cbm Kontaktvolumen

Ausgangsmaterial: ca. 40 to DHD-Fraktion 70-120° von Pflits.

Fahrweise: 40 at Druck; Durchsatz 0,8; 20-25 Std.-Zyklen.

Arbeitsgang: DHD-Benzin bzw. Abstreifer

Destillation: Vor- und Nachlauf
Fraktion 70 - 120°

Dehydrierung: Gas und Verlust
Abstreifer

Feindestillation: Vorlauf und Rückstand
Reintoluol

Es werden erhalten anstelle von:

1 000 kg DHD-Fertigbenzin mit 50 Vol.% Aromaten OZ 81

812 kg toluolfreies DHD-Benzin mit 53 Vol.% Aromaten OZ 83

124 kg Reintoluol

64 kg Gas und Verlust

Von dem bei diesem Versuch erzeugten Toluol wurde eine 12 to-Probe für einen Nitrier-Versuch nach Krümmel gesandt. Über die Qualität liegen Untersuchungsergebnisse der Chemisch-Technischen Reichsanstalt Berlin, der Wifo und DAG Krümmel vor, aus denen hervorgeht, daß das gelieferte Toluol ein besonders reines Produkt ist.

Hirschler

Gutachten:

23147

über die eingesandte Toluolprobe (aus 12 to-Versuch).

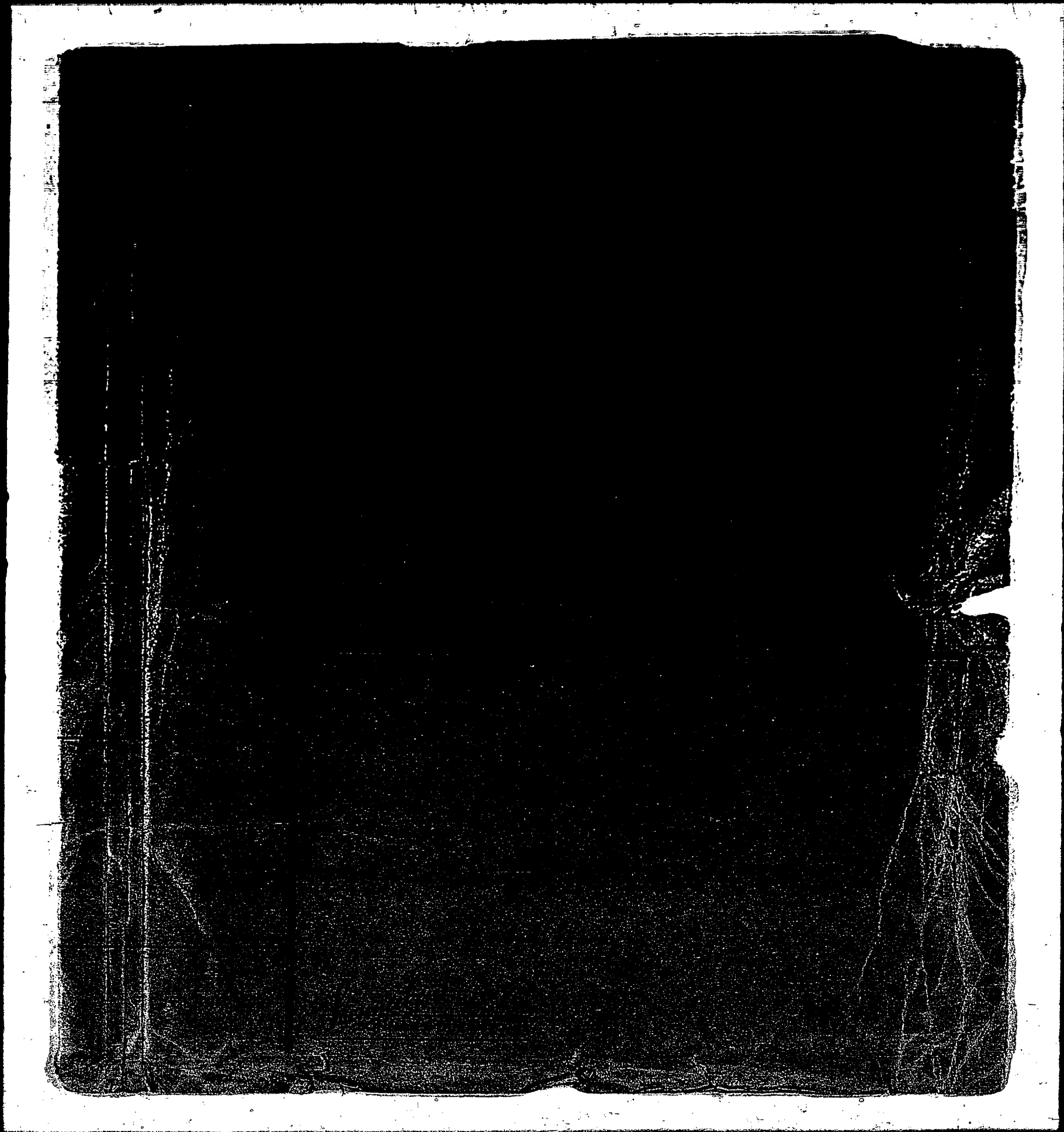
	I.G.	Chem. Techn. Reichsanstalt	Wifo	Krümmler	I.G. Norm	Geforderte Werte d. Chem. Techn. Reichsanstalt
Aussehen	wasserhell	Klar, farblos	wasserhell			Klar, farblos
spez. Gew. 20°	0,8662	—	—	0,865	0,864	
spez. Gew. 15°	—	0,875 (reinstes Toluol 0,874	0,8717	—	0,869 0,871	
Reaktion gegen Lakmus	—	neutral	—	neutral	—	neutral
Destillation erster Tropfen bei	109,92	110,15°	110,27°	109,9°		—
Differenz bis 90%	0,20°	0,38°	0,17°		max. 0,8°	max. 0,6°
" 95%	0,20°	0,39°	0,20°	0,4		" 0,8°
Reaktion gegen H ₂ SO ₄	unter 0,1	schwächer als Vergleich	besser als 0,3		0,1 ‰	höchstens ein Vergleich
Bromverbrauch von 100 com Toluol	0,05	0,198	0,064	0,13	max. 0,2	max. 0,4
<u>Gesamturteil:</u>	sehr reine Ware	gleiches Verhalten wie reines Toluol	entspricht den Vorschriften höher als bei sonstigen Reintoluolen	besser als die in letzter Zeit vom Benzolverband gelieferte Zechentoluole		

K. K. K.

25148

No. 64 - Transferred to oil - Shale File.

64



65

Alte
Dr. Giese

23150

FRIEDRICH UHDE K.O.
Leuna (Kr. Merseburg)
Postfach 55/57

AT 244

Erfahrungsaustausch
14. und 15. März 1944
in Leuna.

Referatensammlung.

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 89 StGB in der Fassung des Gesetzes vom 24. 4. 1934.
2. Befugte nur verpacken, bei Postbeförderung als "Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter strengem Verschluss.

Sämtliche Blätter des beiliegenden Erfahrungsaustausches gelten auch einzeln als Staatsgeheimnis. Jedes unbefugte Öffnen des Geheimverschlusses und jedes Auseinandernehmen der Berichtesammlung gilt als Verstoß gegen die Geheimhaltungsverordnung. Falls aus dringenden Gründen einzelne Berichte entnommen werden müssen, muss jedes herausgenommene einzelne Blatt als "Staatsgeheimnis" gekennzeichnet und der Rest der Sammlung wieder ordnungsgemäß geschützt werden.

001

23151

**Erfahrungsaustausch
über die AT - und T 52 - Verfahren**

nach dem Stand vom März 1944

Die Tagung fand in Leuna auf Einladung der Organischen Abteilung der Firma Ammoniakwerk Merseburg statt. Beteiligt waren sämtliche Bauherren der AT-Anlagen:

- 1) Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H., Leuna Werke.
- 2) Hydrierwerk Scholven A.-G., Gelsenkirchen-Buer.
- 3) Hydrierwerke Pölitz A.-G., Stettin-Pölitz.
- 4) Union Rheinische Braunkohle - Kraftstoff A.-G. Wesseling.
- 5) Sudetenländische Treibstoffwerke Brüx, Maltheuern-Werk.
- 6) Braunkohle Benzin A.-G., Böhlen
- 7) Oberschlesische Hydrierwerke, Blechhammer.
- 8) Friedrich Uhde K.-G., Leuna, als Planungsbüro

Die Berichte dieser Sammlung entsprechen den Referaten, die auf der Tagung gehalten wurden.

Leuna, den 15. April 1944.

Friedrich Uhde K.-G.

002

65

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I)	Überblick über die seitherigen Besprechungen des Erfahrungsaustausches T 52-Verfahren. Verfasser: Dipl.-Ing. Palzer, Obering.	4-24
II)	Referate der Tagung vom 14./15. März 1944	
Referat-Nr.	Thema	Verfasser
1)	AT- und T 52-Verfahren	Dr. Fischer, Leuna 26-34
2)	Dehydrierung und Kontakt-trocknung	Dr. Herbert- Leuna 35-61
3)	Technische Durchführung der Kontakt-trocknung	D.I. Keinke- Leuna 62-68 Obering.
4)	Materialfragen der Dehydrierung	Dr. Hüttner- Pölitz 69-75
5)	Säureschutzfragen	Dr. Henning- Leuna 76-78
6)	Alkylierung und Destil-lation	Dr. Strätz - Leuna 79-93
7)	Messtechnik der AT-Anlage	Dr. Grenacher-Leuna 94-97
8)	Isomerisation	Dr. Strätz - Leuna 98-104
9)	Betriebszahlen der AT-Anlage	Dr. Strätz- Leuna 105-113
10)	Schlosserbedarf des AT-Betriebes	D.I. Weidmann-Leuna 114-117
11)	Ofenhausautomatik der Dehydrierung	D.I. Fuchs - Leuna 118-120
12)	Erfahrungen des Betriebs-ingenieurs im AT-Betrieb	D.I. Weidmann-Leuna 121-125
13)	Schwefelsäureaufarbeitung	Dr. Menshick-Leuna 126-137
14)	Betriebserfahrungen des Ingenieurs im H ₂ SO ₄ -Betrieb	D.I. Ihlenburg-Leuna 138-152
15)	Säureschutz für Betriebs-belegschaft	Dr. Milz - Leuna 153-163
16)	Betriebsanalysen	Dr. Herbert-Leuna 164-175
17)	Splitterschutzfragen	D.I. Fabian-Scholven 176-187
18)	Stand des AT-Programmes	D.I. Palzer-Leuna 188-203
III)	Schlusswort und Vorschläge für die Abwicklung des weiteren Erfahrungsaustausches.	204

~~AT 204/211.~~
Dr. K3/Pz.

I. Überblick über die bisherigen Besprechungen
des Erfahrungsaustausches T 52.

Verfasser : Dipl.-Ing. Falser, Oberingenieur.

Als Einleitung zur Berichtsammlung des AT-Erfahrungsaustausches vom 14./15. März 1944 soll für die Werke, die bisher an den Besprechungen über das T 52-Verfahren nicht teilgenommen haben, eine kurze Übersicht über die früheren Besprechungen gegeben werden. Diese zusammenfassende Übersicht bezieht sich selbstverständlich nur auf die Anlageteile des T 52-Verfahrens, die auch in den AT-Anlagen vorgesehen sind und zwar wie folgt:

- A) Spaltanlage
- B) Gaskondensation
- C) Destillationsanlagen.

Auf die übrigen Teile des T 52-Verfahrens, wie Polymerisation und Hydrierung soll hier nicht eingegangen werden. Auch mit der Frage der Destillation werde ich mich hier nur kurz befassen, da die Destillation im T 52-Verfahren wesentlich andere Aufgaben hatte als beim AT-Verfahren. Diese Übersicht erhebt auch keinen Anspruch darauf, dass sie die Entwicklung auf dem T 52-Gebiet streng nach Daten festlegt, sondern sie soll lediglich die Probleme zusammenfassen, die bei den verschiedenen Besprechungen behandelt worden sind.

- I. Umfang und Abwicklung des T 52-Programmes.
- II. Produktion, Ausbeute und Umsätze nach den Betriebserfahrungen des T 52-Verfahrens.
- III. Einfluss der Betriebserfahrungen auf die Konstruktionselemente und Fahrweise der T 52-Anlage.

I. Umfang und Abwicklung des T 52-Programmes.

Eine wesentliche Voraussetzung für das T 52-Verfahren bei Durchführung mit deutschen Rohstoffen war die Dehydrierung von Isobutan. Die im Jahre 1936 in Leuna begonnenen technischen Versuche waren im Jahre 1939 soweit abgeschlossen, dass Planung und Entwurf für eine in Leuna zu erstellende Grossanlage in Angriff genommen wurden. Mit dem Beginn des Krieges im September 1939 wurde die Beschaffung von Hochleistungs-Treibstoffen besonders dringend. Die Konstruktionsarbeiten wurden beschleunigt durchgeführt, so dass im Frühjahr 1940 der grösste Teil der Bestellungen vergeben werden konnte. Die T 52-Anlage Leuna ging etwa ein Jahr später, im April / Mai 1941 in Betrieb. Mittlerweile war auch mit den Planungsarbeiten für die T 52-Anlage Scholven begonnen worden, so dass diese kurzfristig hinterher im Juni / Juli 1941 in Betrieb genommen werden konnte. Die T 52-Anlage Stettin konnte im Dezember 1941 mit der Herstellung von Iso-Oktan beginnen. Die Anlagen wurden im wesentlichen nach der Planung der T-52 Anlage Leuna aufgebaut; die Anlagen Scholven und Stettin wiesen nur geringfügige Abweichungen auf. Die Anlagen waren für folgende Produktionsleistungen ausgelegt:

T 52-Anlage Leuna	19 000 jato
T 52-Anlage Scholven	22 000 jato
T 52-Anlage Stettin	12 000 jato.

Folgende Abweichungen der Anlagen untereinander sind zu erwähnen:

- 1.) Die Spaltrohre der Dehydrieröfen wurden in Leuna aus Sioromal 8 hergestellt, während entsprechend den damaligen chemischen Versuchsunterlagen die Anlagen Scholven und Stettin mit Rohren aus FF 30 Supra (entsprechend etwa Sioromal 12) ausgerüstet wurden.
- 2.) Das Pendelbecherwerk für den Kontaktumlauf in Leuna war halbautomatisch ausgebildet, während die Pendelbecherwerke in Scholven und Stettin vollautomatisch ausgerüstet wurden.
- 3.) Die Butan- Verdampfung in Leuna wurde lediglich mit Dampfheizung betrieben, während in Scholven und Stettin Spezial-Verdampfer mit teilweiser Regeneration der Spaltgaswärme eingebaut wurden.

AT 244/ Erl. Überblick T 52
Dr. K8/ Ps.

- 4.) Bei den Ölischen sind Unterschiede hinsichtlich der Fahrweise des Ölkreislaufes vorhanden. Bei der Leuna-Ölwäsche wurde eine isotherme Fahrweise in der Waschkolonne gewählt, während bei den Bamag-Ölwäschern in Scholven und Stettin eine aussenliegende Vor- und Zwischenkühlung des Waschlöses ausgeführt wurde.
- 5.) Bauweise:
Das Ofenhaus in Leuna wurde in Eisenbeton errichtet, während die Ofenhäuser in Scholven und Stettin in Eisen-Konstruktion erstellt wurden.
- 6.) Wegen der Vorschriften über luftdichtmässigen Bau wurden für die Anlagen Scholven und Stettin wesentlich grössere Grundflächen bereitgestellt als bei der T 52-Anlage Leuna.

Wenn man von diesen Unterschieden absieht, kann für die weiteren Betrachtungen unterstellt werden, dass die einzelnen T 52-Anlagen unter fast gleichen Bedingungen in Betrieb genommen wurden. Dieser Umstand erklärt auch, dass in der Anlauf-Periode betriebliche Schwierigkeiten fast immer an den gleichen Stellen der einzelnen Anlagen auftraten.

II. Produktion, Ausbeute und Umsätze nach den Betriebserfahrungen des T 52-Verfahrens.

Die in den einzelnen Anlagen erzielten Produktionen und Ausbeuten werden am besten charakterisiert durch die Tabellen, die anlässlich der einzelnen Erfahrungsaustausch-Besprechungen aufgestellt wurden.

a) Besprechung am 4.9.1942

Anlage	Soll-Leistung in toto	Produktion in toto	chem. Ausbeute	Gesamt- ausbeute
Leuna	1600	1800	80	70
Scholven	1900	1400	80	61
Stettin	1000	900	75	50

b) Besprechung vom 15.12.1942

Leuna	1600	2300	80	73
Scholven	1900	1700	80	63
Stettin	1000	1000	80	62-64

c) Besprechung am 19. und 20.8.1943

Anlage	Soll-Leistung in moto	Produktion in moto	chem. Ausbeute	Gesamt - ausbeute
Leuna	war bereits auf AT-Verfahren umgestellt			
Scholven	1900	2110	80	64
Stettin	1000	1750	80	69

Den Planungen der T 52-Anlagen war ein Umsatz des Iso-Butans zu Iso-Butylen von 20% zugrunde gelegt. Erreicht wurde anfänglich nur ein Umsatz von 17 - 18%. Diese geringen Umsätze waren in der Hauptsache begründet durch unzureichende Rauchgas-Verteilung und Kontakt-Butmischung in den Dehydrieröfen. Nachdem diese Schwierigkeiten teilweise behoben waren, wurden Umsätze von 18 - 20% bei einer Dehydrierausbeute von 75 - 80% erzielt, was einem Olefingehalt des Spaltgases von ca. 15 - 18 % entspricht. Bei niedriger Ausbeute von 70 - 75 % konnten jedoch 22 % Umsatz erzielt werden.

III. Einfluss der Betriebserfahrungen auf die Konstruktionselemente und Fahrweise der T 52-Anlage.

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Erfahrungsaustausch-Besprechungen behandelt werden. In Anbetracht des Umfanges der Anlagen und der zahlreichen Einzelteile ist folgende Gliederung für die weiteren Ausführungen vorgesehen:

A) Spaltanlage:

- a) Butan-Lagerung
- b) Butan-Verdampfung
- c) Systeme der Wärme-Regeneration und Luftvorwärmung
- d) Spaltofen
- e) Gaskühlung und Gasreinigung
- f) Kontaktregeneration.

B) Gaskondensation :

- a) Kompression
- b) Kondensation
- c) Ölwäsche

C) Destillationsanlagen

A) Spaltanlage:

a) Butan-Lagerung.

Bei den T 52-Anlagen sind die Eingangs- und Zwischenprodukte und teilweise auch die Fertigprodukte in unterirdischen Tanklagern in der Nähe der Verarbeitungsstelle gelagert. Das Prinzip der unterirdischen Lagerung ist für das T 52-Lager in Pölitze nur beschränkt eingehalten, da die Behälter dort oberirdisch aufgestellt und in allseitig geschlossenen Betonbunkern untergebracht sind. Für die Lagerung selbst wurden Behälter von 60 und 100 m³ Inhalt gewählt, die einen Durchmesser von 3 m haben und für einen Betriebsdruck von 10 atü ausgelegt sind.

Um die Produkte aus diesen Behältern in die einzelnen Anlageteile zu fördern, wurden in der Nähe des Tanklagers kleine Butan-Verdampfer aufgestellt, um mit dampfförmigem Butan auf die Oberfläche der Flüssigkeit zu drücken. Dieses System der aussenliegenden Hilfsverdampfer wurde auch bei Planung des AT-Programmes angewandt. In Pölitze und Leuna wurden Versuche mit eingebauten Hilfsverdampfern gemacht, die sich im Betrieb gut bewährt haben. Die Versuchsergebnisse lagen jedoch erst so spät vor, dass für das AT-Programm die Teile nicht mehr umbestellt werden konnten. Die aussenliegenden Hilfsverdampfer haben ausserdem die Vorteile, dass Dampfanschlüsse an den Lagerbehältern nicht notwendig sind, und mehrere Behälter mit einem Hilfsverdampfer betrieben werden können.

In der AT-Anlage Leuna werden neuerdings die Flüssigkeiten aus den unterirdischen Lagerbehältern teilweise durch die inertesten Restgase der Kühlbutan-Verflüssigung herausgedrückt. Zum Anfahren sind die Butanverdampfer auch dann noch notwendig. Im Dauerbetrieb wird aber durch diese Massnahme erheblich an Heizdampf gespart.

b) Butan- Verdampfung.

Das in die Dehydrierung eingehende Butan muss für den Dehydrierprozess dampfförmig zur Verfügung stehen. Bei der Leuna-Anlage wurde eine Verdampfertype gewählt, bei der das ankommende Frischbutan mittels Niederdruckdampfes indirekt verdampft wird. Bei der Planung der Anlagen Scholven und Stettin wurde dem Umstand Rechnung getragen, dass das aus der Spaltanlage kommende Spaltgas nach Verlassen der Wärmeaustauscher noch eine Temperatur von ca. 150 - 200° C hat. Der entsprechende

Wärmeinhalt muss bei Fehlen weiterer Regeneration durch Kühlwasser abgeführt werden. Es wurde daher für die Anlagen in Scholven und Stettin, und später auch für die AT-Anlagen Wesseling, Brück, Böhlen und Schlesien eine Verdampfer-Bauart gewählt, bei der der Wärmeinhalt der Spaltgase bis auf ca. 100° herunter ausgenutzt wird. Dadurch ist es möglich, die Verdampfung des Eingangsbutans mit einem Minimum an Dampfaufwand zu betreiben. Leuna hatte aus Furcht vor Verstaubung die Verdampfung mit Niederdruckdampf gewählt. Beide Ausführungsarten der Butan-Verdampfer haben im Betrieb zu Beanstandungen keinen Anlass gegeben.

c) Systeme der Wärme-Regeneration und Luftvorwärmung:

Für die Dehydrierung des Butans ist in der Spaltanlage eine Produkt-Temperatur von 600° C bei Iso-Butan und 500-550° C bei Normal-Butan erforderlich. Bei der Planung der Anlage herrschte von Anfang an das Bestreben, diese hohen Temperaturen im Dauerbetrieb weitgehendst durch Wärme-Regeneration aus den ausgehenden Produkten zu erzielen. Nur die letzte Temperaturspanne sollte mittels eines Spitzenvorwärmers und der indirekten Beheizung im Ofen erzeugt werden. Bei den T 52-Anlagen wurden daher folgende Systeme der Wärme-Regeneration und Luftvorwärmung aufgestellt:

- 1.) 2 stehende Rohrbündel-Wärmeaustauscher aus Eisen
- 2.) 1 stehender Rohrbündel-Wärmeaustauscher aus Sicromal 8, um die Wirkung des Eisens als Krack-Katalysator auf heisses Butan zu vermeiden.
- 3.) 1 Rohrschlange-Wärmeaustauscher aus Sicromal 12
- 4.) 1 Spitzenvorwärmer aus Sicromal 12, als Mehrfach-Rohrschlange ausgebildet.
- 5.) 1 Luftvorwärmer zur Anwärmung der Verbrennungsluft für den Dehydrierofen.

Diese Wärmeaustauscher sind für jede Ofengruppe einmal erforderlich. Die Wärmeaustauscher nach Pos. 1, 2 und 3 übertragen den Wärmeinhalt der Spaltgase an die Eingangsgase. Der Spitzenvorwärmer und der Luftvorwärmer werden durch die aus dem Dehydrierofen kommenden heißen Rauchgase beheizt.

Bei den Wärme-Austauschern Pos. 1 und 2 sind während des Betriebes der T 52-Anlage keine besonderen Schwierigkeiten aufgetreten. Beim Schlangen-Wärmeaustauscher und beim Spitzen - Vorwärmer ergaben sich Schwierigkeiten wegen der Anhängung der Rohrschlangen. Beim Spitzenvorwärmer wurde die starre Anhängung, die anfangs aus Sicromal 12 hergestellt war, aus Sicromal 3 hergestellt und beweglich angeordnet; damit waren die Schwierigkeiten behoben.

Beim Schlangen-Wärmeaustauscher wollte man diese Umstellung auf ein Material mit niedrigerem Chromgehalt wegen der Krackgefahr bei geringerem Chromgehalt des Eisens nicht sofort wagen. Bei eingehenden Versuchen stellte sich jedoch heraus, dass gegen die Verwendung von Sicromal 8 keine betrieblichen Bedenken bestehen. Im Verlaufe des weiteren Betriebes stellte sich ausserdem heraus, dass die Verwendung von Sicromal 12 bei Temperaturen von ungefähr 500 °C besonders ungünstig ist, da in diesem Temperaturbereich Gefügeänderungen auftreten, die das Material sehr schnell und stark altern lassen und versprüden. Bei der beginnenden Neuplannung der AT-Anlagen wurde ausserdem festgestellt, dass infolge des Chrom-Lage auf die Spitzen-Vorwärmer ganz verzichtet werden musste. Ebenso ergab sich, dass ein Rohrbündel-Wärmeaustauscher weniger Sicromalbedarf hat als ein Rohrschlangen-Wärmeaustauscher. Aus diesem Grunde wurde die Wärme-Regeneration des ein- und ausgehenden Produktes bei den AT -Anlagen wie folgt durchgeführt:

1. 2 hinter einander geschaltete Rohrbündel-Wärme-austauscher, wie bei T 52,
2. 1 Rohrbündel-Wärmeaustauscher halb aus Sicromal 3 und halb aus Eisen.
3. 1 Rohrbündel -Wärmeaustauscher ganz aus Sicromal 8.

Der Spitzenvorwärmer kommt in Wegfall; der restliche Wärmebedarf wird ausschliesslich durch Beheizung des Dehydrierofens gedeckt.

4. Der Luftvorwärmer wurde auf Grund der Betriebs-erfahrungen wesentlich umgebildet.

Der ursprünglich gewählte Rohrbündel- Luftvorwärmer war so reichlich bemessen, dass das austretende Rauchgas zu kalt wurde. Die Temperaturen der Rohrwand lagen im kalten Teil weit unter dem Taupunkt des Rauchgases. Die hierdurch gebildeten Sulfate setzten die Rohrbündel des Luftvorwärmers zu und korrodierten die Eisenteile.

Die ursprünglich dreistufigen Luftvorwärmer wurden durch Fortlassung der letzten Stufe gekürzt; ausserdem wurde ein Dampf-Luftvorwärmer vorgeschaltet. Durch diese beiden Massnahmen wird bei den neuen Luftvorwärmern die Rohrwand-Temperatur an keiner Stelle unter 200° C sinken, so dass keine Abscheidung von saurem Eisensulfat eintritt.

d) Spaltöfen

1. Allgemein:

Die Form der Spaltöfen ist bei allen Anlagen gleich. Bei der Montage der Rohrbündel zeigte sich, dass die oberen Deckel zu schwach waren. Eine entsprechende Verstärkung wurde vorgesehen.

Das Material für die Ausmauerung in den Öfen hat sich bewährt und ist bei allen Anlagen das gleiche geblieben.

Im Laufe der Zeit stellte sich heraus, dass die Gasverteilung von der mittleren Düse zu den einzelnen Rohrbündeln geändert werden musste. Nach einer rechnerischen Erfassung der Verhältnisse und nach anschliessenden Versuchsreihen wurde eine neue Art der Gasverteilung gewählt. Näheres hierüber siehe Referat Nr. 2 (Dr. Herbert: Dehydrierung).

2. Obere Ringleitung mit Hosenrohren.

Die Ausführung der oberen Ringleitung und der anschliessenden Hosenrohre ist unverändert geblieben. In der T 52-Anlage Pölitz wurden die ausgemauerten oberen Ringleitungen und die Sicromal-Hosenrohre durch einfache Stahlrohre ersetzt. Diese Abänderungen wurden jedoch nur bei der Iso-Butan-Dehydrierung untersucht und haben sich dabei gut bewährt. Ob man auch bei der Normal-Butan-Dehydrierung an diesen Stellen Stahlrohre verwenden kann, muss durch spätere Untersuchungen bewiesen werden. Hierzu siehe Referat Nr. 4 (Dr. Hüttner: Materialfragen der Dehydrierung).

3. Ofenrohrbündel.

Das Material für die Ofenrohrbündel wurde im Laufe der Entwicklung der T 52 und AT 244-Anlagen geändert. Bei der Planung der T 52-Anlage stand man auf dem Standpunkt, dass man Rohre aus schwachlegierten Stählen wegen der auftretenden Krackgefahr nur bedingt verwenden kann. Aus diesem Grunde wurden bei den Ofenrohrbündeln der T 52-Anlagen Scholven und Stettin Rohre aus 30 %igem Chromstahl verwendet. Die Rohrböden der Rohrbündel wurden aus Stahl hergestellt und erhielten eine Plattierung aus hochchromhaltigem Stahl. Für die T 52-Anlage Leuna jedoch wurden

die Rohre der Rohrbündel aus Sicromal 8 hergestellt, obwohl auf Grund der Versuche die chemische Bewährung noch nicht einwandfrei bewiesen war. Die Rohre aus FF-30 Supra bewährten sich mechanisch bei der Anlage Scholven zu Anfang nicht, während ähnliche Schwierigkeiten in Pölitz erst nach einer gewissen Alterungszeit eintraten. In Leuna wurde im Grossbetrieb festgestellt, dass die Rohre aus Sicromal 8 sowohl chemisch als auch mechanisch allen Betriebsanforderungen gerecht wurden. Ebenso haben bei der T 52-Anlage Leuna die Rohre aus FF-30 Supra die Bewährungsprobe bei umsichtiger Betriebsweise bestanden.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden bei der Planung des AT-Programmes die Rohrbündel für die Spaltanlage ganz aus Sicromal 8 vorgesehen.

Um Brückenbildung beim Kontakt-Transport zu vermeiden, wurden gleichzeitig die Nennweiten der Rohre von 50 mm auf 70 mm vergrössert. Dadurch wird auch bei der Normal-Butan-Dehydrierung die gleiche Gasbelastung wie bei der Isobutan-Dehydrierung erreicht.

Zu erwähnen ist noch, dass plattierte Teile der Rohrbündel sich bei der Berührung mit Butan nicht bewährt haben, da schon bei kleinsten Poren hinter der Plattierung Kohlenstoffablagerungen eintraten, die die Plattierung vom Grundmaterial absprenge.

Abwesenheit von Eisen und Rost ist zwecks Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen im Kontakt und daraus folgenden Verstopfungen der Rohre unbedingt erforderlich. Daher hat es sich auch als notwendig erwiesen, die Rohre der Bündel und den gesamten Kontaktweg vor dem Anfahren gut zu entrostern.

4. Schlitzrohre und Trennkammern.

Die in den T 52-Anlagen eingebauten Schlitzrohre haben sich nicht bewährt. Über die einschlägigen Versuche und Verbesserungen von Pölitz und Leuna geben die Referate Nr. 2 und Nr. 4 Auskunft. Künftig werden nur noch die neu entwickelten Trennkammern Verwendung finden.

AT 244/Err.
Dr.Kb/Pz.

Überblick T 52.

5. Wasserkammern.

Zum Kühlen des Kontaktes vor dem Eintritt in die Austragvorrichtungen sind Wasserkammern vorgesehen, die sich bis heute grundsätzlich bewährt haben. Beim Ausbau der Wasserkammern hat sich sehr oft gezeigt, dass durch die gerade zylindrische Form des Aussemantels ein Festsitzen der Wasserkammern auftrat. Durch eine leicht konische Ausbildung des Aussemantels wurden diese Schwierigkeiten behoben.

6.) Austragvorrichtung.

Ich verweise auf meine Ausführungen über Ofenrohrbündel unter III Ad/3. Die in den Ofenrohrbündeln früher aufgetretenen Schwierigkeiten des Hängenbleibens des Kontaktes wurden zunächst irrtümlich der Austragvorrichtung zugeschrieben. Nach Untersuchung der genannten Schwierigkeiten hielten wir es für erforderlich, an der Austragvorrichtung eine Öffnung zum Durchstossen der Rohre von unten anzubringen. Nach den neueren Erfahrungen ist nicht damit zu rechnen, dass diese Öffnung je benötigt wird. Als störend hat sich bei den Austragvorrichtungen lediglich herausgestellt, dass die einzelnen Kammern nicht ausbaubar waren. Dieser Nachteil ist mittlerweile behoben worden, so dass bei Störungen an einzelnen Kammern nicht mehr die ganze Austragvorrichtung abmontiert werden muss.

Zur Kontrolle der gleichmässigen Kontaktbewegung in den einzelnen Rohren wurden unterhalb der Kontaktabwurfstelle der Schleusen Stimmgabeln eingebaut, die von aussen "abgehört" werden können. Diese kleine Vorrichtung hat sich insbesondere während der Anfahrperiode der einzelnen Ofen sehr gut bewährt.

An sonstigen Teilen der Austragvorrichtung haben sich Betriebsstörungen nicht gezeigt.

7. Rauchgasweg und Rauchgasverteilung:

Acht Stück der unter III Ad/3^x beschriebenen Rohrbündel sind in einem Spaltofen kreisförmig zum Brenner angeordnet. Die Rohrbündel hängen in gemauerten Kammern, die oben und unten durch Rauchgaskanäle mit der Mischkammer im Innern des Ofens verbunden sind. Diese Mischkammer ist als Spezialdüse ausgebildet, um das im Kreislauf gefahrene Wälzgas mit den frischen Verbrennungsgasen in geeigneter Weise zu vermischen. Das Heizgas und die Verbrennungsluft werden durch Gebläse mit einem Druck von 2500 mm WS in die Brennkammer gedrückt. Die Verbrennungsluft wird im Rohrbündel-Luftvorwärmer durch aus dem Spaltofen abziehende Gase vorgewärmt. Das Heizgas wird bei einer Temperatur von ca. 1400 bis 1500° C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden

x) Siehe Seite 11-12

013

AT 244/Erz.
Dr. K8/Ps.

Überblick T 52

durch Oberluft auf etwa 1200° C abgekühlt und treten mit einer Geschwindigkeit von etwa 200 m/sek. aus der Spitze der Brennkammer in die Fangdüse der Mischkammer ein. An dieser Stelle wird das umlaufende Wälsgas aus den Rohrbündel-Kammern angesaugt und die Temperatur des Rauchgasgemisches auf etwa 800° C abgestimmt. Mit dieser Temperatur gelangt das Rauchgas über die oberen Ringkanäle in die Rohrbündelkammern. Der durch die Zufuhr der neuen Verbrennungsgase entstehende Rauchgas-Überschuss wird über einen Rauchgas-Ringkanal vom Ofen abgesogen und von dort über den Spitzen-Vorwärmer und Luftvorwärmer über Dach abgeführt.

Über die Erfahrungen mit Drosselklappen und Drosseltellern, die in den Rauchgasweg eingebaut sind, um eine gleichmässige Verteilung des Rauchgases auf die Rohrbündel zu erreichen, berichtet das Referat Nr. 2 von Herrn Dr. Herbert über "Dehydrierung". Die Schwierigkeiten der Rauchgasverteilung innerhalb des einzelnen Spaltofens wurden bereits sehr frühzeitig festgestellt. Als wesentlicher Maßstab für die gleichmässige Beheizung der einzelnen Rohre gilt der Umsatz von Iso-Butan zu Iso-Butylen. Durch Anordnung von Sandtassen und Rauchgasverteilungsschürzen am oberen und unteren Ende der Rohrbündelkammer ist es gelungen, die Schwierigkeiten teilweise zu beseitigen. Bezüglich der gleichmässigen Verteilung der Rauchgase auf die 8 Rohrbündel des Spaltofens ist es durch die verschiedenen Massnahmen gelungen, zufriedenstellende Betriebsergebnisse zu erreichen. Durch Einbau von Rauchgasverteilungsringen (Schürzen) und durch entsprechende Abdeckung der darin vorgesehenen Schlitzte ist es gelungen, eine gleichmässige Verteilung bis auf 2 bis 3% Umsatzenschwankung in den 16 Rohren eines Bündels zu erreichen.

Bezüglich der Ausbildung der Schürzen oder gegebenenfalls der Anbringung anderer geeigneter Rauchgasverteilungen sind die Untersuchungs- und Entwicklungsarbeiten noch nicht abgeschlossen.

Wegen der Betriebserfahrungen mit Spitzen-Vorwärmer und Rauchgas-Vorwärmer verweisen wir auf die Ausführungen Unter III A c, "Systeme der Wärme-Regeneration und Luft-Vorwärmung".

8.) Kontaktweg und Kontaktverteilung.

Zum Transport der Kontaktes zwischen den Spaltöfen und Regenerationsöfen sind in jedem Ofenhaus 2 Pendelbecherwerke vorhanden. Das Pendelbecherwerk I wird zum Austragen von totem Kontakt und zum Transport des verbrauchten Kontaktes vom Spaltofen zum Regenerationsofen benutzt. Das Pendelbecherwerk II wird zur Einfüllung des frischen Kontaktes benutzt und zum Transport des regenerierten Kontaktes vom Regenerationsofen zum Spaltofen. Bei den Becherwerken haben sich anfangs Betriebsschwierigkeiten ergeben, da die offenen Becher häufig Eisenteile einbrachten, die in den Dehydrieröfen zu Betriebsstörungen Anlass gaben. Die Trägerkonstruktion der Becherwerke wurde daher vollständig verkleidet, damit ein Hineinfallen von Eisenteilen unmöglich ist. Die auf Grund der Besprechungen vorgesehene Magnettrommel im Kontaktweg ist auf Grund der neueren Betriebserfahrungen zum mindesten nach Anfahren der Anlage nicht mehr erforderlich.

Für die Anlagen Scholven und Stettin wurden die Pendelbecherwerke von Anfang an vollautomatisch ausgerüstet, das Pendelbecherwerk von Leuna wurde durch nachträgliche Änderungen auf den gleichen Stand gebracht.

In den Kontaktweg sind vor der Einschleusung des Kontaktes in die Spaltöfen und Regenerationsöfen Schwingsiebe eingeschaltet, die entsprechend der chemischen Lebensdauer durch eine bestimmte Maschenweite des Drahtsieves den Kontakt grössenmässig aussondern. Bei diesen Sieben und den dazu gehörigen Staubsaugern haben sich betriebliche Schwierigkeiten bisher nicht ergeben. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass der Hub der Wuchtsiebe auf die mechanischen Eigenschaften des Kontaktes richtig eingestellt sind.

Bei einem Teil der neu erstellten Dehydrieranlagen entstanden anfangs Schwierigkeiten durch zu geringe Neigungswinkel in den "Rutschwegen" des Kontaktes. Bei den ursprünglichen Planungen wurde ein Winkel von ca. 35° ausgeführt, der bei den folgenden Planungen auf 40° vergrössert wurde.

Der in der Anlage eingesetzte Kontakt verliert infolge des wiederholten Umwälzens und der damit verbundenen ungleichmässigen mechanischen Beanspruchung sehr schnell seine gleichmässige Kugelform. Infolge der ungleichmässigen mechanischen Beschaffenheit und Beanspruchung des Kontaktes entstehen durch den Abrieb erhebliche Abweichungen in den Grössen der Kontaktkörner unter einander. An den Schrägförderstellen des Kontaktes entmischt sich der Kontakt mechanisch. Diese Entmischung wirkt sich besonders ungünstig bei der Kontaktverteilung im Spaltofen aus. Bei der ursprünglich gewählten Form der Kontaktverteilung wurden die Rohre der einzelnen Rohrbündel

mit Kontakt verschiedener Grösse beliefert. Bestimmte Rohre erhielten bevorzugt grossen Kontakt, während da - für andere Rohre nur mit kleinem Kontakt gefüllt wurden. Durch die verschiedenartige Füllung der Rohre hatten die im Gleichstrom mit dem Kontakt verlaufenden Produktgase verschieden hohe Strömungswiderstände zu überwinden. Die mit kleine-m Kontakt gefüllten Rohre wurden mit we - niger Gas beaufschlagt, das infolge der geringeren Menge auf eine höhere Temperatur beheizt wurde und somit einen besseren Umsatz ergab. Die mit grossem Kontakt gefüllten Rohre wurden mit zu viel Gas beaufschlagt, die Tempera - tur lag deshalb zu tief, und wurden schlechte Umsätze erzielt. Zu bemerken ist hierzu noch, dass sich die Er - scheinungen der ungleichmässigen Kontaktverteilung mit dem betrieblichen Nachweis der ungleichmässigen Rauchgas - verteilung überlagern. Durch den Einbau besonderer Leit - bleche für die Aufgabe des Kontaktes in die einzelnen Rohrbündel ist es gelungen, die Kontaktentmischung weit - gehendst zu vermeiden.

9. Wärmebilanz des Spaltprozesses.

Die Betriebserfahrungen der einzelnen Anlagen haben er - geben, dass es möglich ist, die Wärmebilanz des Spalt - prozesses fast vollständig auszugleichen. Durch das ge - wählte System der Wärme-Regeneration sind nur geringe Dampfmengen zur Verdampfung des Eingangsbutans zusätz - lich erforderlich. Durch geeignete Verwendung der beim Spaltprozess anfallenden Wasserstoff- und Krackgase kann der Heizgasbedarf für die Dehydrieröfen und Rege - nerationsofen fast vollständig gedeckt werden. Diese fast ausgeglichene Wärmebilanz des Dehydrierprozesses wurde ohne besondere betrieblichen Schwierigkeiten bei allen Anlagen erreicht. Beim Fahren der Anlage mit Normalbutan (AT-Verfahren) ist infolge der selekti - ven Dehydrierung der Heizgasbedarf etwas grösser als bei der Isobutan-Dehydrierung.

10. Flanschenverbindungen am Ofen.

In der Dehydrierungsanlage sind bei den Rohrleitungs - anlagen keine besonderen Schwierigkeiten beim Betrieb eingetreten. Lediglich die heissen Flanschverbindungen hinter den Spitzenvorwärmern gaben verschiedentlich zu Beanstandungen Anlass. Durch Ableuchten dieser heis - sen Flanschverbindungen mit brennenden Fackeln wurden die Störungsstellen ermittelt. Für diese Flanschverbin - dungen wurden anfangs normale DIN-Flanschen mit Nut und Feder verwendet. Durch die häufigen Undichtheiten mussten diese heissen Flanschverbindungen wiederholt nachgezogen werden, wobei teilweise erhebliche Deformierungen ein -

traten. Neue stärkere Flanschen waren nicht schnell genug beschafft und wurden deshalb in vielen Fällen die Flanschverbindungsstellen durch Dichtschweissen betrieblich gesichert.

Beim AT-Programm wurden auf Grund dieser Erfahrungen die heissen Flanschverbindungen nichtmehr mit Nut und Feder sondern mit Keildichtungen ausgeführt. Bei dieser Konstruktion sind die Flanschen erheblich stärker. Ausserdem wurden die Schrauben als Dehnungsschrauben ausgebildet. Um die heissen Flanschverbindungen gegen Wärmeschwankungen zu schützen, ist es zweckmässig, das Ofen-Oberteil mittels Isolierschürzen abzuschirmen.

11. Kaltgas-Zuführung.

Um die aus dem Dehydratorofen kommenden Produktgase auf eine bestimmte Temperatur abzukühlen, wird bei dem Austritt der heissen Gase zur Schöpfung der Schleusen kaltes Gas zugemischt. Dieses Kaltgas wird dem Produktgasweg hinter den Gaskühlern entnommen. Dieses Kaltgas wird mittels besonderer Gebläse unterhalb der Rohrbündel in die Dehydratoröfen eingedrückt. Die Gebläse waren ursprünglich für einen Betriebsdruck von 2500 mm WS bestellt. Da die Gaswege im Unterteil des Spaltofens sich durch Kontaktstaubablagerung sehr leicht zusetzen, reichte der Druck der Kaltgasgebläse nicht aus. Die neuen Kaltgasgebläse wurden daher für einen Druck von 5 000 mm WS ausgelegt. Neuere Erfahrungen haben ergeben, dass die Anlagen ohne betrieblichen Schwierigkeiten auch ohne Kaltgas gefahren werden können.

12. Automatische Steuerung der Spaltanlage.

Für die wesentlichen Schaltprozesse der Spaltanlage wurde eine elektrische Automatik eingebaut. Die elektrische Automatik wurde aus besonderen Überlegungen nicht vollautomatisch ausgebildet. Bei der gewählten halbautomatischen Ausführungsform muss der Bedienungsmann von Zeit zu Zeit auf Befehlsanforderung (Hupenton) gewisse Schaltvorgänge durch Bedienung von Schaltern einleiten. Nennenswerte betriebliche Störungen haben sich bisher bei der Automatik nicht gezeigt.

e) Gaskühlung und Gasreinigung.

Die Gaskühlung wird hinter dem Spaltofen, vorwiegend in den Wärmeaustauscher-Aggregaten vorgenommen. Gegenüber der ursprünglichen Leuna-Ausführung ist bei den T 52-Anlagen für Scholven und Stettin, und demzufolge auch bei den neuen AT-Anlagen die Wärme-Abgabe in den Butan-Verdampfer hinzugekommen, so dass wir eine Kühlung für das Ofen-Ausgangsprodukt nur noch von ca. 100° C auf 40 bis 45° C mit Wasser vorzunehmen haben. Die bei den alten Anlagen geplante Ausführung der Gaskühler hat sich bewährt. Es sind hierbei keine Änderungen erforderlich gewesen.

Für die Gasreinigung wurde bei den T 52-Anlagen hinter den Gaskühlern eine eigene Filteranlage erstellt, die das Gas von dem mitgerissenen Kontaktstaub reinigen sollte. Es wurden Intensiv-Filter, die nach dem Schlauchfilter-Prinzip arbeiten, gewählt. Das Schlauchfilter-Prinzip hat sich im späteren Betrieb als verfehlt erwiesen. Der Grund hierfür ist folgender: Beim Dehydrierprozess bilden sich Polymerisate, die ab 200° C kondensieren. Diese Polymerisate schlugen sich an den Ausgängen des Wärmeaustauschers I, in den nachfolgenden Leitungen, ausserdem bei Leuna im Gaskühler und bei den Anlagen Scholven und Stettin im Ausgang des Verdampfers nieder. Der mitgerissene Kontaktstaub setzte sich an den öligen Wänden fest und gingen langsam die Leitungen zu; er gelangte aber nicht bis zu den zur Staubabscheidung bestimmten Intensiv-Filtern, die daher stillgelegt wurden. Diesem Übelstand wurde dadurch abgeholfen, dass vor den Verdampfern Koksfilter eingebaut wurden. Die Versuche, die bei den T 52-Anlagen hiermit gemacht wurden, haben gute Erfolge gezeigt. Weiterhin erhielt der Wärmeaustauscher I für den Ausgang des Ofenproduktes einen Umgang, so dass dieser Wärmeaustauscher I leicht gereinigt werden kann, ohne den Ofen ausser Betrieb zu setzen. Die Reinigung des Wärmeaustauschers I erfolgt mit heissem Mittelöl und ist bei der Normalbutan - Dehydrierung (AT-Verfahren) besonders wichtig.

f) Kontakt-Regeneration.

Die Kontakt-Regeneration ist in der Auslegung so vorgesehen, dass für 2 Betriebsöfen ein Kontakt-Regenerationsofen erstellt ist. Die Kontakt-Regenerationsöfen haben sich im Laufe der Erstellung der T 52-Anlagen und AT-Anlagen verschiedentlich geändert.

Der Regenerationsofen ist ein Schachtofen, in den von einem darüber liegenden Kontaktbunker der Kontakt eingefüllt wird. Der Kontaktraum wird durch 2 aus Streckmetall hergestellte Zylinder gebildet. Unterhalb dieses Kontakt-raumes sitzen Schleustaschen, durch die der Kontakt in die Austragvorrichtung gelangt, die im Prinzip der Vorrichtung im Dehydrierofen entspricht. Über einen Auffangtrichter und anschließende Rohrführung wird der Kontakt in den unteren Schleusbunker und von da in das Pendelbecherwerk geleitet.

Mit einem Umwälzgebläse wird durch entsprechende Rohrleitungen durch den zylindrischen Kontaktraum im Ofen Rauchgas mit einer Temperatur von ca. 400° C gedrückt, das im Anfang den kalten Kontakt aufheizt und nachfolgend durch Zugabe von Luft das Abbrennen des Kohlenstoffs der Kontaktkörner bewirkt und somit den Kontakt wieder aktiviert. Dieses Umwälzen des Rauchgases mit Sauerstoffdosierung hat sich bestens bewährt.

Im Fortfall ist jedoch die in den früheren Öfen vorgesehene Nachregeneration in dem unteren Teil des Regenerationsofens gekommen. Diese Nachregeneration wurde durch kalte Luft bewirkt, die über besondere Regler in den unteren Teil des Regenerationsofens eingeblasen wurde. Diese Nachregeneration hat sich nicht bewährt, weil durch unregelmässige Luftzufuhr, infolge schlechten Arbeitens der Regler eine Verbrennung des unteren Teiles des Regenerationsofens und ein Totbrennen des Kontaktes verursacht wurde. Durch das Umwälzen des Rauchgases wird eine ausreichende Regeneration des Kontaktes erreicht.

Bei den Regenerationsöfen von Scholven und Stettin sind durch Falschliefern des Streckmetalls Schwierigkeiten durch zu grosse Schlitze des Streckmetalls aufgetreten. Die Schlitze setzten sich mit Kontakt voll bzw. liessen in den Innenraum Kontakt eintreten. Scholven und Stettin versuchten durch Drahtgeflechte, die auf die Streckmetall-Zylinder gelegt wurden, diesen Übelstand zu beseitigen. Die Maschen des Drahtgeflechtes setzten sich auf den Innenseite des Kontakt-raumes zu. Bei den jetzt bestellten Regenerationsöfen ist diese Erfahrung berücksichtigt. Als Material für die Einsätze zum Regenerationsofen ist Sicromal 3 in Auftrag gegeben worden. Der äussere Mantel wird aus Drahtgeflecht und der Innenmantel aus Streckmetall hergestellt. Bei Versuchen an den Regenerationsöfen Stettin hat sich ebenfalls das Material TS 53 bewährt, während ein Versuch mit gelochtem Eisenblech einen weniger guten Erfolg hatte.

Um den Regenerationsofen zu vereinfachen, ist man dazu übergegangen, die Austragvorrichtung auszubauen. Man steuert den Ablauf des gesamten Kontaktes durch die vorgesehenen Abschlussklappen und Plattenschieber. Diese Massnahme soll auch bei den AT-Anlagen getroffen werden.

Nach dem Austritt des ungewaschenen Rauchgases aus dem Regenerationsofen wird durch einen Luftkühler das Rauchgas bei Bedarf gekühlt. Diese Massnahme ist vorwiegend zum Schutz des Rauchgas-Gebläses getroffen, wie in den alten Anlagen vorgesehen. Luftkühler haben sich als zu gross erwiesen und wurden bei der Planung der AT-Anlagen entsprechend verkleinert. Als Kühlmittel war bei den T 52-Anlagen Druckluft vorgesehen, für die eigene Gebläse aufgestellt waren. Da ein Abgasschornstein genügend Aufwind für die Kühler erzeugt, kommen die Kühlluftgebläse in Wegfall.

B. Gaskondensation

a) Kompression.

Das aus der Spaltanlage kommende Gas gelangt in die Kompressoren. Parallel zu der Ansaugleitung der Kompressoren ist als Puffer ein normaler Gasometer im Nebenschluss geschaltet. Als Kompressoren werden bei allen T 52- und AT-Anlagen stehende zweistufige Kolbenkompressoren der Firma Rheinmetall Borsig, Berlin, verwendet. Entsprechend der Grösse der einzelnen Anlagen sind mehrere Kompressoren aufgestellt, die sämtlich parallel arbeiten. Sie werden angetrieben durch schnelllaufende Elektro-Motoren, deren Drehzahl durch Getriebe herabgesetzt wird. Besondere Schwierigkeiten sind bei den Kompressoren nur an den Ventilen aufgetreten, die ständig nach kurzer Laufzeit undicht wurden. Es stellte sich heraus, dass neben dem mitgerissenen Kontaktstaub das Material der Ventilteller an diesen Schäden schuld war. Diese Vorbedingungen für die Schäden wurden beseitigt, und werden künftig die richtigen Materialien verwendet.

Für die Kompressoren muss gereinigtes Kühlwasser zur Verfügung stehen. Es wurde daher bei der Planung der T 52- und auch der AT-Anlagen ein gesonderter Wasserkreislauf vorgesehen. Die Anordnung dieser Anlage ist unverändert geblieben.

In der Saugleitung der Kompressoren wurde nachträglich ein Flüssigkeits-Abscheider eingebaut, um die Maschinen vor Flüssigkeitsschlägen zu schützen.

Bei den Kompressionsanlagen wurde die Druckleitung sehr reichlich im Durchmesser ausgelegt, um ein möglichst stossfreies Arbeiten zu gewährleisten.

In der Druckleitung ist ein Ölabscheider, der zum Teil mit Raschigringen und zum Teil mit Wellblech gefüllt ist, eingebaut, der mitgerissenes Schmieröl zuverlässig abstreift.

b) Kondensation:

Die Kondensation ist als zweistufige Anlage gebaut, in der sogenannten Warmstufe wird das komprimierte Butan in Kondensatoren, die mit Rückkühlwasser beschickt sind, kondensiert. Die nicht in dieser Stufe kondensierten Gase gelangen in eine darunter angeordnete Kaltstufe, die mit 5 bis 8-gradigen Wasser gefahren wird. Fast alle C_4 -Kohlenwasserstoffe kondensieren in dieser Stufe. Die Restgase, vor allem Wasserstoff, werden über ein Druckhalteventil der nachgeschalteten Ölwäsche zugeleitet. Das kondensierte Produkt läuft aus beiden Kondensationsstufen einem zu ebener Erde liegenden Kondensat-Sammelbehälter zu und wird entweder durch eigenen Druck oder mittels Kreiselpumpen dem Zwischentanklager zugeführt.

Das 5 - 8 gradige Wasser wird in einer normalen NH_3 -Kälteanlage erzeugt, die bisher zu Beanstandungen keinen Anlass gab.

c) Ölwäsche:

In der Ölwäsche werden aus den nichtkondensierten Gasen ein Teil der C_2 -Kohlenwasserstoffe und die C_3 -Kohlenwasserstoffe ausgewaschen, um sie zurückzugewinnen. Die Leuna-Ölwäsche arbeitet folgendermassen:

In Ölwaschtürmen wird das Butan aus den Gasen durch Waschöl absorbiert. Die Ölwaschtürme sind als stehende Rohrbündelapparate ausgebildet. Das Waschöl wird durch Kaltwasser im Gegenstrom gekühlt und so die Absorptionswärme kontinuierlich abgeführt (isotherme Fahrweise). Das mit Butan angereicherte Waschöl wird anschliessend in Entspannungsgefässen entspannt, wobei der grösste Teil des Butans frei wird. Anschliessend wird das Waschöl in Entgasungskolonnen durch Wärmezufuhr vollständig ausgekocht. Das heisse Waschöl läuft im Gegenstrom zu dem aus dem Ölwaschturm kommenden kalten Waschöl über Wärmeaustauscher in den Ölwaschturm zurück und wird so für den Waschprozess wieder vorgekühlt.

AT 244/Ent.
Dr. K6/Pa.

Überblick T 52

Die Leuna Ölwäsche hat sich bestens bewährt und zeichnet sich insbesondere durch ihren geringen Ölkreislauf aus.

Für die T 52-Anlagen Scholven und Stettin konnte aus Gründen der Arbeitsaufteilung diese Bauart der Ölwäsche nicht übernommen werden. Diese Anlagen wurden von der Firma Bamag-Meguin errichtet und arbeiten folgendermassen:

Das Butan aus dem nichtkondensierten Restgas wird in einer mit Spezialböden ausgerüsteten Ölwaschkolonne durch vorgekühltes Waschöl ausgewaschen. Ursprünglich wurde das Waschöl auf seinem Wege durch die Kolonne an 2 Stellen zur Abführung der Absorptionswärme zwischengekühlt. Diese Kühlung erwies sich als überflüssig und wurde daher bei den bestehenden Anlagen ausgebaut und bei den neuen Anlagen nicht mehr vorgesehen. Das mit Butan angereicherte Waschöl tritt aus der Kolonne über Wärmeaustauscher im Gegenstrom zum zurückkommen- den heissen Waschöl in einen Aufheizer und über diesen in einen Stripper mit aufgesetztem Flashturm. In diesem wird das Öl weitgehendst entgast und fliesst über die oben erwähnten Wärmeaustauscher und Kühler zurück zur Waschkolonne.

Bei den Bamag-Ölwäschen machte die richtige Wahl des Waschöles sowohl in Scholven wie auch in Stettin lange Zeit Schwierigkeiten. Die mehrfach versuchten Öle zeigten nicht den gewünschten Wascheffekt, bei einigen Ölen trat sogar Verharzung auf. Die Verharzung konnte durch Zusatz von Phenolen zum Waschöl beseitigt werden. Die Phenolmenge, die zur Vermeidung der Verharzung dem Mittelöl beigegeben wird, beträgt etwa 5 - 10 %. Die Ölwäschen wurden in letzter Zeit teilweise mit Mittelöl B (Leuna und Pölit) und teilweise mit dem isomeren Tetra-rückstand der Tetra-abscheidung von der T 52-Hydrierung (Scholven) gefahren.

Nach Durchführung der beschriebenen Änderungen erfüllten auch die Bamag-Ölwäschen die gestellten Betriebsanforderungen.

C. Destillationsanlagen.

Die Destillationen bei den T 52-Anlagen hatten folgende Aufgaben:

- a) Stabilisierung: Abtrennung des Propans und der niedrigeren Kohlenwasserstoffe aus dem Spaltgas.
- b) Butan-Trennung: Trennung des aus der Polymerisation kommenden Produktgemisches in Kreislauf-Isobutan und Rohpolymerisat.

- c) Tetra-Abscheidung: Gewinnung eines Gemisches von destilliertem Di- und Tri-Isobutylen und Abscheidung höherer Polymerisate (Tetra usw.).

Die Destillationsanlagen bei sämtlichen Werken sind Borsig-Glockenböden-Destillationen. Bis auf die Stabilisierung (a) haben die Anlagen die gestellten Betriebsbedingungen erfüllt. Bei der Stabilisierung ergaben sich Schwierigkeiten wegen der Reinheit des Sumpfes. Die Stabilisierung wurde bei der Planung als zweistufige Destillation ausgelegt, wobei die beiden Kolonnen nach dem System der Pa. Borsig über Kreuz geschaltet sind. Da der Kolonne 1a wurden das Propan und die niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe mit einem verhältnismässig hohen Anteil an Butan und Butylen über Kopf abgetrieben, um einen möglichst reinen Butan-Butylen-Sumpf zu erhalten. Da der Kolonne 1b wurde das Kopfprodukt der Kolonne 1a zerlegt in

Kopfprodukt: Propan und niedrigere Kohlenwasserstoffe, die flüssig in die Treibgasanlage zurückgingen,

Sumpfprodukt: reines Butan-Butylen-Gemisch.

Das Sumpfprodukt der Kolonne 1b wurde in die Kolonne 1a zurückgegeben, um evtl. Rückstände an niedrigeren Kohlenwasserstoffen dort über Kopf abzutreiben. Besondere Schwierigkeiten zeigten sich bei der Kolonne 1a, weil die Flüssigkeitsbelastbarkeit nicht den gestellten Betriebsbedingungen entsprach. Da man trotz verschiedener Versuche in Leuna und Scholven die Gründe für das Versagen der Kolonne nicht erklären konnte, wurde in Leuna eine Versuchskolonne mit 3 Böden aufgestellt. Die Ausführung der Versuchskolonne entsprach im übrigen hinsichtlich Durchmesser, Betriebsdruck etc. genau den Bedingungen der Stabilkolonne 1a. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurden die Kolonnen der Betriebsanlagen wie folgt geändert:

- 1.) Verringerung der Höhe der Ablaufwehre von 130 mm auf 60 mm.
- 2.) Einbau von Zulaufwehren, um eine gleichmässige Verteilung auf die ganze Bodenfläche für die Flüssigkeit zu erreichen.

Die Flüssigkeitsbelastung konnte nicht im vollen Umfang erreicht werden, da die Kolonne 1a im Durchmesser von Anfang an knapp ausgelegt war.

23172

AT 244/Ref.
Dr. Kb/Ps.

Überblick T 52

Im Anschluss daran wurden in der Versuchskolonne noch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um für die Fragen der Propan- und Butantrennung die notwendigen Erfahrungen zu sammeln. Diese Erfahrungen wurden von Lewis der Firma Borsig zur Verfügung gestellt. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurden für das AT-Programm folgende Änderungen von Borsig durchgeführt:

- 1.) Richtige Bemessung der Ablaufwehre.
- 2.) Einbau der Zulaufwehre.
- 3.) Vergrößerung der Ablauf-Querschnitte an den einzelnen Böden.
- 4.) Verkleinerung des Glocken-Durchmessers.
- 5.) Vergrößerung der Flüssigkeitsstrassen zwischen den Glocken.

So interessant auch die Probleme der übrigen Teile der T 52-Anlage sind, so muss ich hier meine Ausführungen beenden. Ich habe mir lediglich die Aufgabe gestellt, den Werken einen Überblick über die Betriebserfahrungen der T 52-Anlagen zu geben, die seither nicht an den Erfahrungsaustausch-Besprechungen teilnehmen konnten. Da jetzt durch das AT-Programm der Kreis der Teilnehmer an unserem Erfahrungsaustausch wesentlich grösser geworden ist, hielten wir es für zweckmässig, diese zusammenfassende Kursübersicht der Referatesammlung voranzustellen. Ich hoffe durch diese Kursübersicht auch den Lesern der Referatesammlung das Studium der Berichte erleichtert zu haben, die nicht an der Besprechung am 14. und 15. März teilgenommen haben.

024

23173

AT 244/Ref.
Dr. Kb/Pe.

II). Referate der Tagung vom 14. / 15. März
1944.

025

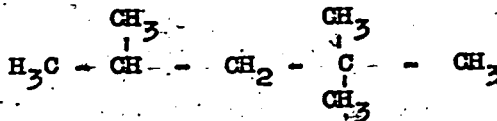
Referat Nr. 1.

Referent: Dr. Fischer

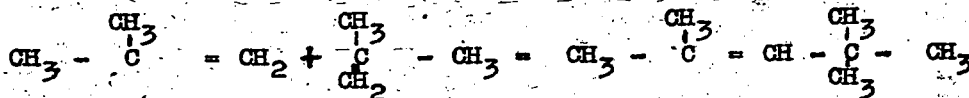
Thema: Beschreibung des AT-Verfahrens.

Die Fortentwicklung der Flugmotoren hat es mit sich gebracht, dass an die Treibstoffe besondere Anforderungen hinsichtlich Klopfverhalten und Überladerfähigkeit gestellt werden mussten. An sich bekannte Mittel, um das Klopfverhalten von Treibstoffen zu verbessern, sind u.a. Zusätze von Bleitetraäthyl und Diisopropyläther. Da wegen der Zündkerzenschwierigkeiten Bleitetraäthyl aber den Kraftstoffen nicht in beliebiger Menge zugesetzt werden kann, und der an sich gute Diisopropyläther wegen seines Sauerstoffgehaltes, der als Ballast wirkt, nicht gern zugesetzt wird, ist man in Deutschland dazu übergewandert, Isooktan, oder Gemische von Isooktan und Isododekan zu erzeugen, die die Klopfzahl 100 haben und teils rein, teils im Gemisch mit minderwertigeren Treibstoffen verwendet werden.

Das Isooktan mit der Klopfzahl 100 ist ein 2,2,4-Trimethylpentan und hat folgende Formel:

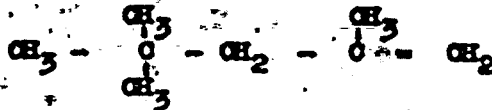


Es wird technisch am besten nach dem von Ipatiev vorgeschlagenen Verfahren durch Polymerisation von Isobutylon in Gegenwart von Schwefelsäure oder Phosphorsäure und anschließende Hydrierung des Diisobutylens gewonnen. Die Polymerisation kann man sich so vorstellen, dass ein Wasserstoffatom, das an dem doppelt gebundenen C-Atom des Isobutylens steht, an die Doppelbindung eines zweiten Isobutylonmoleküls tritt, wobei gleichzeitig eine Verknüpfung beider Isobutylonmoleküle stattfindet:

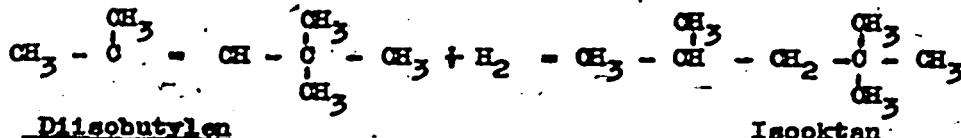


Diisobutylon

Es entsteht aber bei der Dimerisierung noch ein anderes isomeres Diisobutylene



beide unterscheiden sich durch die Lage der Doppelbindung, liefern aber beide bei der Hydrierung dasselbe Produkt.



Diisobutylene

Isooktan

Da nun aber Isobutylene technisch stets im Gemisch mit etwas α und β -Butylene vorliegt, bzw. selbst an dem sauren Katalysatoren z.T. isomerisiert wird, werden bei der Polymerisation auch andere isomere Isooktane erhalten. Ausserdem findet gleichzeitig eine Reaktion dreier Isobutylene-Moleküle zu einem Isodokangemisch statt. Dieses entsteht in einer Menge von 15 - 20 %, hat aber ebenfalls die Klopfzahl 100. Zu 0,5 bis 1 % treten auch Polymerisationen zu noch höheren Polymerisationsstufen ein.

Die hier genannten Produkte werden alle beim T 52-Verfahren erhalten, wie es in Leuna bis März 1943 ausgeübt wurde und in Scholven und Pölitz noch heute in Betrieb ist.

Nach diesem Verfahren wird Isobutan an Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren bei etwa 600° teilweise zu Isobutylene dehydriert, letzteres an phosphorsäurehaltigen Katalysatoren herauspolymerisiert, und das nicht umgesetzte Isobutan der Dehydrierung wieder zugeführt. Das olefinische Polymerisat wird anschliessend hydriert und enthält etwa 55 % 2,2,4-Trimethylpentan neben anderen Oktanen und neben Dodekan, hat die Klopfzahl 97 und ein gutes Überladeverhalten.

Um die Isooktanerzeugung auf eine breitere Rohstoffbasis zu stellen und die Produktion zu erhöhen, wurde das T 52-Verfahren durch das AT-Verfahren ersetzt.

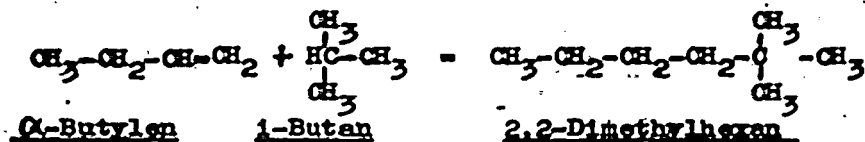
Bei dem AT-Verfahren wird ausser Isobutan auch Normalbutan für die Isooktanerzeugung eingesetzt, und, da in den meisten Treibstoffwerken beide Kohlenwasserstoffe auch etwa in dem Verhältnis von 1 : 1 vorliegen, in dem sie für die AT-Erzeugung benötigt werden, kann also die Isooktanmenge etwa doppelt so gross sein, als wenn nur nach dem T 52-Verfahren gearbeitet würde.

AT 244/Erfr.
Dr. KB/Pa.

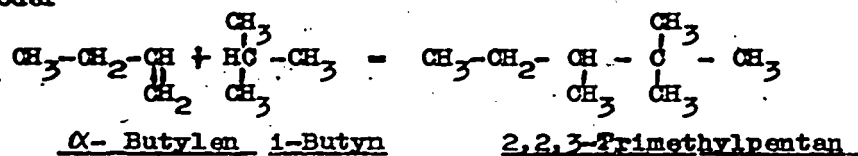
Referat Nr. 1

-3-

Bei dem AT-244-Verfahren, das seinen Namen nach dem Alkylat-Treibstoff und dem Bau, in dem es in Leuna bearbeitet wurde, erhalten hat, wird Normalbutan dehydriert, wobei sich α und β -Butylen etwa in Verhältnis 3 : 2 bilden. Mit diesen Butylenen wird Isobutan alkyliert und liefert ohne nachfolgende Hydrierung direkt ein Gemisch verzweigter Paraffine. Die Reaktion mit α und β -Butylen kann dabei zu folgenden Körpern führen:



oder

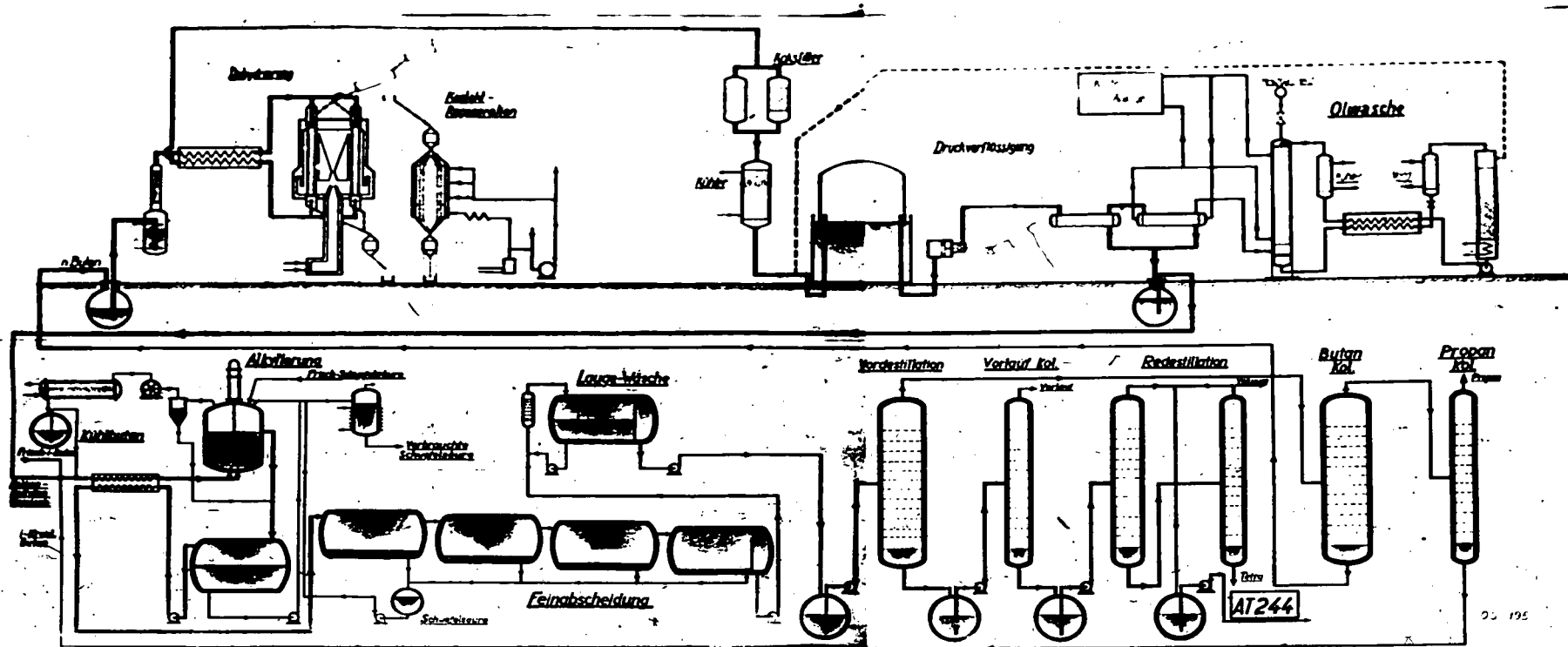


Zu letzterem führt rein schematisch auch die Reaktion von Isobutan mit β -Butylen.

Da nun diese Körper aber kaum, oder nur in untergeordnetem Mass entstehen, andererseits aber das Alkylat neben etwa 30 % 2,2,4-Trimethylpentan auch noch etwa 20 % 2,3,4-Trimethylpentan und ca. 25 % 2,3,3-Trimethylpentan enthält, ausserdem auch noch Körper mit 5, 6 und 7 C-Atomen entstehen, muss man annehmen, dass die Alkylierungsreaktion ziemlich komplexer Natur ist. Sicher treten dabei Isomerisationerscheinungen, Wanderungen von Methylgruppen und Wasserstoffatomen sowie Moleküllspaltungen auf. Auch die Reaktion, die aus drei C_4 -Molekülen zum Dodekan führt, tritt in etwas geringerer Masse als beim T 52-Verfahren ein, aber ebenso wie dort bilden sich auch noch höhere Kondensationsprodukte in Mengen von 0.5 - 1 %.

Der Ablauf der Reaktion und die Zusammensetzung der Endprodukte hängen stark ab von der Konzentration des Isobutans und des gebildeten Alkylates. Die vorstehend angeführte Alkylatzusammensetzung wird erhalten, wenn Isobutan zu etwa 45 %, Alkylat zu etwa 15 % und Normalbutan zu etwa 35 % in dem die Alkylierung verlassenden Kohlenwasserstoffgemisch enthalten sind. Allgemein gilt die Regel, dass die Produkte umso komplexer werden, je kleiner die Konzentration des Isobutans und je grösser die des Alkylates ist.

x) Man nimmt auch u.a. an, dass das Olefin sich mit dem Katalysator zu Mono- bzw. Dialkylschwefelsäureestern verbindet, und dass diese Ester unter Zurückbildung der Schwefelsäure mit Isobutan reagieren.



22 195

23177

AT 244/Erf.
Dr. KS/Fe.

Referat Nr. 1.

—

In der Literatur werden Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Borfluorid und Schwefelsäure als Katalysatoren für die Alkylierung genannt. Letztere bietet aber, wie durch umfangreiche Versuchsarbeiten in Leuna festgestellt wurde, die meisten Vorteile hinsichtlich Ausbeute und Qualität der Produkte.

Im folgenden soll an Hand des beigefügten Schemas die Herstellung des Alkylat-Treibstoffes kurz beschrieben werden.

Normalbutan gelangt über einen Verdampfer und eine Wärmeregenerationsanlage in den Dehydrierofen, in dem das n-Butan im Gleichstrom mit einem schleusenden Kontakt durch von aussen beheizte Kontaktrohre strömt. Bei etwa 540° wird es an dem kugelförmigen Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysator z. Zt. in Leuna mit einem Umsatz von 20-22% zu n-Butylen dehydriert. Arbeiten, die im Gange sind, diesen Umsatz auf 25% zu bringen, werden in den folgenden Referaten geschildert. Den Reaktionsverlauf der Dehydrierung stellt folgende einfache Gleichung dar:



Daneben finden aber Nebenreaktionen statt, die teilweise zur Spaltung von Butanmolekülen führen. Da gleichzeitig Wasserstoff anwesend ist, entstehen Propan und Propylen, Aethan und Aethylen sowie Methan. Ausserdem bildet sich auch elementarer Kohlenstoff zu 2 - 5% auf dem Kontakt, sodass dieser in einer Kontakt-Regenerationsanlage laufend regeneriert werden muss.

Das die Dehydrierung mit einem Gehalt von etwa 20% Butylen verlassende Butan-Butylengemisch wird durch Koksfilter entstaubt, heruntergekühlt und gelangt in einen Gasometer, aus dem es durch Kompressoren angesaugt wird. Bei 8 atü werden die kondensierbaren Anteile durch Kühlung verflüssigt, während der grösste Teil der C₁ und C₂-Kohlenwasserstoffe sowie der bei der Dehydrierung entstandene Wasserstoff gasförmig bleiben. Dieses Abgas wird in einem dahinter geschalteten Ölwasch-turm im Gegenstrom mit Öl von etwa 5° C berieselt und von den tensionsmässig mitgeführten C₄-Kohlenwasserstoffen befreit und dann ins Heizgas gegeben. Die beim Auskochen des Öls anfallenden Kohlenwasserstoffe werden vor der Kompression wieder zugesetzt. Das Butan-Butylengemisch gelangt jetzt in eine Mischstrecke, in welcher es mit Frisch-1-Butan, mit 1-Kreislauf-Butan und mit Kühlbutan vermischt wird, bevor es in die Alkylierung eintritt.

Dass das Butan-Butylengemisch mit der dem Butylen entsprechenden Menge an frischem 1-Butan versetzt werden muss, ist auf Grund der Reaktionsgleichung selbstverständlich. Nicht selbstverständlich ist zunächst der Zusatz von 1-Kreislauf-Butan und Kühlbutan.

Isobutan muss, wie bereits erwähnt wurde, in grossen Mengen bei der Alkylierung zugegeben sein, da sonst die Reaktion nicht zu den gewünschten Produkten führt und Polymerisationen und andere Nebenreaktionen Platz greifen. Es hat sich herausgestellt, dass 40 - 45 Vol. % i-Butan, bezogen auf alle Kohlenwasserstoffe, vorhanden sein müssen, um taugliche Produkte und einen bestimmten Schwefelsäureverbrauch garantieren zu können. Man führt daher eine genügend grosse i-Butanmenge im Kreislauf und setzt dieses Produkt 85 %ig vor der Alkylierung ein. Saubere lässt man praktisch die Kreislaufbutankolonne am Kopf nicht trennen, da man dafür lieber ein i-Butan-freies n-Butan im Sumpf abnimmt.

Der Zusatz der vierten Komponente, des Kühlbutans, ist notwendig, um die Alkylierungstemperatur von 0° in den Rührwerken aufrecht erhalten zu können. Da pro kg erzeugtes Alkylat ca. 250 Cal. frei werden, müssen erhebliche Wärmemengen abgeführt werden, was zwar auch durch indirekte Kühlung geschehen könnte, praktisch aber besser durch direkte Verdampfung geschieht. Dabei kann bei dem Druck von 0,1 - 0,2 ata in den Rührwerken durch das lebhaftes Sieden der Flüssigkeit gleichzeitig eine zusätzliche Durchmischung erreicht werden. Das Kühlbutan wird am Kopf jedes Rührwerkes über einen Abscheider abgesaugt, verdichtet und verflüssigt.

Die Mischung der vier Komponenten:

Butan - Butylengemisch
i-Frisch-Butan
i-Kreislaufbutan
Kühlbutan

gelangt hinter der Mischstrecke über Kälteauswechsler in die Alkyliererührwerke von je ca. 30 m³ Inhalt, wobei jedes Rührwerk stündlich mit 11 - 12 m³ dieser Mischung durch 2 am Boden befindliche Rohrleitungen beschickt wird. Nach einer Verweilzeit von ca. 1 Stunde fliesst das Gemisch von Kohlenwasserstoffen und Schwefelsäure in einen nachgeschalteten Trennbehälter, von auch etwa 30 m³ Inhalt, über, aus dem die Schwefelsäure immer wieder in das Rührwerk zurückgepumpt wird. Von ihr wird laufend ein kleiner Teil als verbrauchte Schwefelsäure abgezogen. Diese Menge wird durch Frisch-Schwefelsäure von 96 % ergänzt.

Massgebend für die abzuziehende Menge an verbrauchter Schwefelsäure ist die Forderung, dass in den Rührwerken eine Mindestkonzentration von 88 % H₂SO₄ aufrechterhalten bleibt. Geringere Säurekonzentration verschlechtert die Qualität der Produkte und vermindert die Ausbeute, da die Menge an Vorlauf und Nachlauf im AT-Produkt ansteigt.

Das Butan-Alkylat-Gemisch wird vor seiner Destillation noch von mitgerissener Schwefelsäure befreit. Zu diesem Zweck passiert es die Feinabscheidung, 4-stufenförmig angeordnete 100 m³-Behälter, in denen eine starke Beruhigung eintritt; danach wird es in einem Orifice-Mischer mit etwa 10 %iger Natronlauge gut vermischt und klärt sich dahinter in einem 100 m³-Behälter wieder.

031

AT 244/101
Dr. K. P.

Referat Nr. 1.

-6-

Das so vorgereinigte Butan-Alkylat-Gemisch mit einem Gehalt von ca. 15 % Alkylat wird jetzt in die Destillation eingesetzt.

In der Vordestillation werden die C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe überdestilliert und das AT-Produkt nebst einem geringen Anteil von C_5 , C_6 und C_7 -Kohlenwasserstoffen wird im Sumpf abgenommen.

Das Kopfprodukt der Vordestillation wird in der Butan-Kolonno in 85 %iges 1-Kreislauf-Butan und 96 %iges n-Butan zerlegt. Letzteres kehrt in die Dehydrierung zurück, während das 1-Kreislaufbutan in der Propan-Kolonno noch von C_3 -Kohlenwasserstoffen befreit werden muss, bevor es vor der Alkylierung wieder zugesetzt werden kann.

Das Sumpfprodukt der Vordestillation wird in der Vorlaufkolonne von Pentan, Heptan und Hexan befreit, die zwar nur in der Grössenordnung von 0,2 - 0,5 % von der AT-Menge vorhanden sind, aber wegen des ordnungsgemässen Siedebeginns aus dem Produkt entfernt werden müssen. Anschliessend werden in der Redestillation drucklos das Isooktan und seine Homologen überdestilliert, während in einer nachgeschalteten Vakuum-Kolonno das Dodekan von den höheren Alkylierungsprodukten, die wir kurz als "Tetra." bezeichnen, getrennt wird. Letztere sind normalerweise maximal zwar nur zu etwa 0,5 % im AT-Produkt vorhanden, sieden aber von 200 - 300° C und müssen restlos entfernt werden, da sonst das Siedende von 200° C für das AT nicht eingehalten werden kann.

Die Isooktanfraktion und die Dodekanfraktion werden hinter den beiden Kolonnen gemischt und verlassen als siedende und testgerechte AT 244 die Anlage.

In Werken, in denen das Verhältnis von n : 1-Butan nicht dem gewünschten Verhältnis von 1 : 1 entspricht, muss das eine oder andere Produkt von anderen Werken zugefahren werden. Bei 1-Butan-Mangel kann n-Butan in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei ca. 100° an Aluminiumchlorid als Katalysator zu 1-Butan isomerisiert werden. In einigen AT-Anlagen ist die Isomerisationsanlage ein wesentlicher Bestandteil der Fabrikation. Über Einzelheiten wird in einem besonderen Referat berichtet.

Die Erfahrungen mit der AT-Anlage in Leuna haben gezeigt, dass nachdem eine grosse Anzahl von Erfahrungen in der Dehydrierung vorliegen und bei den Neubauten berücksichtigt sind, von dieser Seite keine Rückschläge zu befürchten sind. Ferner ist erwiesen, dass die Alkylierung nebst der Destillation einfach und reibungslos gefahren werden können. Gegenüber dem bisher ausgeübten T 52-Verfahren liegen aber verschiedene Vorteile vor. Bei einer doppelt so hohen Produktion braucht nur die Hälfte des Rohstoffs dehydriert zu werden, was besonders wichtig ist, wenn man an die Arbeitsverluste gerade dieser Stufe denkt, ausserdem beträgt die

AT 244/Ref.
Dr. KS/Pz.

Referat Nr. 1.

-7-

Dehydrirtemperatur 540 gegenüber 600° bei i-Butan. Dass die Hydrirung des Diisobutylens fortfällt, ist ebenfalls ein Vorteil, ausserdem die Tatsache, dass die Alkylierung, wenn sie richtig gefahren wird, selbst mit praktisch theoretischer Ausbeute verläuft und betrieblich zum mindesten nicht schwieriger als die Polymerisation des T 52-Verfahrens zu fahren ist.

Was die Klopffahl des AT-Produktes im Verhältnis zum T 52-Produkt betrifft, so liegt sie zwar nur bei 92-94 gegenüber 97, aber das Überladeverhalten hat im Gemisch mit 80 % DHD-Benzin keine Unterschiede in beiden Produkten ergeben.

Die geforderten Qualitäten des AT-Produktes können, wie der Betrieb in Leuna gezeigt hat, ohne weiteres eingehalten werden, wenn die Schwefelsäurekonzentration bei der Alkylierung nicht unter 88 % und der i-Butanspiegel nicht unter 45 % sinkt. Dafür ist aber auch die Qualität der Rohstoffe wichtig. Das frisch zugeführte i-Butan soll nicht mehr als 2 % C₂-Kohlenwasserstoffe enthalten, da ein höherer Gehalt dem i-Butanspiegel in der Alkylierung ungünstig beeinflusst. Das n-Butan soll andererseits nicht über 1 % C₅-Kohlenwasserstoffe enthalten, da ein Mehr in der Dehydrirung zu vermehrter Ölbildung und Verkrackung führt, wodurch mechanische Schwierigkeiten auftreten und in der Alkylierung die Schwefelsäurekonzentration ungünstig beeinflusst wird.

Wenn alle diese Bedingungen sorgfältig eingehalten werden, sind keine Schwierigkeiten bei der Durchführung des AT-Verfahrens zu befürchten.

Diskussion zu Referat 1.

Dr. Hüttner

Herr Dr. Hüttner fragt an, ob Versuchsergebnisse vorliegen über den max. Gehalt an Propan und Pentan in Butan beim AT-Verfahren.

Dir. Dr. Giesen:

Zu viel Propan in der Alkylierung ergibt ein AT-Produkt mit schlechter Oktanzahl. Das Pentan stört in der Dehydrierung, da es dort gekrackt wird, und die Crackprodukte die Rohrbündel-Apparate zusetzen und gefährden. Der zulässige Pentangehalt in Butan soll nicht mehr als max. 1% betragen.

Der zulässige Propangehalt im Eingangsprodukt hängt von der Leistungsfähigkeit der Propan-Kolonne ab, d.h. die C₂-Kolonne muss soviel Propan abtreiben können, dass der zulässige Propanspiegel im Mischer nicht überschritten wird.

Eine systematische Bearbeitung dieses umfangreichen Gebietes zur genauen Festlegung der Grenzwerte könnte bisher wegen dringender anderer Aufgaben noch nicht durchgeführt werden.

Diskussion zu Referat 2.

Dr. Hüttner

Herr Dr. Hüttner fragt an, ob Versuchsergebnisse vorliegen über den max. Gehalt an Propan und Pentan in Butan beim AT-Verfahren.

Dir. Dr. Giesen:

Zu viel Propan in der Alkylierung ergibt ein AT-Produkt mit schlechter Oktanzahl. Das Pentan stört in der Dehydrierung, da es dort gekrackt wird, und die Crackprodukte die Rohrbündel-Apparate zusetzen und gefährden. Der zulässige Pentangehalt in Butan soll nicht mehr als max. 1% betragen.

Der zulässige Propangehalt im Eingangsprodukt hängt von der Leistungsfähigkeit der Propan-Kolonne ab, d.h. die C₂-Kolonne muss soviel Propan abtreiben können, dass der zulässige Propanspiegel im Mischer nicht überschritten wird.

AT 244/Ref.
Dr. K. P.

Referat Nr. 2.

Referent: Dr. Herbert.

Thema: Dehydrierung.

Die erste Reaktionsstufe des AT-Verfahrens ist die katalytische Dehydrierung des n-Butans zu n-Butylen. Diese stark endotherme Reaktion wird hier großtechnisch in einem aussenbeheizten Röhrenofen durchgeführt, wobei der Katalysator von oben nach unten durch den Reaktionsraum bewegt wird. Die Wiederbelebung des Katalysators wird in einem gesondert aufgestellten Schachtofen vorgenommen.

Bei der technischen Durchführung dieser stark endothermen Reaktion, welche hohe Temperaturen von 500-600° erfordert, konnten einige interessante Beobachtungen an den Betriebsdehydrieröfen gemacht werden; die daraus entwickelten Verbesserungen werden im Folgenden kurz beschrieben:

Zunächst wurde festgestellt, dass der Umsatz in den 8 Bündeln des Dehydrierofens bei vollständig geöffneten Rauchgasdrosselklappen unterschiedlich war. Es wurden Differenzen von 10 - 12% im Olefingehalt des Reaktionsgases der einzelnen Bündel bestimmt; dies ergibt bei 20 %igem Umsatz Abweichungen von \pm 30 bis 40% vom mittleren Umsatz des Ofens. Die Ursache dafür war in ungleichmässiger Produktbelastung oder ungleichmässiger Rauchgasverteilung auf die einzelnen Ofenbündel zu suchen. Messungen an den Butangaseintrittsleitungen der 8 Bündel eines Ofens zeigten nur geringe Abweichungen von maximal \pm 10% vom Mittelwert der Butanbelastung. Durch Regulierung mit den eingebauten Drosselklappen im Rauchgasweg können gleichmässige Umsätze in allen 8 Bündeln des Ofens erzielt werden. Im waagrechten Wälzkanal waren drehbare Drosselklappen vorgesehen worden und die abziehenden Rauchgasmengen können durch senkrechtes Verschieben einer waagrechten Platte gegen die untere Öffnung des senkrechten Abzugskanals eingestellt werden. Mit Hilfe dieser Drosselklappen wurden die einzelnen Bündel bis auf Unterschiede von etwa 4% Olefingehalt abgeglichen; die Drosselklappen sind jetzt mit Hilfe von 2 - 3 cm breiten Rahmen genau eingepasst. Durch das genauere Einpassen konnten die Unterschiede im Olefingehalt auf nur noch 2% nach der Einregulierung eines Ofens vermindert werden gegenüber den etwa 4% im Anfahrzustand der Dehydrieranlage.

Im Betrieb erfolgt jetzt die Einregulierung der Ofenbündel auf gleichmäßigen Umsatz mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsgerätes, welches den Wasserstoffprozentgehalt im Spaltgas anzeigt; dieser ist dem Olerfingehalt annähernd gleichzusetzen. Wenn die Dehydrieröfen nach Temperatur gefahren werden, treten Umsatzschwankungen auf, welche während einer Messperiode merkbare Werte annehmen können. Wir arbeiten daher so, dass wir vor und nach jeder Messung an einem Ofenbündel auch den Wasserstoffgehalt im Ofenausgang messen und auf diese Weise die Umsatzschwankungen im gesamten Ofen bei der Bündelmessung durch Interpolation mit berücksichtigen. Wenn 2 Geräte zur Verfügung stehen, kann die Messung am Bündel und am Ofenausgang gleichzeitig vorgenommen und dadurch das Durchmessen eines Ofens zeitlich abgekürzt werden.

Im 1. Bild ist die Auswertung einer derartigen Messung aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve stellt den Wasserstoffprozentgehalt dar, die gestrichelte Kurve die an den Bündeln gemessenen Werte und die strichpunktierte Kurve die wahren Unterschiede unter Berücksichtigung der Schwankungen des Umsatzes des gesamten Ofens durch Korrektur des gemessenen Wertes. Das Bild 1 zeigt die Messung eines Ofens, bei welchem alle Rauchgasklappen vollständig geöffnet sind, also noch keine Einregulierung vorgenommen worden ist. Bei Unterschieden von nur 2% im Umsatz innerhalb der Ofenbündel würden sich die Fehler durch Schwankungen der gemessenen Werte im Ofenausgang ohne die Korrektur bereits sehr stark bemerkbar machen, was bei dem im Bild dargestellten Zustand wegen der grossen Differenzen an den Bündeln natürlich nur wenig der Fall ist.

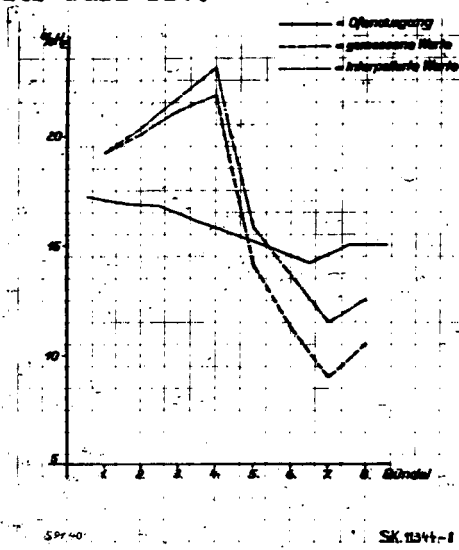


Bild 1: Umsatz der Ofenbündel eines Dehydrierofens mit geöffneten Rauchgasklappen gemessen mit dem Wasserstoffschreiber unter Berücksichtigung der Schwankungen des gesamten Ofenumsatzes.

AP 244/Erz. Referat Nr. 72
Dr. K. P.

Im 2. Bild wird die Einregulierung eines Ofens durch Wiedergabe der registrierten Messwerte gezeigt. In der 1. bis 3. Messung sind deutlich die Linien der Ofenausgangsschwankungen zu sehen, um welche sich links und rechts die gemessenen Werte der einzelnen Bündel gruppieren. Bei der 4. Messung, dem einregulierten Zustand, sind die einzelnen Bündel vom Ofenausgang nicht mehr zu unterscheiden, die Differenzen betragen 1 - 2% maximal (MV-% Wasserstoff). Bei der Einregulierung dieses Ofens wurde von einer Grundstellung der Rauchgasdrosselklappen ausgegangen, bei welcher die Klappen der Bündel 1 - 4 stark eingedrosselt und die Klappen der Bündel 5 - 8 ganz geöffnet waren; durch geringe Korrekturen dieser Grundstellung wurde das im Bild 4 gezeigte Ergebnis erzielt. Bei allen Dehydrieröfen bietet sich nach der Bündelausgleichung dasselbe Bild: Die Klappen der Bündel 1 - 4 sind stark gedrosselt, die Klappen der Bündel 5 - 8 nahezu oder ganz geöffnet. Für die Einregulierung des Ofens sind die Drosselklappen jeweils gleichmäßig stark gedrosselt oder geöffnet. Nach der Einregulierung läuft ein Ofen meist eine Woche oder noch länger, bis sich wieder eine kleine Nachkorrektur erforderlich macht.

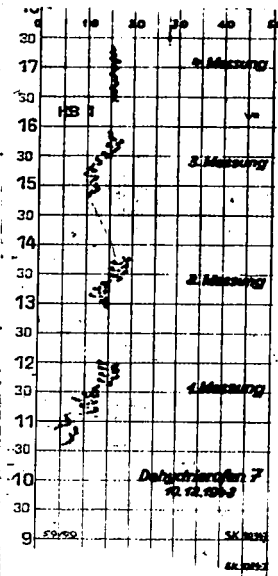


Bild 2: Einregulierung eines Dehydrierofens mit dem Wasserstoffsreiber.

Die Ursache der ungleichmässigen Beheizung der einzelnen Ofenbündel konnte bisher noch nicht einwandfrei aufgeklärt werden.