

30. April 1940.

Geheim!

001566

Bericht

Über die chemischen Versuchsbedingungen in der LT-Anlage.

Der Versuchsbetrieb der LT-Anlage gliedert sich in 3 hauptsächliche Abschnitte,

- 1.) die Herstellung von reinem C₇ aus Akhlebennin,
- 2.) die eigentliche Aromatisierung und
- 3.) die Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reinstabzol.

Auf eine ausführliche Beschreibung der Anlage sei hier verzichtet. Das beigelegte Schalischema (Abb.?) enthält alle wesentlichen Angaben.

I. Herstellung von reinem C₇ aus Akhlebennin.

Einwärts ist stabilisiertes Akhlebennin mit 20 - 25 % C₇-Gehalt. Die Destillation erfolgt in einer von Avenarius gebauten Kolonne von 800 mm lichter Weite mit 80 Glockenböden. Das Frischprodukt wird auf Boden 21 eingespeist, aus dem Dampf der Kolonne werden die Anteile C₇ als Kopfprodukt die Anteile C₇ abgezogen. Von den Böden 40 - 56 kann eine C₇-reiche Fraktion (etwa 90 % - 95 % C₇-Gehalt) in die aus 24 Glockenböden von 400 mm l.V. bestehende Seitenkolonne abgezogen werden. Das Kopfprodukt der Seitenkolonne wird auf Boden 56 der Hauptkolonne zurückgegeben, das Dampfprodukt der Seitenkolonne ist reines C₇ und wird über Wechsellagerung in den C₇-Vorratstank gedrückt. Die Einstellungen

700354

001687

in die Hauptkolonne beträgt 220 l/h, die Rücklaufmenge liegt zwischen 2,0 und 2,5 m³/h. Die Erzeugung an Rein-C₇ beträgt demnach ca. 90 l/h.

Die Durchführung der Destillation wurde so vorgenommen, daß eine konstante Rinstantmenge in die Hauptkolonne eingespeist wurde, der Wiederaufhocker zur Einstellung eines Rücklaufes von 2,0 - 2,5 m³/h mit einer konstanten Dampfmenge beaufschlagt wurde, das anfallende Nebenprodukt mit einem Schwimmer abreguliert wurde und eine konstante Kopftemperatur von 52° durch GST-Regler und Rücklaufmenge gehalten wurde. Je nach dem C₇-Schalt des Abkühlens konnte dann mehr oder weniger Produkt in die Seitenkolonne abgesaugt werden. Die Dampfmenge für den Wiederaufhocker der Seitenkolonne wurde ebenfalls konstant auf eine solche Höhe eingestellt, daß eine genügend große Rücklaufmenge vorhanden war. Da das an Boden der Seitenkolonne anfallende Produkt automatisch abreguliert wurde, konnte die Reinheit des dort anfallenden C₇, die in der Einhaltung einer Bodentemperatur von 95° zu erkennen war, nur dadurch eingestellt werden, daß mehr oder weniger Hauptprodukt dieser Kolonne wieder zur Hauptkolonne zurückgegeben wurde. Auf diese Weise gelingt es leicht, ein vollkommen C₅- und C₆-freies C₇ zu erhalten. Wichtig vor allem ist aber das vollständige Fehlen von C₈-Anteilen, da diese nach der Aromatisierung in der Teinolfraction erschweren und die Synthese von C₈ die Dichte des Teinols stark herabsetzen würden. Es zeigte sich jedoch, daß die Gefahr eines Einschleppens von C₈ in die Seitenkolonne bei der großen Anzahl der Böden der

700355

001608

Hauptkolonne nicht vorlag. Sicherheits halber wurde der Abzug der C_7 -reichen Fraktion aus der Hauptkolonne in die Seitenkolonne meist von den oberen Abzügen (48 oder 30) vorgenommen.

Die Untersuchung der Reinheit des anfallenden C_7 geschah mittels Feinschnittdestillation. Es erwies sich, daß C_5 - oder C_6 -Anteile niemals in der C_7 -Fraktion vorhanden waren. Zur Feststellung eines C_8 -Gehaltes wurde folgende Methode angewendet. Gleiche Teile C_7 -Fraktion und Reintoluol wurden gemischt und aus dieser Mischung das C_7 wieder vollständig abdestilliert. Aus der Dichte des zurückbleibenden Toluols konnte dann mit sehr großer Genauigkeit der C_8 -Gehalt errechnet werden. In den ersten Tagen nach der Inbetriebnahme wurden z.B. C_8 -Gehalte der C_7 -Fraktion bis zu 0,4 % festgestellt. Späterhin lag der C_8 -Gehalt aber immer unter 0,1 %.

Kopfprodukt und Bodenprodukt der Hauptkolonne wurden ebenfalls in der Feinschnittdestillation untersucht. Der C_7 -Gehalt des Bodenproduktes lag zwischen 5 % und 40 %. Das Kopfprodukt hatte einen C_7 -Gehalt von höchstens 1 %. (Vgl. dazu die Kurven der Abb.2).

Bei der Durchführung der halbtechnischen Destillation bereitete anfangs die geringe Einstellung der Menge der zur Seitenkolonne abzuziehenden C_7 -reichen Fraktion Schwierigkeiten. Es wurde damals zu wenig abgezogen. Die Folge war, daß ein überschüssige C_7 den dann noch einig möglichem Anzug suchte, nämlich mit dem Bodenprodukt der Hauptkolonne abließ. Das aber bedeutete eine Verringerung der C_7 -Inhalts. Das Bodenprodukt enthielt damals teilweise 40 % C_7 . Die Temperatur des unter-

100356

001669

sten Bodens lag bei 119°. In dem Maße wie größere Mengen Produkt zur Seitenkolonne abgezogen wurden, fiel der C₇-Gehalt des Bodenproduktes der Hauptkolonne, was sich in einem Steigen der Sumpftemperatur bemerkbar machte. (119° bis 132°). Aus Abb.3, in der die Beziehung zwischen Sumpftemperatur und C₇-Gehalt dargestellt ist, ist zu erkennen, daß man mit der Sumpftemperatur der Hauptkolonne sehr einfach die erforderliche Abzugsmenge der C₇-reichen Fraktion in die Seitenkolonne bei wechselndem C₇-Gehalt des Ausgangsbensins einstellen kann. Abb.4 gibt einen Überblick über die Temperaturen in der Haupt- und Seitankolonne bei Einstellung des richtigen Gleichgewichts.

Bei einem C₇-Gehalt des Bodenproduktes von 5 % und des Kopfproduktes von 1 % ergibt sich eine Sumpftemperatur von ca. 94 ° an 99,9%igen C₇. In einzelnen teilen sich die Fraktionen in Übereinstimmung mit Feinschnittanalysen des Ausgangs-Alkohlebensins etwa so auf:

- ca. 60 % < C₇,
- ca. 22 % C₇,
- ca. 18 % > C₇.

Die unangewiesenen Verluste liegen meist unter 1 % und sind wohl a.F. durch C₄-Verluste zu erklären.

100357

001670

II. Aromatisierung.

Der wesentliche Teil der Aromatisierung ist der Reaktor (vgl. Abb.5). Er besteht aus einem aus Eisenblech gefertigten Topf von etwa 1400 mm i.H. und etwa 1 m zylindrischer Höhe. Oben und unten ist je ein Mannloch, das mit einem pilzartigen Einbauelement, das nur Wärmeisolation mit Schlagschmelze gestopft ist, ausgefüllt ist. Das Gas tritt zunächst durch das innere Rohr dieses Filzes und wird dann durch 2 Lochreihen am Filzumfang in der in der Abbildung angedeuteten Weise auf die Kontaktoberfläche verteilt. Der Kontakt lagert auf einer Schicht von Raschigringen, die auf einem Lochblock mit möglichst vielen 10 mm weiten Löchern aufgelegt ist.

In unmittelbarer Nähe des Oufens sind eine Reihe von mit Prelluft gesteuerten Ventilen (2, 3, 2a, 3a, 2k, 3k) angebracht. Die Schaltung der Rohrverbindungen ergibt sich aus Abb.1. Es besteht die Möglichkeit, von unten und von oben mit heißer Luft bzw. heißem Wasserstoff zu blasen. Außerdem kann von unten und von oben kalte Luft in den Reaktor eingeführt werden.

Die Umschaltung der verschiedenen Gase : Luft, Wasserstoff und Rauchgas geschieht im kalten Teil der Anlage, und zwar so, daß jedes dieser Gase mit einem besonderen Gehäuse ausgestattet wird und die Druckströme dieser Gehäuse über entsprechende mit Prelluft gesteuerte Ventile (1, 4, 5, 5a, 5b) an eine gemeinsame Leitung angeschlossen sind. Durch diese Leitung geht dann jeweils eines dieser Gase über den mit der aus dem Reaktor

700256

091871

anstretenden Luft betriebenen Wirbelstromschlebin dem Erhitzer (Rohre aus Sierozal 8, indirekte Aufheizung mit Knochgas), um dann, auf Reaktions Temperatur vorgeheizt, in den Reaktor zu gelangen. Luft und teilweise auch Knochgas treten nach dem Passieren des Reaktors durch den Wirbelstromschlebin direkt ins Freie. Der Wasserstoff bläst über dem Reaktionsgeschlebin zum Wasserstoffgasometer zurück (Ventile 6 und 7).

Die Benzineinbeschlagung geschieht auf folgende Weise: Aus einer Maßverlage wird die C_7 -Fraktion mit einer Pumpe durch einen Benzinvorwärmer in die Fuleitung zum Reaktor kurz oberhalb des oberen Filzes gedrückt. Die Absperrung nach Reaktionsende erfolgt durch ein manuellgesteuertes Ventil (9) kurz vor dem Benzinvorwärmer. Durch ein danach angeordnetes Ventil (10) kann Knochgas zum Anschluss der Benzineinbeschlagung nach Schluss der Reaktionsperiode eingeleitet werden.

Der Benzinvorwärmer besteht aus einer etwa 30 m langen Schlinge aus V_2A -Rohr von 22 mm I.V. mit einem Ringquerschnitt von etwa 300 mm. Das kalte Benzin tritt unten in die Schlinge ein und verlässt dieselbe an oberem Ende verdampft und überhitzt. Die Schlinge ist in einem ausgemauerten Ofen eingesetzt, in dem in der in Abb. 1 angezeigten Weise seitlich von unten heiße Knochgase eingeführt werden. Die Benzineinbeschlagung beträgt ca. 20 l bzw. ca. 40 l pro halbe Stunde, je nachdem ob mit 10 Vol.-% oder 20 Vol.-% Einsatz gefahren wird. Die Temperatur der in dem Ofen eintretenden Knochgase sollte, damit eine Abkühlung der obersten Kontaktschicht vermieden wird, auf etwa 550° bei 10 Vol.-% Einsatz und auf etwa 490° bei 20 Vol.-% Einsatz gehalten werden.

00172

Die Reaktionsprodukte gelangen nach Verlassen des Reaktors über den Reaktionsgekühler zum Abscheider. Dort fallen ca. 85 % des Flüssigproduktes an. Das Gas wird über die Aktivkohleanlage, in der es die restlichen Benzolanteile verliert, und über eine Gasuhr zum Wasserstoffgasmeter geleitet, aus dem der Gasüberschuß, der nicht zur Reduktion des Kuprates verbraucht wird, abgelassen wird. (Ventile 9 und 7). Die in der Abkühlung anfallenden Benzolanteile enthalten außer etwa 5 % - 10 % C₄-Kohlenwasserstoffen 30 - 40 % unter 90° siedende Benzolanteile, 50 - 60 % C₇-Kohlenwasserstoffe und ca. 10 % Toluol.

Die Rauchgasabfuhr nach Beendigung der Reaktion nimmt nach Verlassen des Reaktors zunächst denselben Weg wie die Reaktionsprodukte, wird aber nach Passieren der Abkühlung in dem Wasserstoffgasmeter ins Freie gelassen (Ventil 11). Die zweite Rauchgasabfuhr zwischen Luftregenerierung und Wasserstoffbehandlung wird, wie schon oben erwähnt, genau wie die Verbrennungsluft ins Freie gegeben.

Das Zeit- und Mengenverhältnis bei der Aromatisierung war das folgende:

- 1.) 30 Minuten Reaktion mit 10 Vol.-% bzw. 20 Vol.-% Kuprate, bezogen auf die reine Kontaktmenge.
- 2.) 1 Minute Anblasen des Benzolverflüchtigers mit Rauchgas.
- 3.) 1 Minute Anblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca. 100 m³ pro Std. = 5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.
- 4.) 10 - 15 Min. (bei mehreren Versuchen länger) Luftbehandlung, ca. 600 m³/h = 30 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.

001570

- 5.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca.
 $150 \text{ m}^3/\text{h} = 7,5 \text{ cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.}$
- 6.) 12 - 15 Min. (bei den ersten Versuchen 5 Minuten) Wasserstoffbehandlung, ca. $200 \text{ m}^3/\text{h}$ bzw. ca. $400 \text{ m}^3/\text{h}$
 $= 10 \text{ cm/sec.}$ bzw. $20 \text{ cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.}$
- 7.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca.
 $150 \text{ m}^3/\text{h} = 7,5 \text{ cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.}$

Die letzte Rauchgasblase wurde später weggelassen, sie hatte nur analytische Bedeutung. Zeitweilig wurde bei der Klüftung 2 und 3 statt Rauchgas Wasserstoff zum Ausblasen des Benzolverdampfers und des Reaktors nach Beendigung der Reaktion verwendet, und zwar sowohl N_2H_2 -gemisch vom Kompressorhaus als auch Reaktionsgas mit ca. 80 % H_2 -gehalt. Es zeigte sich, daß die Verdrängung der Benzoldämpfe mit Wasserstoff in gleich guter Weise wie bei Verwendung von Rauchgas möglich ist. Dabei wurde die interessanteste Beobachtung gemacht, daß die Ausblaseung besser mit $100 \text{ m}^3/\text{h}$, d.h. mit $5 \text{ cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit}$ als mit $200 \text{ m}^3/\text{h}$, d.h. $10 \text{ cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit}$ erfolgt. Im ersten Falle ist schon, wie eine Untersuchung eines Teilgasstromes vor dem Reaktionsgefäßler zeigte, nach 1 Minute Klüftung kein Benzoldampf mehr festzustellen, im anderen Falle erst nach 2 Minuten dauernder Klüftung.

001674

Die erste, gegen Ende Dezember 1939 durchgeführte Füllung des Reaktors bestand aus einer Mischung von 70 Vol.-% Brockenmaterial und 30 Vol.-% Kontakt. Als Brockenmaterial wurde Silimanitrohrbruch von 4 - 6 mm Korngröße, als Kontakt der üblich Cr_2O_3 - Al_2O_3 -Kontakt (Bezeichnung "G₁") von 1 - 3 mm Korngröße verwendet. Da zur Zeit des Einfüllens nicht genügend Kontakt vorhanden war, betrug die Gaszuführung nur 1,1 m³. Die Füllhöhe war daher statt 1 m nur 71 cm.

Wie sich in Laborversuchen herausstellte, hatte der als Brockenmaterial verwendete Silimanitrohrbruch aus bisher noch nicht geklärten Gründen im Gegensatz zu anderen Brockenmaterialien eine Aktivitätsverminderung zur Folge. Der Kontakt "G₁" ergab z.B. ohne Zumischung von Brocken und nach Zumischung von Silimanitrohrbruch im Verhältnis 70 : 30 die folgenden Werte:

Ohne Brocken	480°	20 Vol.-% Einsatz	55-60 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt.
Mit Brocken	480°	20 Vol.-% Einsatz	40-45 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt.

Im Reaktor der II-Anlage war die Aktivität noch weiter vermindert, wenn man annimmt, daß die Temperaturmessungen in Laborefen und im Reaktor der II-Anlage übereinstimmen. Ein Aromatengehalt von 40 Vol.-% konnte bei 20 Vol.-% Einsatz erst bei einer Mitteltemperatur von 505° erreicht werden. Bei den ersten beiden Versuchen waren die Ausbeuten nur un- erheblich schlechter als in den Laborversuchen. Bei ca. 40 Vol.-% Aromaten im Flüssigprodukt ergab sich eine Flüssig- substanz von 85 - 86 Gew.-% bei 7 - 8 Gew.-% Croconol, 3 Gew.-% H₂ und 4 Gew.-% CH₄. Aber schon nach 80 Reaktionen setzte eine zunehmende Verschlechterung ein, bei etwa gleichem Aromaten-

100267

001075

gehalt stiegen die Crackgasverluste zuletzt bis auf 15 Gew.-%, die Kohlenstoffwerte bis auf 2 Gew.-%, so das die Flüssigwasseranteile nur 74 Gew.-% betrug. Außerdem war im Gegensatz zu Laborergebnissen eine bedeutend erhöhte Bildung von C_3 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen zu beobachten, das Flüssigprodukt enthielt statt 5 Vol.-% bis zu 16 Vol.-% C_3 , C_6 -Kohlenwasserstoffe.

War schon bei CH_4 -Verlusten von 9 % eine Durchführung der Regenerierung in der zur Verfügung stehenden Zeit von 30 Minuten nicht möglich, so wurde die Regenerierdauer noch mehr verlängert durch das gleichzeitig in immer steigendem Maße eintretende Ansteigen der Temperatur in den Heizstellen 3 und 5. Abb. 6 zeigt die Lage dieser Heizstellen im Ofen und gibt ein ungefähres Bild von der Temperaturverteilung im Reaktor bei der Reaktion. Die in gleicher Höhe, aber weiter zur Wand hin angeordneten Heizstellen 4 und 6 verhalten sich demnach vollkommen normal. Alle Heizstellen außer 3 und 5 stiegen bei der Kohlenstoffverbrennung um ca. 40° an, die Heizstellen 3 und 5 dagegen bei den letzten Versuchen um 200° bis 250° . Um die Temperaturen bei Reaktionsbeginn wenigstens einigermaßen wieder heruntersuholen, wurden Luftblaszeiten bis zu 2 Stunden benötigt. Wie in Abb. 6 dargestellt, hatte sich ein kegelförmiges Gebiet von hoher Temperatur ausgebildet, das zwar räumlich nur einen kleinen Teil der Reaktorfüllung ausmachte, unter Umständen aber doch sehr stark die Vermehrung der Gesamtkohlenstoff- und Crackgasverluste beeinflussen konnte.

Wir vermuteten, das der Grund für diese abnorme Temperaturverteilung eine schlechte Gasverteilung war. Beim

000363
001676

Ausbau der Reaktorfüllung ergab sich dann auch das folgende Bild. (Vgl. Abb.5). Die wenigen kleinen Löcher, die in die Mitte des unteren Pilses eingebohrt worden waren, waren mit Raschigringen und Kontakstaub fast vollständig verlegt. Der schmale Zwischenraum zwischen unterem Pils und Lochplatte, der in der Abb. schwarz eingezeichnet ist, war vollkommen mit Staub zu. So fiel also praktisch die gesamte Fläche zwischen dem Lochkreis des unteren Pilses für den Gasedurchtritt aus. Die Folge davon war eine zu geringe Beanspruchung des mittleren Teiles der Reaktorfüllung, besonders in den unteren Partien. Es entstand das in Abb.6 dargestellte Temperaturbild, das identisch ist mit dem Gasverteilungsbild. In dem mittleren Teil waren nämlich infolge zu geringer Beanspruchung die Umsetzungsbedingungen zu scharf, es bildete sich dort zu viel Kohlenstoff, wodurch wiederum die hohen Temperaturen entstanden.

Bei der zweiten Reaktorfüllung, die Anfang Februar durchgeführt wurde, wurden diese Erfahrungen verwendet. Der Deckel des unteren Pilses wurde abgeschnitten, so daß ein großer freier Raum unter der Lochplatte entstand. Die Lochplatte wurde entsprechend geändert (vgl. Abb.5). Auf einer Lage von Raschigringen, die sorgfältig von Hand in Winkel von 45° auf die Löcher der Lochplatte aufgesetzt waren, folgten zwei Lagen kleinerer Raschigringe. Darauf wurde das Kontakt- und Brockenmaterial im Volumenverhältnis 30 : 70 nicht wie bei der ersten Füllung gemischt aufgetragen, sondern in abwechselnden Lagen von Kontakt und Brocken von der Höhe von je 6 mm und

00384
001677

je 14 mm. Es hatte sich beim Ausbau der ersten Füllung herausgestellt, daß der Staubgehalt in verschiedener Höhe des Reaktors praktisch derselbe war. Er betrug etwa 15 % von Kontaktvolumen. Der Staub war, wie durch Vergleichsversuche festgestellt wurde, schon beim Mischen und Einfüllen der Kontaktbrockenmischung entstanden. Durch die etwas mühsamere Art der neuen Einfüllung sollte nach Möglichkeit diese Staubbildung vermieden werden.

Für die zweite Reakterfüllung wurde dasselbe Brockenmaterial wie für die erste Füllung verwendet. Auch der alte Kontakt wurde wieder eingefüllt. Durch Zugabe von neuem Kontakt wurde die Schichthöhe auf 1 m gebracht.

Der erste Versuch mit der neuen Füllung bestätigte die Annahme über den Grund der schlechten Temperaturverteilung bei den früheren Versuchen. Es ergab sich jetzt ein vollkommenes normales Temperaturbild:

Meßstelle 1 und 2 : 490°
" 3 und 4 : 510°
" 5 und 6 : 530°

Auch die Temperaturerhöhungen bei der Luftbehandlung waren identisch.

Die hohen Crackgas- und Kohlenstoffverluste traten ebenfalls nicht mehr auf: statt 9 g Gew.-% CH ergab sich 6 Gew.-%; statt 15 Gew.-% Crackgas jetzt 11 - 12 Gew.-%. Im Vergleich zu den Laborresultaten und zu den Resultaten in der kleinen halotechnischen Anlage (vgl. Bericht vom 15. Sept. 39) sind diese Werte jedoch noch als schlecht zu bezeichnen. Demals wurden bei gleichem Arsenatengehalt von ca. 40 Vol.-% 6 - 7 Gew.-% Crackgas und 4 Gew.-% CH erhalten.

300360

001679

Anfallend bei den letzten Versuchen war der verhältnismäßig starke Wassereinfluss bei dem Flüssigprodukt. Nach vollständigen Ausschalten der Möglichkeit, das Wasser von der Reaktion mit ins Flüssigprodukt der Reaktion gelangen konnte (durch Änderung der Leitungsführung) zeigte sich, das ein Teil des früher beobachteten Wassereinflusses direkt aus der Reaktionsperiode stammte. Es war aber von früheren Laborversuchen her bekannt, das Wasser bei der Reaktion die Umsetzung stark beeinträchtigt.

Zur gleichen Zeit wurden im Labor Versuche durchgeführt, durch die festgestellt werden sollte, ob statt der Rauchgaszwischenblasungen kurzzeitige Wasserdampfbblasungen möglich seien. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich wieder die starke Aktivitätseinflussung durch Wasser. Wurde nach der Wasserstoffbehandlung kurz vor der Reaktion 1 Minute lang Wasserdampf geblasen, so fiel der Aromatengehalt des Flüssigproduktes z.B. sofort in der ersten nachfolgenden Reaktion von 16 g auf 12 g. Nach Weglassen der Wasserdampfbblasung stieg der Aromatengehalt wieder bis auf den alten Wert. Würden die Wasserechldigungen längere Zeit wiederholt, so traten auch Damperechldigungen ein. (Dartiber wird demnächst ausführlicher berichtet). Sollte man bei Wasserechldigung trotzdem einen höheren Aromatengehalt halten, was durch Steigerung der Temperatur zum Teil gelang, so wurden z.B. folgende Werte erhalten:

<u>15 Vol.-%</u> Aromaten	81 Gew.-% Flüssigsubstante
11 "	Crackgas
3 "	H ₂
5 "	CH ₄

also ganz ähnliche Werte wie bei Versuch L₁₇. 001680

Es lag daher nahe, als Ursache des schlechteren Arbeitens des Kontaktes in der LT-Anlage auch eine Schädigung durch Wasser anzunehmen. Es wurde nämlich sowohl Wassergas als auch Wasserstoff in Gasometer über Wasser aufgefangen. Wegen der strengen Kälte war nun teilweise eine etwas zu starke Beheizung der Gasometer mit Dampf vorgenommen worden, so daß das austretende Gas wohl z.T. bei 30° - 40° wasserdampfgesättigt war. Ferner stellte es sich heraus, daß das Wasserstoffgebilde mit der Zeit stark undicht geworden war und ca. 10 % Luft mit ansaugte. So entstand bei der Reduktion eine zusätzliche Wasserbildung, die vor allem auch die obersten Kontaktschichten, die bei fortschreitender Reduktion nach anfänglicher Reduktionsfeuchtigkeit an sich trocken gelassen werden sollten, immer wieder benetzte.

Um diese ganzen Möglichkeiten auszuschalten, wurde erstens statt des zumindest bei 20° wasserdampfgesättigten Kreislaufwasserstoffes zur Reduktion trockenes N_2H_2 -gas aus der Leitung von Kompressorcabana verwendet, das aus der Druckleitung in den Reaktor entspannt wurde, und zweitens statt des von der Herstellung ebenfalls feuchten Wassergases trockener Stickstoff aus der Leitung benutzt, der in Gasometer über Öl aufgefangen wurde. Erst dieser Maßnahme trat zunächst noch keine wesentliche Besserung ein. Erst als statt der 5 Minuten dauernden Wasserstoffbehandlung (mit 200 m³/h) 12 - 15 Minuten lang geblasen wurde, konnten gute Resultate erhalten werden. Die kurze Zeit von 5 Minuten genügte nicht, den gesamten Kontakt zu reaktivieren. In diesem Falle wurde bei

der Reaktion die Reduktion fortgesetzt, was sich durch Wasserbildung bei der Reaktion bemerkbar machte. In anderen Fällen trat keine Wasserbildung während der Reaktion mehr auf, obwohl, wie Abb.7 zeigt, auch mit 15 Minuten die Reduktion noch nicht vollständig beendet ist.

Wie stark die Reduktion vom Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Wasserstoffs abhängig ist, zeigt ebenfalls Abb.7. Es hat aus der Form der dort dargestellten Kurven zunächst den Anschein, als ob die Reduktion beim Klappen mit feuchtem Wasserstoff schneller beendet sei. Betrachtet man aber die gesamtgebildete Wassermenge, die ein Maßstab für die Stärke der durchgeführten Reduktion des Kontaktes ist, so erkennt man, daß beim Klappen mit trockenem Wasserstoff eine ganz erhebliche Menge mehr an Wasser gebildet wird (in den ersten 15 Minuten z.B. 2,6 kg bei trockenem Wasserstoff gegen 1,3 kg bei 20° feuchtem Wasserstoff). Wie später noch angeführte Versuche zeigten, führte eine Reduktion selbst von 15 Minuten mit bei 10° feuchtem Wasserstoff daher auch nicht zum Ziel. Auch bei Verwendung von nur bei 0° mit Wasserdampf gesättigtem Wasserstoff wurden, wie in Laborversuchen, über die demnächst berichtet wird, festgestellt wurde, keine befriedigenden Resultate bei der Reaktion erzielt.

Bei Anwendung von trockenem Wasserstoff aus der Leitung für die Dauer von 12 - 15 Minuten und trockenem Stickstoff aus der Leitung statt Sauerstoff konnten dagegen recht gute Ergebnisse erhalten werden, und zwar sowohl bei 10 Vol.-% Sauerstoff und 400° als auch bei 20 Vol.-% Sauerstoff und 510° Mitteltemperatur. In Tabelle 1 sind diese Versuche zusammengefaßt.

790363

001882

Bei Kohlenstoffwerten von 3 % - 4 % können die normalen Luftblasensiten von 10 - 15 Minuten eingehalten werden, so daß bei 12 - 15 Minuten Wasserstoffbehandlung und kurzen Stickstoffzwischenblausungen die Gesamtregenerierzeit von 30 Minuten nicht mehr überschritten wird.

Die Mittelwerte aus den in Tabelle 1 zusammenge-
stellten Versuchen sind folgende:

Das Flüssigprodukt enthält 16 Vol.-% Toluol und 5 Vol.-% unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe.

Flüssigsubstanz	88 Gew.-%
Crackgas	<u>6 "</u>
H ₂	3 Gew.-%
CH ₄	<u>3 "</u>

Das sind dieselben Ergebnisse wie im Laberversuch und in der kleinen halotechnischen Versuchsanlage, obwohl die Temperaturen in LT-Reaktor um 20. 10° höher liegen als üblich und obwohl der größte Teil des Kontaktes schon nahezu 1 Stunde in Betrieb ist und dabei denselben Schädigungen durch Wassereinwirkung ausgesetzt war.

Wie schon oben erwähnt, genügt eine Reduktion mit 10° feuchtem Wasserstoff nicht. Bei den beiden Versuchen L₂₅ und L₂₆ wurde bei 5° - 10° mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff, und zwar bei L₂₅ Kreislaufwasserstoff aus der Reaktion und bei L₂₆ Kreislaufsynthesegas verwendet. (Der Gasometer wurde mit Öl gefüllt). Außerdem wurde durch geeignete Maßnahmen ein Anströmen von Luft in Wasserstoffgebilde verhindert. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sinkt bei gleichen sonstigen Bedingungen der Arsenatengehalt von durchschnittlich 15 g auf 21 g, die Crackgas- und Kohlenstoffbildung bleibt dieselbe.

700370

001683

die Bildung von Leichtbenzin steigt von 1,1 auf 1,1 bis 2,1.
Im Vergleich zu Versuch L_{27} (vgl. Seite 13) sind die Werte
entsprechend dem gegenüber ^{damals} geringeren Feuchtigkeits-
gehalt des Wasserstoffs und durch Ausschaltung der Sättig-
ungslichtigkeit merklich besser.

Der Prüfung der Frage, ob auch das Benzolgas vollstän-
dig trocken sein muß, wurde beim Versuch L_{31} statt Stickstoff
bei etwa 10° mit wasserunempfindlichem Benzolgas verwendet.
Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist keine Beschädigung zu er-
kennen. In Über einstimmung damit wurde in Laborversuchen ge-
zeigt, daß auch bei 20° mit wasserunempfindlichem Stickstoff
keine Beschädigungen hervorruft. Die früher teilweise durchge-
führte Benzolgaswäsche nach der Wasserstoffbehandlung muß
allerdings jetzt entfallen. Hilft man ähnlich nach der Reak-
tion noch 1 Minute lang mit feuchtem Benzolgas, so sinkt sofort
der Aromatengehalt des Flüssigproduktes von 35 - 40 Vol.-% auf
15 - 20 Vol.-% ab.

^{bedeutet} ~~Benzenwasserstoff~~ kann also genutzt werden, das sowohl
Luft als Benzolgas in bei normaler Temperatur wasserunemp-
findlichem Zustand verwendet werden können, daß aber der Reak-
tionswasserstoff, mit dem vor der Reaktion genügend lange Zeit
(z.B. 12 - 15 Minuten) geschlossen werden muß, vollständig trocken
sein muß. In Laborversuchen wird z.St. noch die weitere Gewin-
nigkeit festgestellt, bis zu der man die Menge und die Art des Benzol-
gas evtl. verringern kann. Aus Gründen der Überregulierung wird es
jedoch zweckmäßig sein, dieselbe Strömungsgeschwindigkeit wie
bei der Luftwäsche auch für die Wasserstoffbehandlung einzu-
halten. In der Zeit aber wird man voraussichtlich nicht verwen-

700321

001684

lich unter 10 Minuten heruntergehen dürfen.

Die Trocknung des zur Reduktion benötigten Wasserstoffs kann mit Silicagel durchgeführt werden. In der II-Versuchsanlage ist eine Trocknungsanlage im Bau, die mit Glycol betrieben werden soll.

Zur Zeit wird außerdem ein neuer Reaktor eingebaut, der im wesentlichen wie der alte Reaktor konstruiert ist, es aber gestattet, Kontaktfühlröhren bis zu 2 m durchzusetzen. Dabei soll vor allem die Temperaturverteilung bei Kontaktfühlröhren von über 1 m studiert werden. Die Thermoelemente sind so angeordnet, daß sie auch bei gefüllten Ofen angewechselt werden können. Das ist wichtig, denn beim alten Reaktor waren in letzter Zeit Schwierigkeiten bei der Temperaturmessung aufgetreten. Die mittleren und besonders die unteren Meßstellen gaben bei der Regenerierung zu starke Anschläge, die nicht den geringen Kohlenstoffwerten der letzten Versuche entsprachen. Da beobachtet wurde, daß bei Unterbrechung der Luftbehandlung diese Temperaturen schneller abfielen als bei Fortsetzung der Luftblaseung, konnte angenommen werden, daß sie nicht die wahren Temperaturen der entsprechenden Kontaktfläche anzeigten. Es konnte festgestellt werden, daß die Thermoelemente aus Sieromal 6 undicht geworden waren und sehr stark verunreinigt waren (CO_2 -Schicht des bei der Luftbehandlung durch die Thermoelemente austretenden Gases 12 μ). Es muß angenommen werden, daß durch Korrosion zunächst eine kleine Undichtigkeit entstand und dann durch Kohlenstoffablagerung und örtliche Temperatursteigerung der Angriff zunehmend verstärkt wurde.

700372

001685

In den letzten Tagen vor Abbruch der Versuchsreihe wurden teilweise Temperaturen von 1000° gemessen. Beim Ansehen der Reaktorverfärbung zeigte sich daher auch, das das mittlere Messrohr zum kleinen Teil, das untere Messrohr fast vollständig weggeschmolzen war.

Auch die Verfärbung des Reaktors und die Färbung an den beiden Deckeleinsätzen waren etwas herabgefallen, aber doch nur in sehr geringem Maße. Stärker angegriffen war das Lochblech, das aber nicht wie der Reaktor und die Reaktorfüßgen aus Stironal 8, sondern aus dem nicht so temperaturbeständigen Material Duro CS 65 bestand. An dem Rohr zwischen Steamhitzer und Reaktor konnten bis auf eine ganz geringe Restschicht kaum Veränderungen festgestellt werden. Nach Ansicht des Herrn Dr. Schiffler von dem Zählrohrwerken, der sich zusammen mit Herrn Kattermann die verschiedenen Teile nach dem Ansehen am 24.4. ansehen, bestanden bei Verwendung von Stironal 8 keine Bedenken bezüglich der Haltbarkeit des Messrohrs. Die Beobachtung des Angriffes von Duro CS 65 und Stironal 8 durch die wechselnde Zusammensetzung in oxydierender und reduzierender Atmosphäre zeigt andererseits aber in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen (vgl. Bericht vom 15. Sept. 39) wieder, das man bei der Konstruktion des Reaktors möglichst glatte Metalloberflächen schaffen sollte.

Sun Dahin soll noch kurz die Frage der Temperaturbehandlung behandelt werden. Unter Zugrundelegung der Mittelwerte aus Tabelle 1 ergeben sich durch Rechnung für den Fall der vollständigen Aufarbeitung des eingesetzten Reaktors die folgenden Zahlen:

700373

001486

Aus 1000 kg Frischheften entstehen bei 1292 kg Gesamtgewicht

622 kg Salzsäure

57 kg Wasserstoff

75 kg unter 90° siedende Sulfonkohlenwasserstoffe

57 kg Öl

113 kg C₂ - C₄ - Kohlenwasserstoffe

Die Salzsäureabsatz beträgt also 584,70 kg.

Der Gesamtgewichtsumsatz ist hier relativ hoch, da nur mit einem Aromatengehalt von 16 Vol.-% statt 40 - 45 Vol.-% gearbeitet wurde. Es ist möglich, das die Ausbeute bei Verwendung eines neuen Kontaktes statt des 4 Monate alten und wassergeschädigten jetzigen Kontaktes und bei Verwendung von anderem Breckenmaterial noch etwas gesteigert werden kann.

Bei obiger Rechnung sind die unausgewiesenen Verluste, die durch Ofenundichtigkeiten und dergleichen entstehen können, nicht berücksichtigt worden. Diese Verluste betragen teilweise bis zu 10 %, konnten dann aber immer durch Undichtigkeiten oder dergleichen erklärt werden. Bei dichten Reaktor und genauer Messung der Einsatz- und Endprodukte ergeben sich unausgewiesene Verluste von 1 - 4 %.

III. Aufarbeitung des aromatisierten Produktes zu Isobutylol

Die Untersuchung des bei der Aromatisierung anfallenden Flüssigproduktes erfolgt durch Feindestillation. In Abb. 6 ist eine derartige Siedeanalyse dargestellt. Das bei der Destillation aufgefangene Tiefpunktfraktionat wird durch Feindestillation untersucht. Es enthält etwa 10 % C₂, 40 % C₃ und 50 % C₄-Kohlenwasserstoffe. Die bis 90° siedenden Sulfonkohlenwasserstoffe werden gesondert durch Destillation aufge-

Durchschrift

700374

001637

(vgl. Abb. 8a). Sie enthalten beispielsweise 25 % C_5 -Fraktion mit 60 % Olefingehalt, 14 % C_6 -Fraktion mit 50 % Olefingehalt (aus der Jodzahl ermittelt) und ca. 15 % Benzolgehalt (aus der Dichte errechnet), 23 % einer bei 80° siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt und 60 % Benzolgehalt (?) (errechnet aus der Dichte) und schließlich 18 % einer bei $90 - 91^\circ$ siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt, die auf Grund ihrer Dichte und Siedelage wohl hauptsächlich aus Methylbenzol bestehen wird. Nimmt man zur ersten Orientierung an, daß die 40 % Paraffinanteile der Benzolfraktion zu gleichen Teilen aus C_6 - und C_7 -Kohlenwasserstoffen bestehen, so errechnen sich folgende Werte für die Zusammensetzung der die 90° siedenden Verfraktion:

25	Vol.-%	C_5 -Paraffinkohlenwasserstoffe
17	"	C_6 -Paraffinkohlenwasserstoffe
16	"	Benzol
42	"	1- C_7 -Paraffinkohlenwasserstoffe

Das würde bedeuten, daß fast die Hälfte der Verfraktion aus wahrscheinlich noch zur Teilmehlbildung verwertbaren C_7 -Kohlenwasserstoffen besteht und daß somit die erreichbare Methanolenbeute gegenüber dem früher angeführten Kohlen noch etwas größer wäre. Es soll daher demnächst untersucht werden, ob diese 1- C_7 -Kohlenwasserstoffe zur Teilmehlbildung geeignet sind und dann soll der Schnitt der Verfraktion evtl. entsprechend verlegt werden.

Zur Vereinfachung der Untersuchung des aromatisierten Flüssigproduktes wurde später die Feindestillation nur bis 90° durchgeführt. Das Tieftendensat wurde in C_3 -, C_4 - und C_5 -Kohlenwasserstoffe durch Siedestillation zerlegt. Die über 90°

00372
001688

niedrigen Anteils, die Heptan, Heptan und Toluol enthalten, können dann durch Dichte- und Jodzahlbestimmung nach der in 1. Aramatisierungsbericht vom 24. Februar 1930 auf Seite 5 dargelegten Methode analysiert werden. Als Ergebnis einer solchen Untersuchung erhält man u.B. folgende Zahlen:

C_{12} -, C_{14} -Kohlenwasserstoffe	0,4 Vol.-%
Unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe	3,0 "
$C_7^{H_{14}}$	0,6 "
$C_7^{H_{16}}$	52,4 "
Toluol	33,6 "

Die so ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den durch Destillation erhaltenen Zahlen.

Die Aufarbeitung der Flüssigprodukte in der IS-Anlage erfolgt in einer Klammendestillation (vgl. Abb. 1). Diese Destillation besteht aus einer Klasse, die mit 2,0 - 2,5 m³ gefüllt werden kann, und einer damit verbundenen Glockenabsauganlage mit 60 Böden von 600 mm Lichter Weite. In die Klasse bei der Destillation etwa 1 m³ Benzol aufnimmt, ist die Klasse mit einer Füllung von höchstens 2,5 m³ zu Klein. Bei der Destillation fallen daher in Verhältnis zum Einsatz zu große Seitenfraktionen an. In Abb. 9 ist eine bei einer solchen Klammendestillation aufgenommene Siedekurve dargestellt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das zuletzt anfallende Destillat eine Dichte von 0,885 erreicht hat. Der bis 90° siedende Vorlauf geht zusammen mit dem Kopfprodukt der Hauptdestillation zur Benzolveredung zurück. Die C_7 -Fraktion wird dem Klammstaprodukt für die Aramatisierung beigegeben. Die Seitenfraktionen, die zwischen 99° und 110° siedet, kommt in einem

700376

001689

besonderen Feak und wird bei der nächsten Klarsandstillation noch einmal eingesetzt. Der Rückstand enthält die Schwefelaktion. Er muß, da der von dem Fertigtolcol verlangte Schwefeläuretest unter 0,3 liegen muß, noch raffiniert werden.

Diese Raffination wird in üblicher Weise mit Schwefelsäure und Alkalinauflösung ausgeführt. Bei der ersten im Betrieb durchgeführten Raffination entstanden durch die Bildung von verhältnismäßig großen Mengen fast unzerstörbarer Emulsion Schwierigkeiten. Es muß angenommen werden, daß inwieweit die verschiedenen Verunreinigungen der neu angefahrenen Anlage die Ursache waren. Auch bei späteren Raffinationen wurde z.B. beobachtet, daß bei trübem, Schwefel- und Eisenoxydteilchen enthaltenden Produkten die Emulsionbildung sofort stark vermehrt war. Bei anderem Einsatzprodukt konnte die Emulsionbildung zwar auch nicht restlos verhindert werden, war aber doch nur unwesentlich.

Die Behandlung erfolgte in einzelnen in folgender Weise: 500 l Rückstandstolcol aus der Klarsandstillation werden nach Filtration über einen Tuchfilter in einen Rührtopf eingefüllt. Nach Zugabe von 10 l konz. technischer Schwefelsäure wurde 10 Minuten lang umgerührt. Nach weiteren 30 Minuten konnte die schwarze, z.T. ölige Säure ohne Emulsionsschicht abgelassen werden. Mit 10 l Wasser wurde darauf nachgespült und das Wasser nach einigen Umdrehungen des Rührers wieder abgelassen. Dabei trat etwa 72 l Emulsion auf. Diese Nachspülung mit Wasser war zweckmäßig, um die noch im Topf, z.B. an den Rührern, zurückgebliebenen Säurereste herauszuspielen. Dann wurden 50 l 5%ige Soda-Lösung zugegeben, 10 Minuten

Durchschrift

100377

001690

Sonder und nach 30 bis 60 Minuten Stehulassen die überige Schicht und etwa 2 l Emulsion abzulassen. Zwei weitere Wäsungen erfolgten mit je 30 l 0,5 %iger Seiflösung in der gleichen Weise. Jedermal wurden etwa 2 l Emulsion beobachtet. Wichtig für eine saubere Abtrennung war ein sehr langsames Abziehen der überigen Phase. Die Emulsionsschichten enthielten nur wenig Teinol. Die Gesamteinolaberte bei der Raffination kann mit etwa 25 % angegeben werden. Daraus wird auf Grund von Laboruntersuchungen über die Hälfte bei der Schmelzabreinigung verloren. Ein Unterschied bei der Raffination von Mehlschmelz und Mehlschmelz aus der Klasse und Mehlschmelz konnte praktisch nicht festgestellt werden.

Das raffinierte Produkt wird zur Abtrennung des Mehls ständes noch einmal destilliert werden. Diese Destillation soll ebenfalls in der oben beschriebenen Klassendestillation durchgeführt werden. Da noch nicht genügend große Mengen zur Verfügung standen, erfolgte die Destillation bisher in einer kleineren Klasse mit Kochringkolonne. Zunächst kann auch eine größere Charge in der Klassendestillation der 12- Anlage durchgeführt werden.

Nach Laboruntersuchungen enthält das aus den damer- ligen Versuchen erhaltene raffinierte, aber noch nicht destil- lierte Teinol 25 bis 30 % Mehlschmelz. Von dieser Mehlschmelz niederten über die Hälfte über 100°. Es ist möglich, daß das aus den letzten guten Versuchen gewonnene Teinol kleinere Mengen Mehlschmelz hat als das aus dem durch Wasserdampfreinigung gestörten Versuch. Die Untersuchungen müssen noch durchgeführt werden.

Durdschrift

700378
001691

Das bisher hergestellte Reinstalz hatte folgende Daten:

Herzigeleiteter Siedepunkt: 110,0 (theoret. 110,00)	Verschleiss d. <u>Reinstalz</u>
99% gehen nach Kolmer-Spitzer über innerhalb von 0,5	0,0
99% gehen nach Kolmer-Spitzer über innerhalb von 0,3	0,0
Reinheit: praktisch 0	0,3
Jodzahl: 0	0,4
Dichte bei 20° : 0,8664	0,8664

Die Vorschriften des Reinstalverbandes sind also weit unterschritten. Nur in Falle der Dichte liegt unser Produkt direkt an der Grenze des oberen Toleranzwertes. Man ist aber zu bemerken, daß der gesicherte Literaturwert nach Zusammenstellungen der V.O.P.C. für 20° 0,86697 ist. Das heißt also, daß das in der LF-Anlage hergestellte Salz fast die theoretische Dichte hatte und es kein ist, daß es dem Reinstalz bis auf eine gewisse Verunreinigung abgestellter R.V.-Vorschriften (Angabe von Dr. Voller) entspricht.

Wolling

1. Stelle.

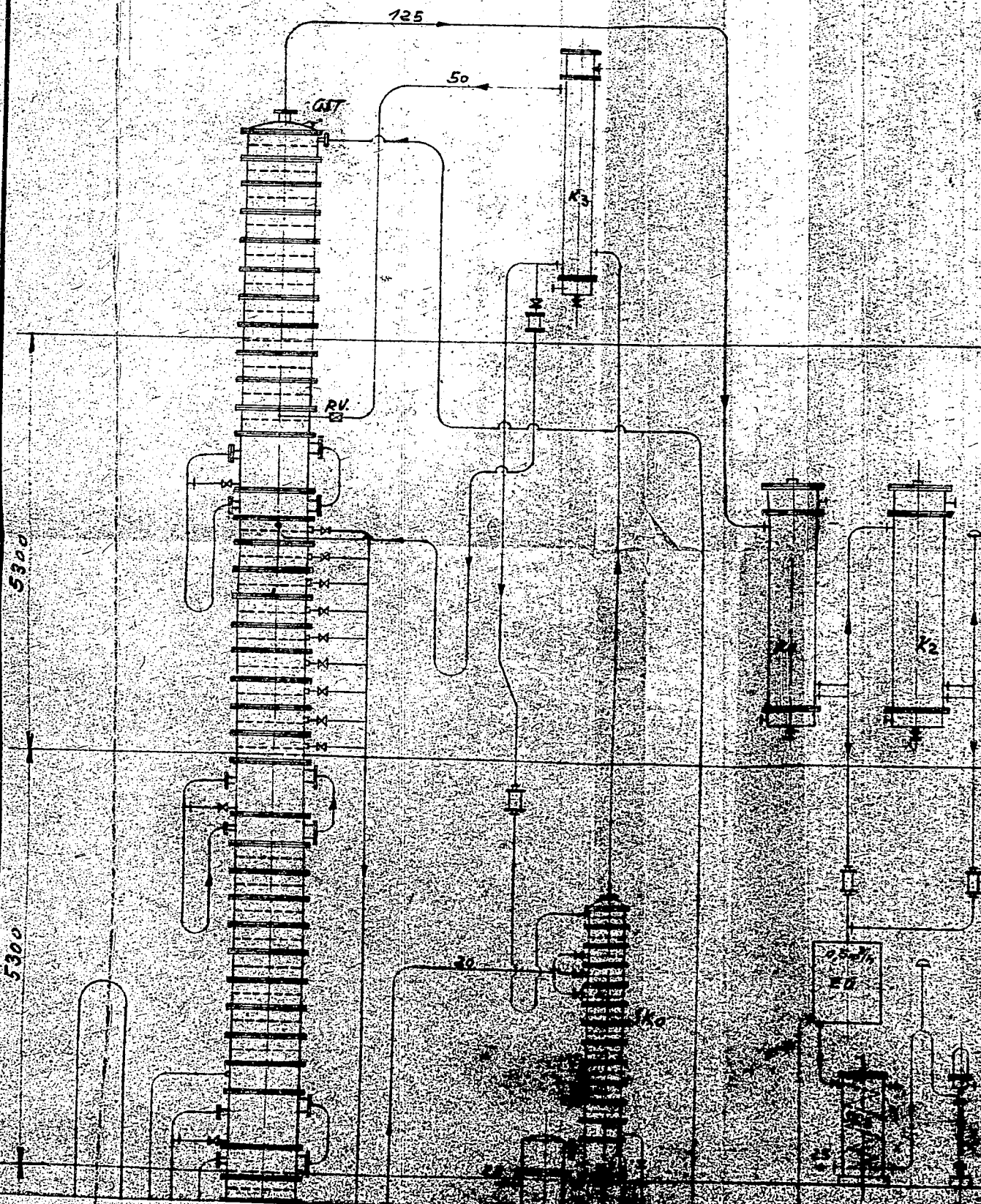
700379
 1692

Versuchs-Nr.	Mittel- wertig.	Vol. % Mineral	Zus. Fluorgerüst, Vol. % Mineral einlagerung	Vol. % Mineral einlagerung	Fluorgerüst, Vol. % Mineral einlagerung	Temperat. Grad C	Zeit Minuten	Vol. % Mineral einlagerung	Fluorgerüst, Vol. % Mineral einlagerung
1	470°	10 %	3 %	37 %	22 %	450°	10	37 %	22 %
2	480°	10 %	6 %	37 %	22 %	450°	10	37 %	22 %
3	490°	10 %	5 %	34 %	22 %	450°	10	34 %	22 %
4	480°	10 %	6 %	41 %	22 %	450°	10	41 %	22 %
5	510°	20 %	5 %	30 %	22 %	450°	20	30 %	22 %
6	510°	20 %	6 %	37 %	22 %	450°	20	37 %	22 %
		<u>Tabell. 1</u>		<u>Tabell. 2</u>					
7	480°	10 %	9 %	22 %	22 %	450°	10	22 %	22 %
8	480°	10 %	7 %	21 %	22 %	450°	10	21 %	22 %

LARGE
DOCUMENT
SECTION

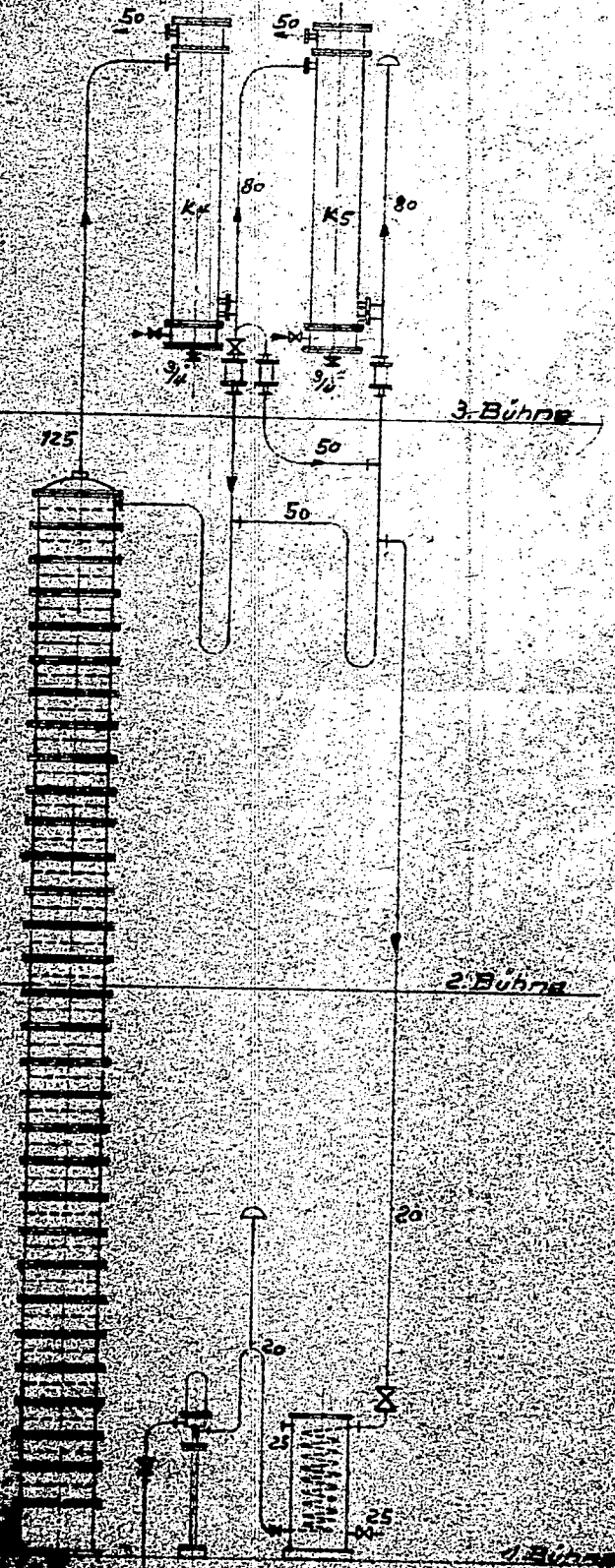
1693A

Destillations-Kolonne



1693 B

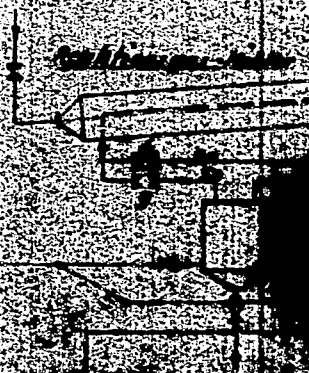
Blasen-Destillation



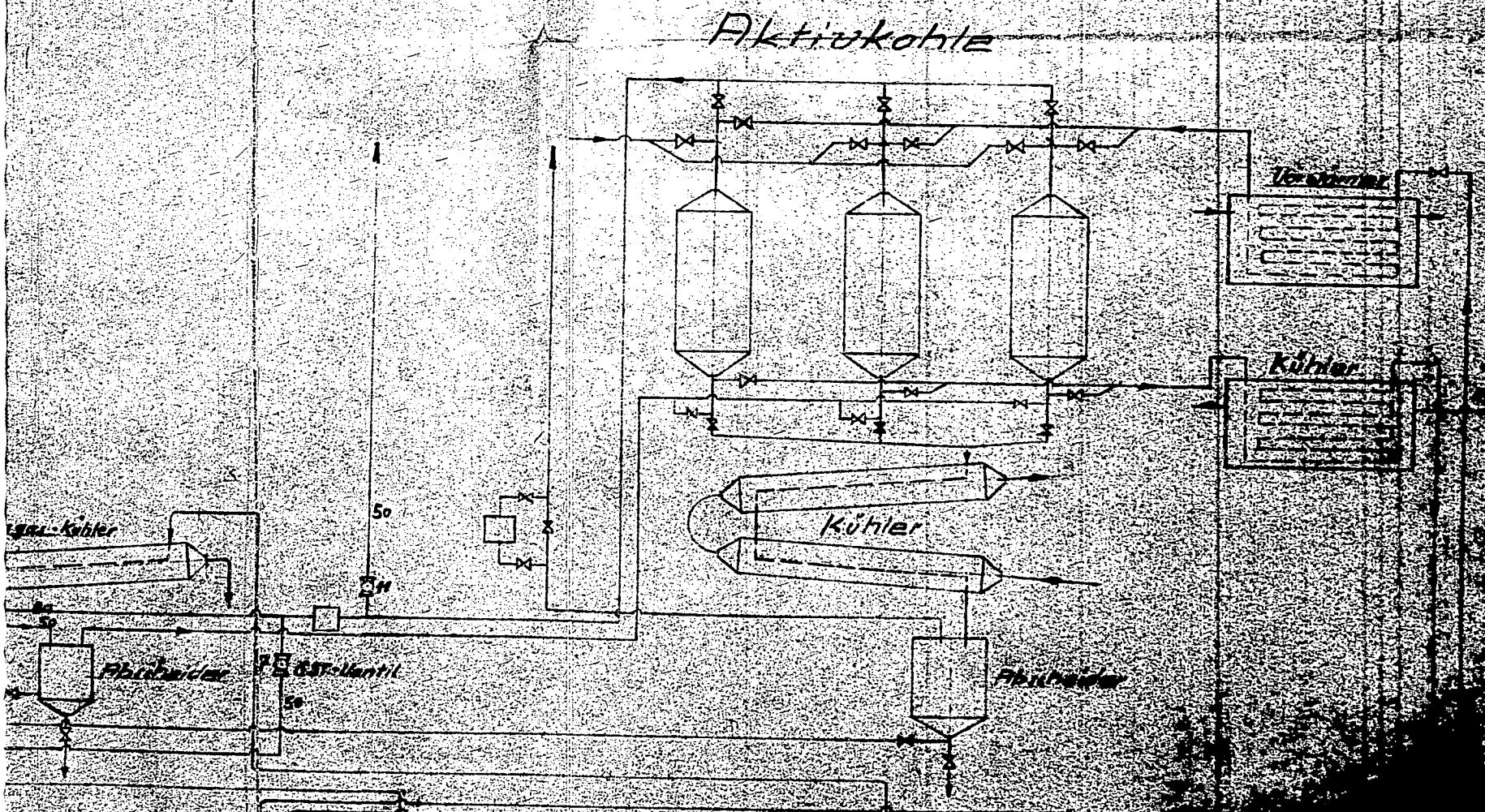
16430

Behälter

Behälter

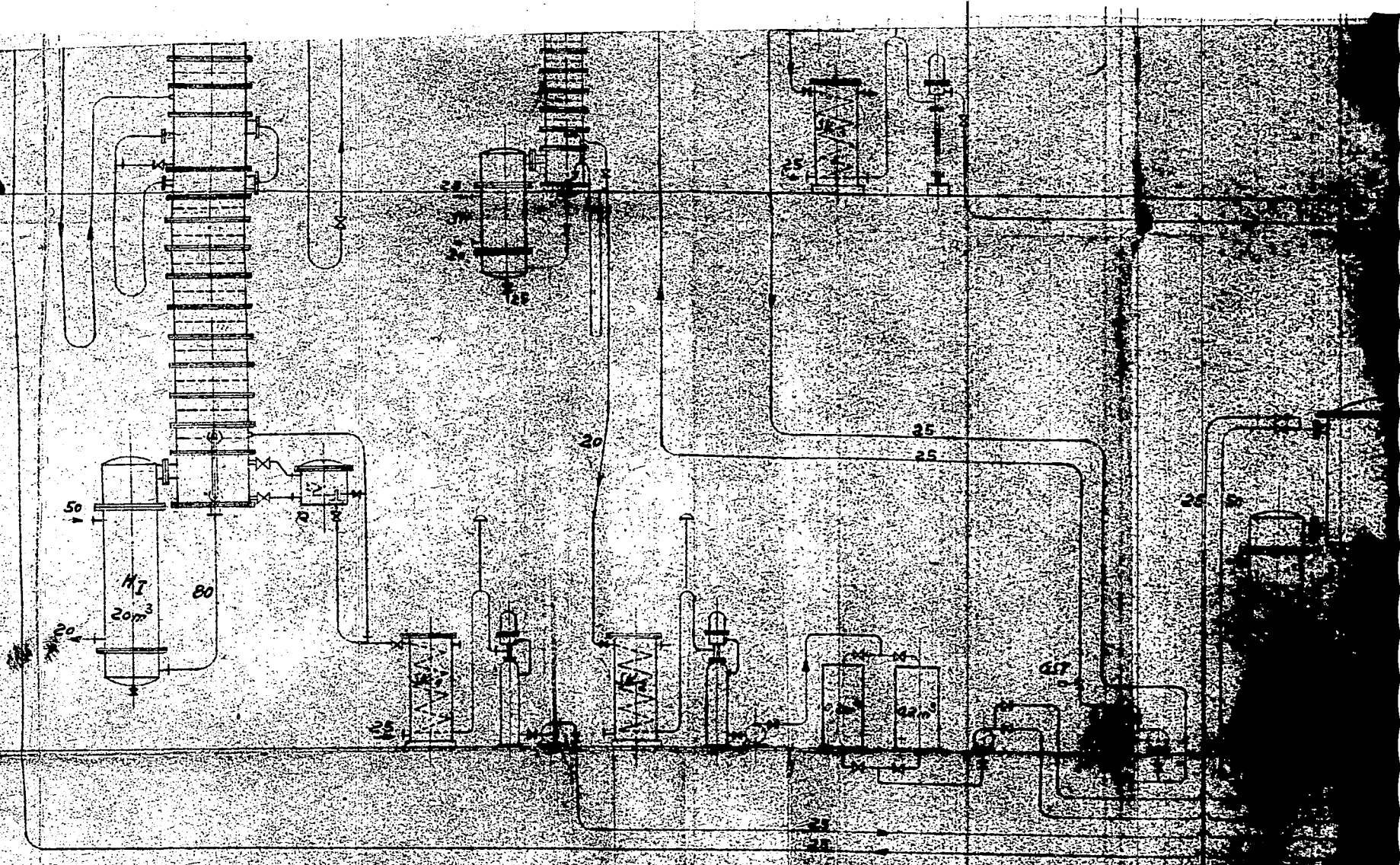


1693D



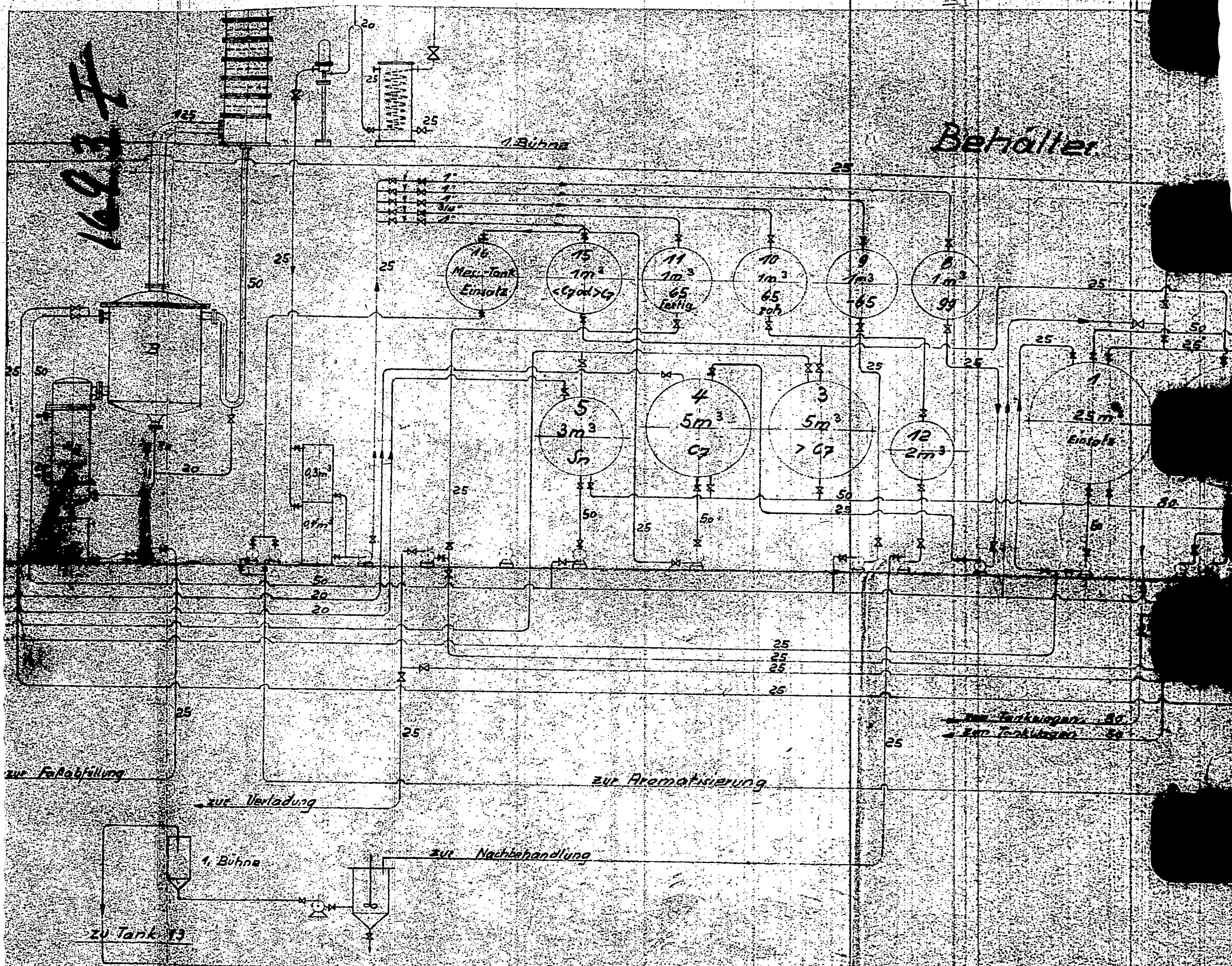
1693E

6800

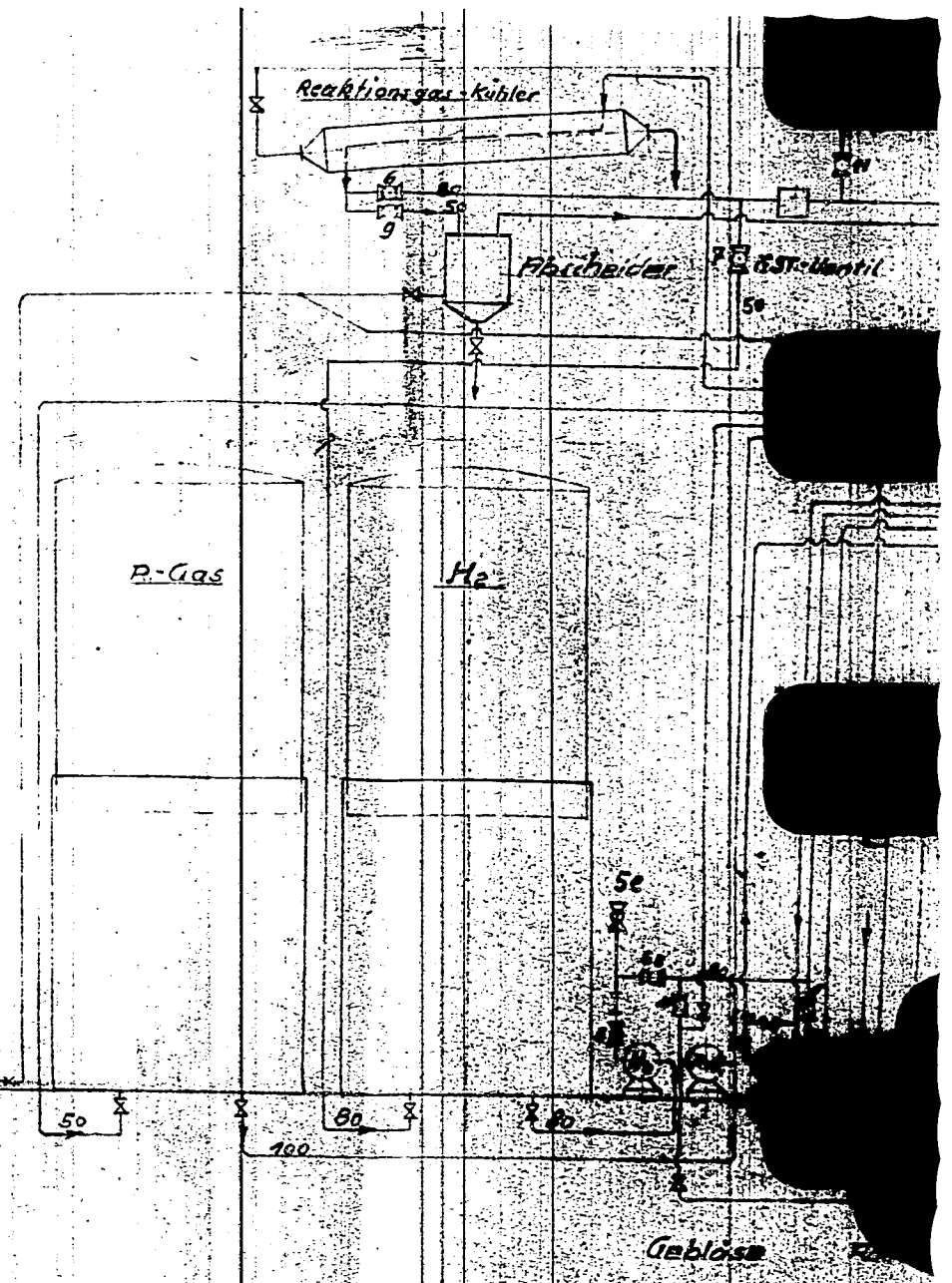
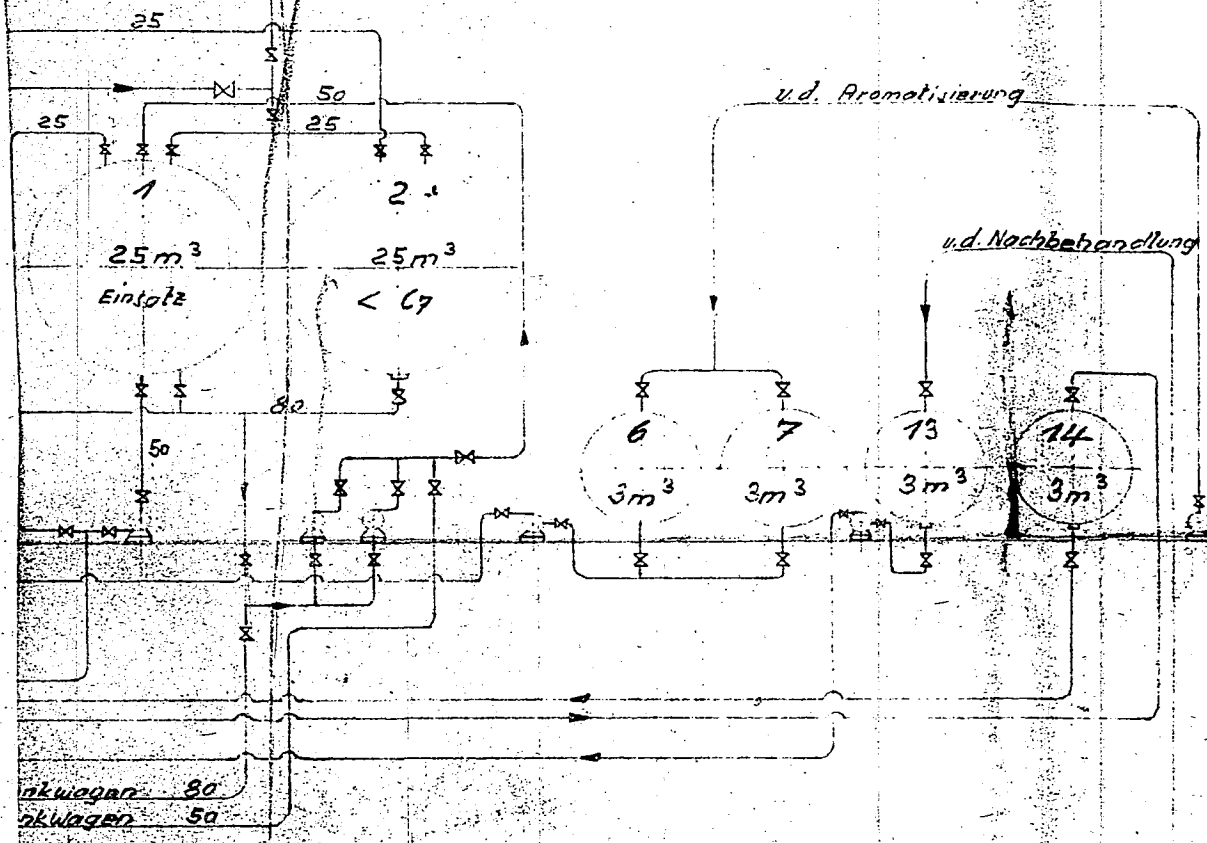


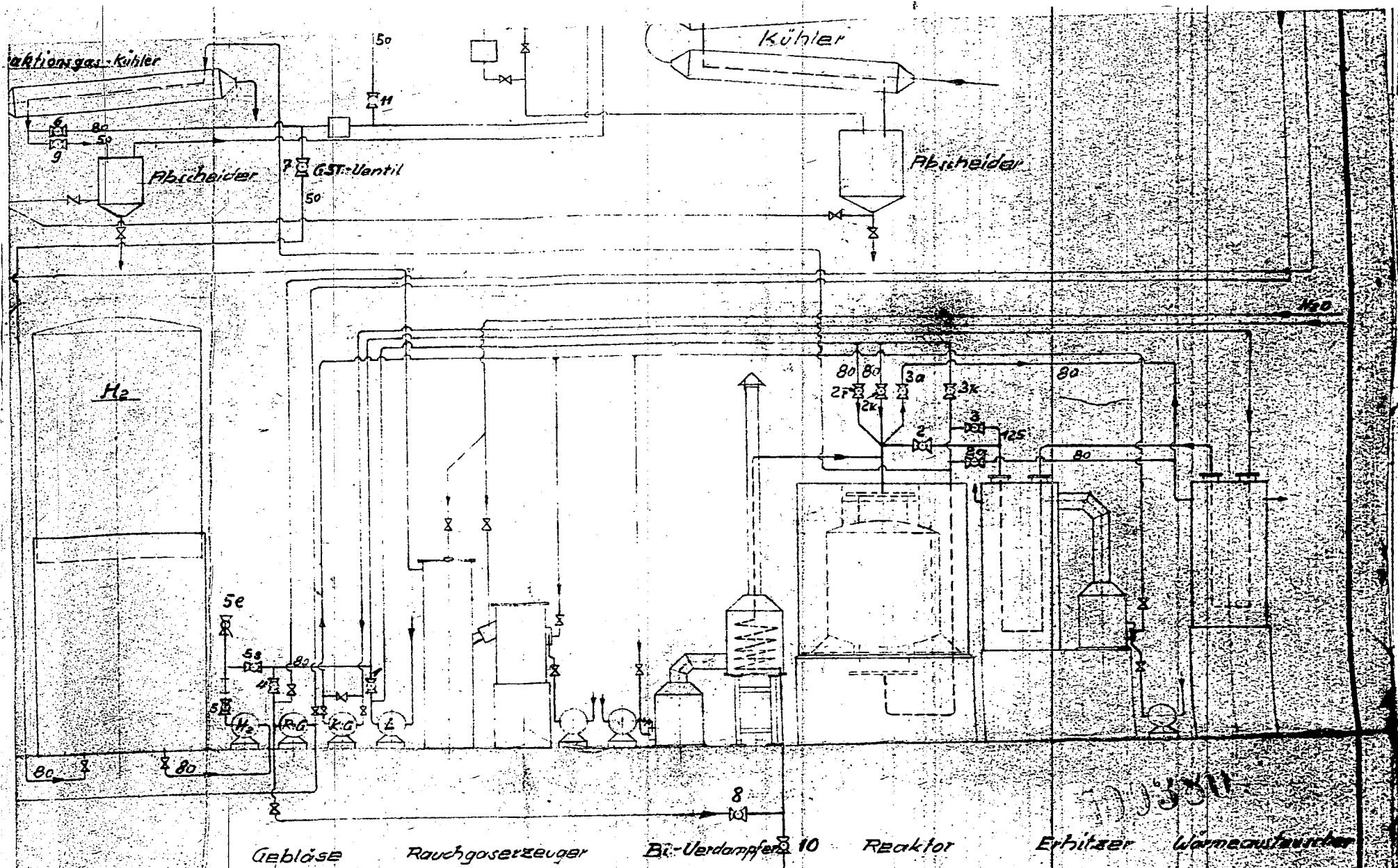
16037

Behälter



alter
16936





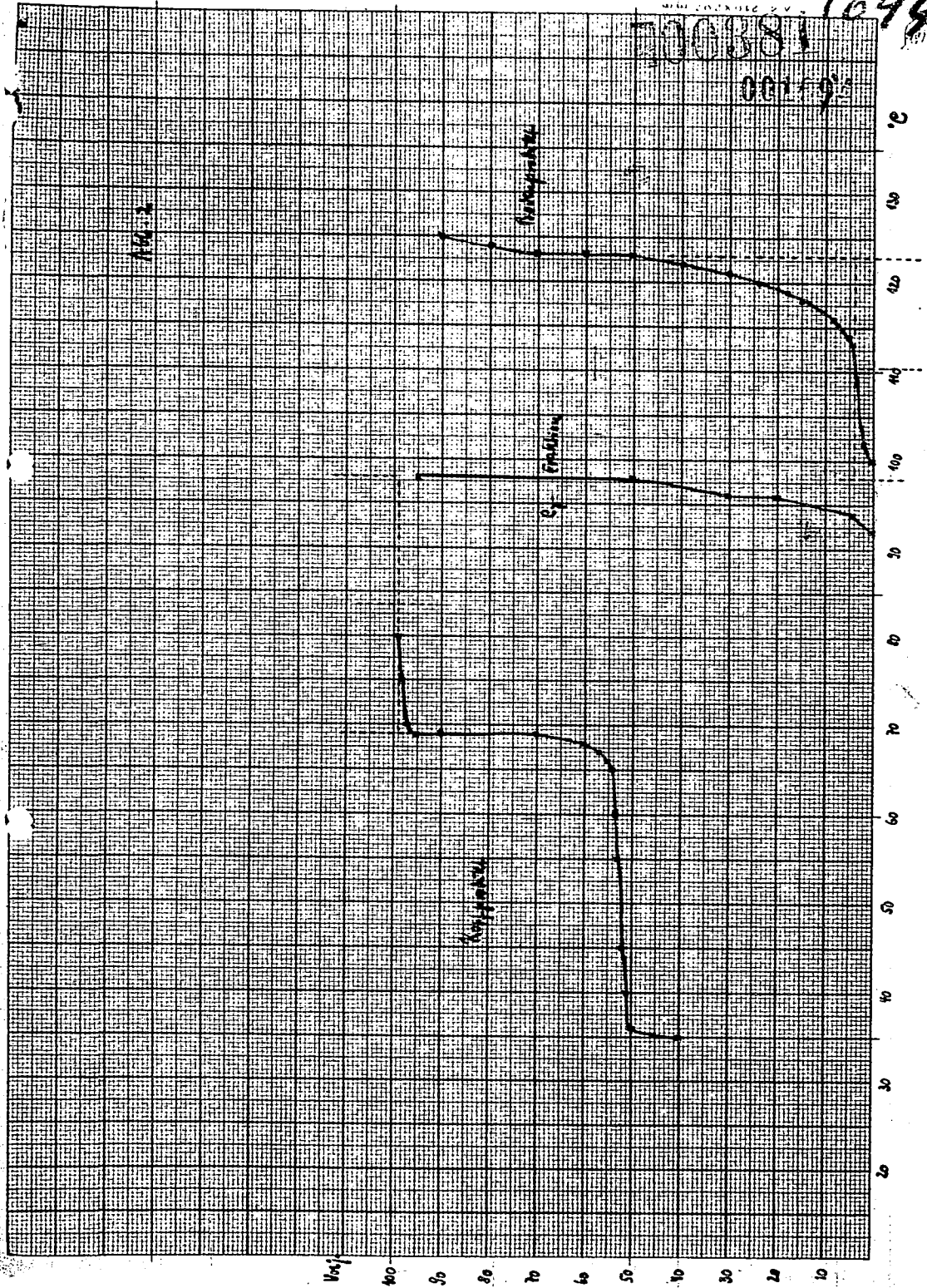
16937H

001693

Beschreibung		Tm. Zahl. U.	
1	1.0		
2	1.0		
3	1.0		
4	1.0		
5	1.0		
6	1.0		
7	1.0		
8	1.0		
9	1.0		
10	1.0		
11	1.0		
12	1.0		
13	1.0		
14	1.0		
15	1.0		
16	1.0		
17	1.0		
18	1.0		
19	1.0		
20	1.0		
21	1.0		
22	1.0		
23	1.0		
24	1.0		
25	1.0		
26	1.0		
27	1.0		
28	1.0		
29	1.0		
30	1.0		
31	1.0		
32	1.0		
33	1.0		
34	1.0		
35	1.0		
36	1.0		
37	1.0		
38	1.0		
39	1.0		
40	1.0		
41	1.0		
42	1.0		
43	1.0		
44	1.0		
45	1.0		
46	1.0		
47	1.0		
48	1.0		
49	1.0		
50	1.0		

Versuchs-LT-Anlage
 Unkondensiertes Ammoniak

1094
700881
001595



11 210X202 M

1103

001695

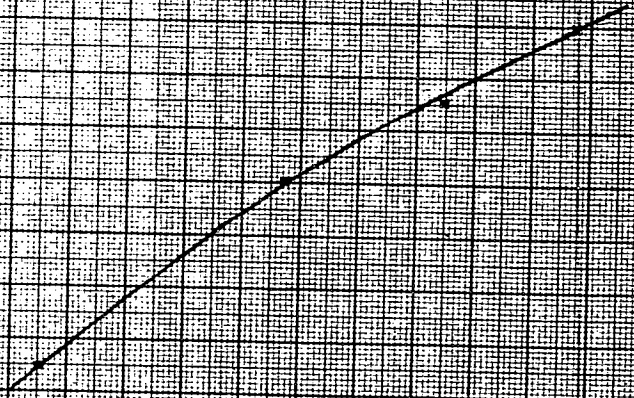
Apr 3

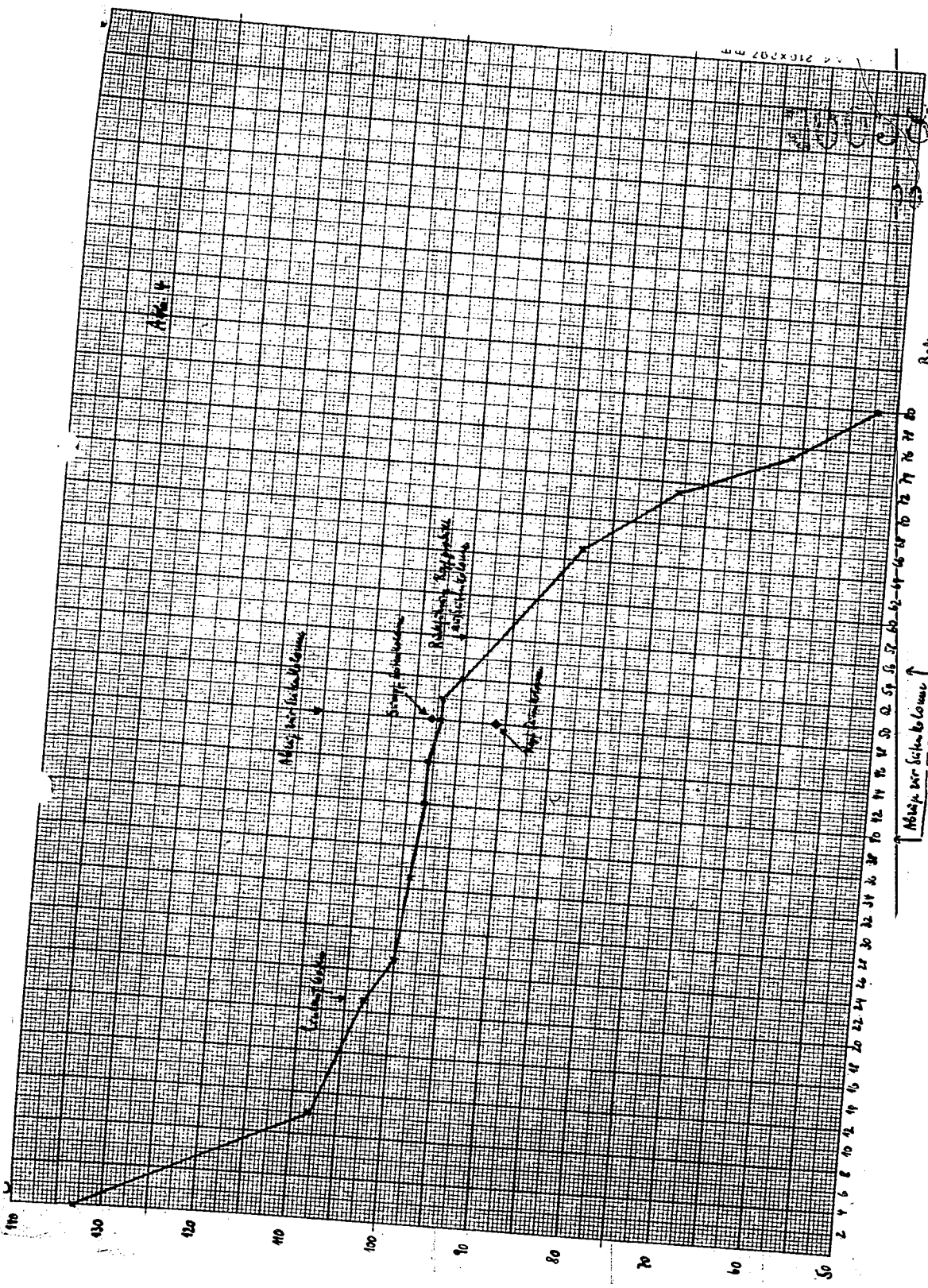
Weight of Displacement

7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

116 118 120 122 124 126 128 130 132 134 136 138 140 °C

String Temperature





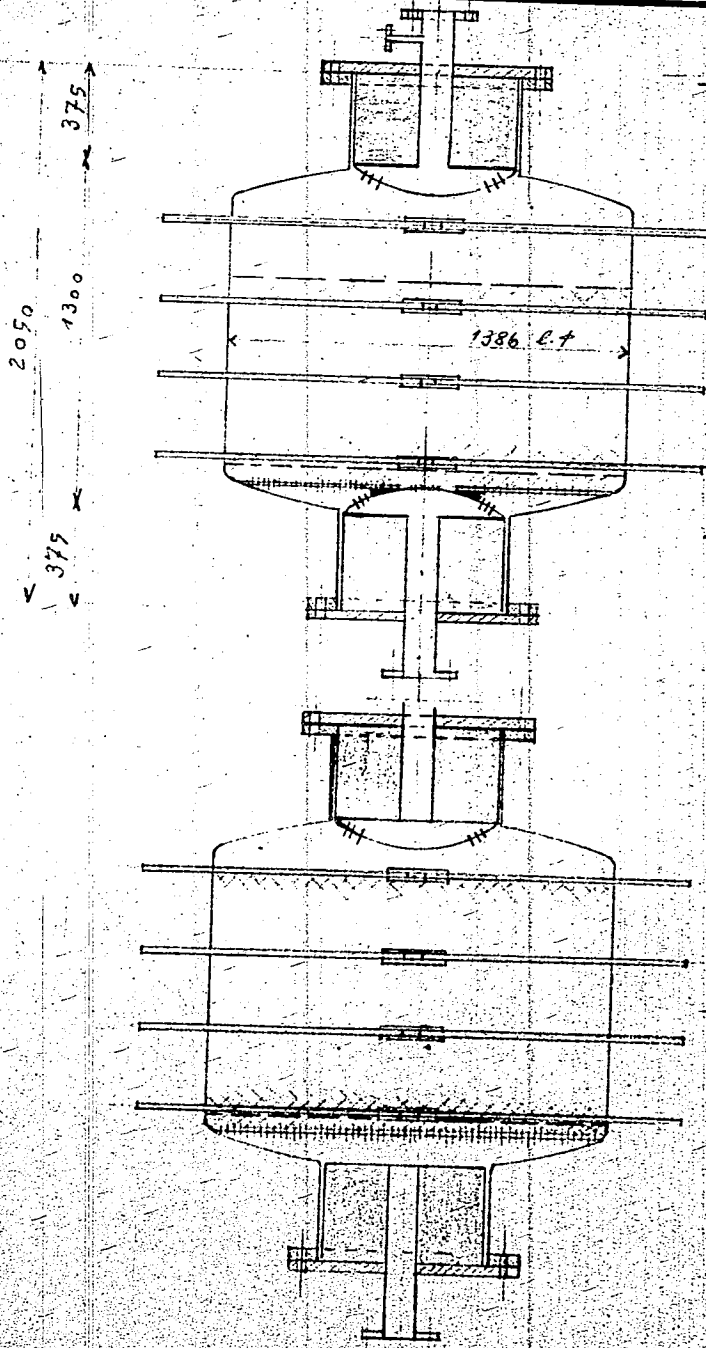
1996

Dichte

Abwärts der Sichtbeobachtung

Bemerkung:

00169
Abb. 5

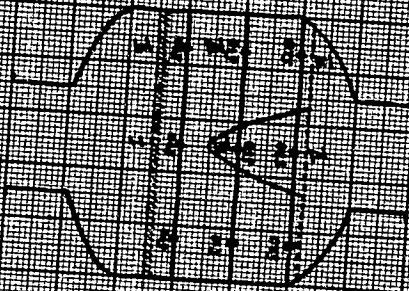


1. Füllung

2. Füllung

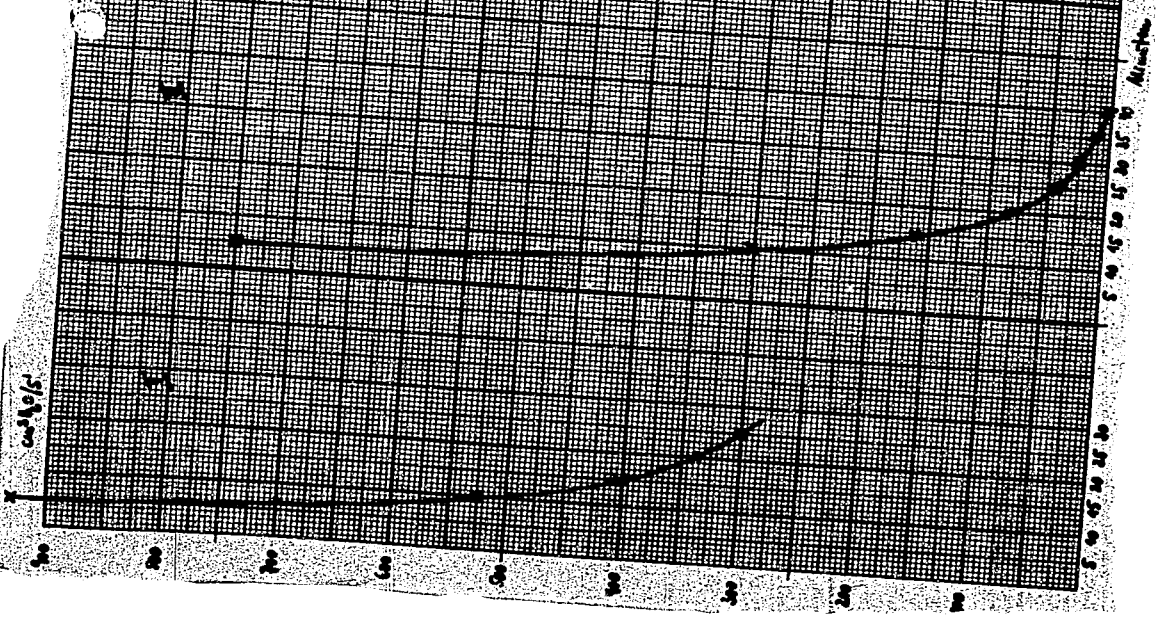
00000

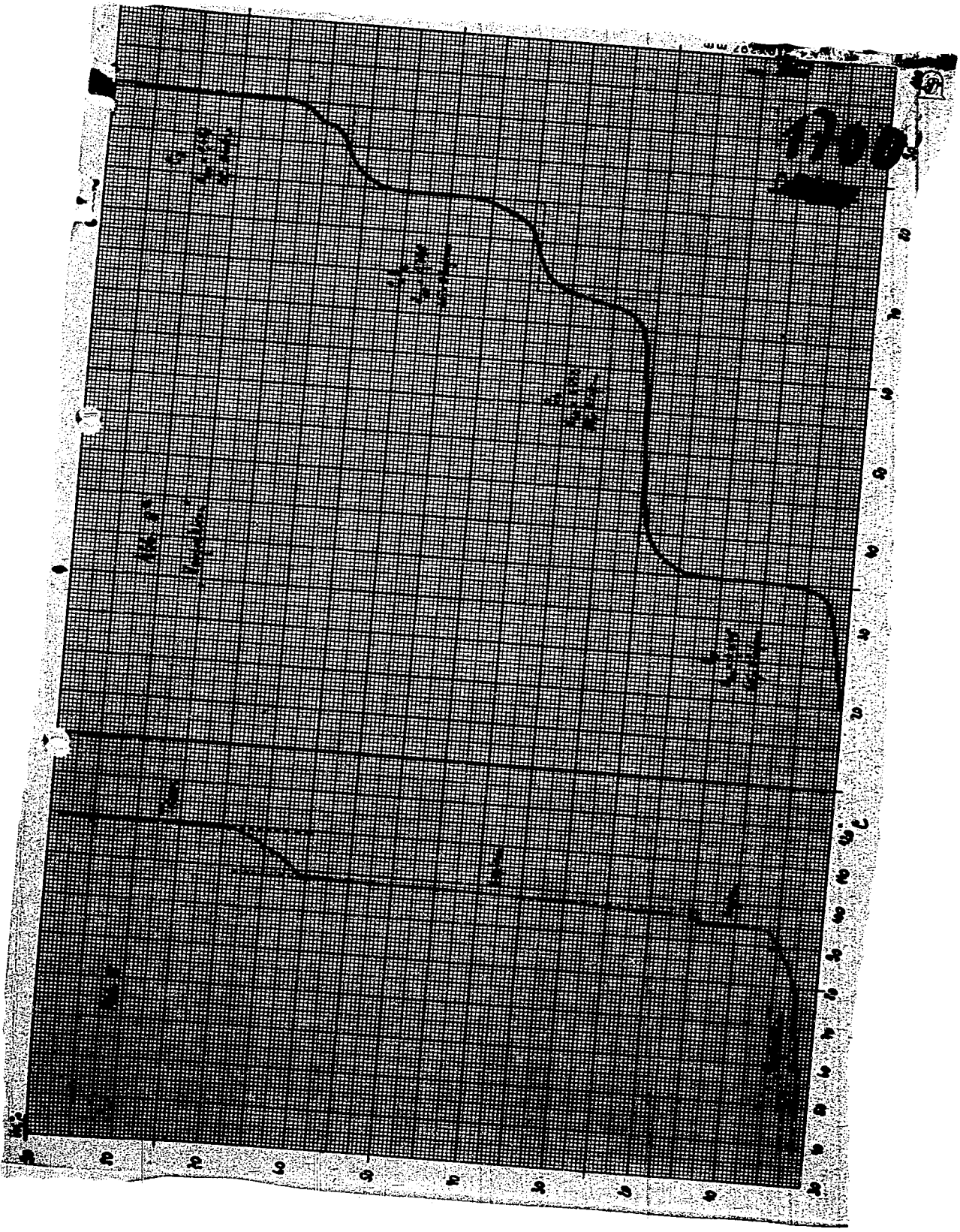
00000



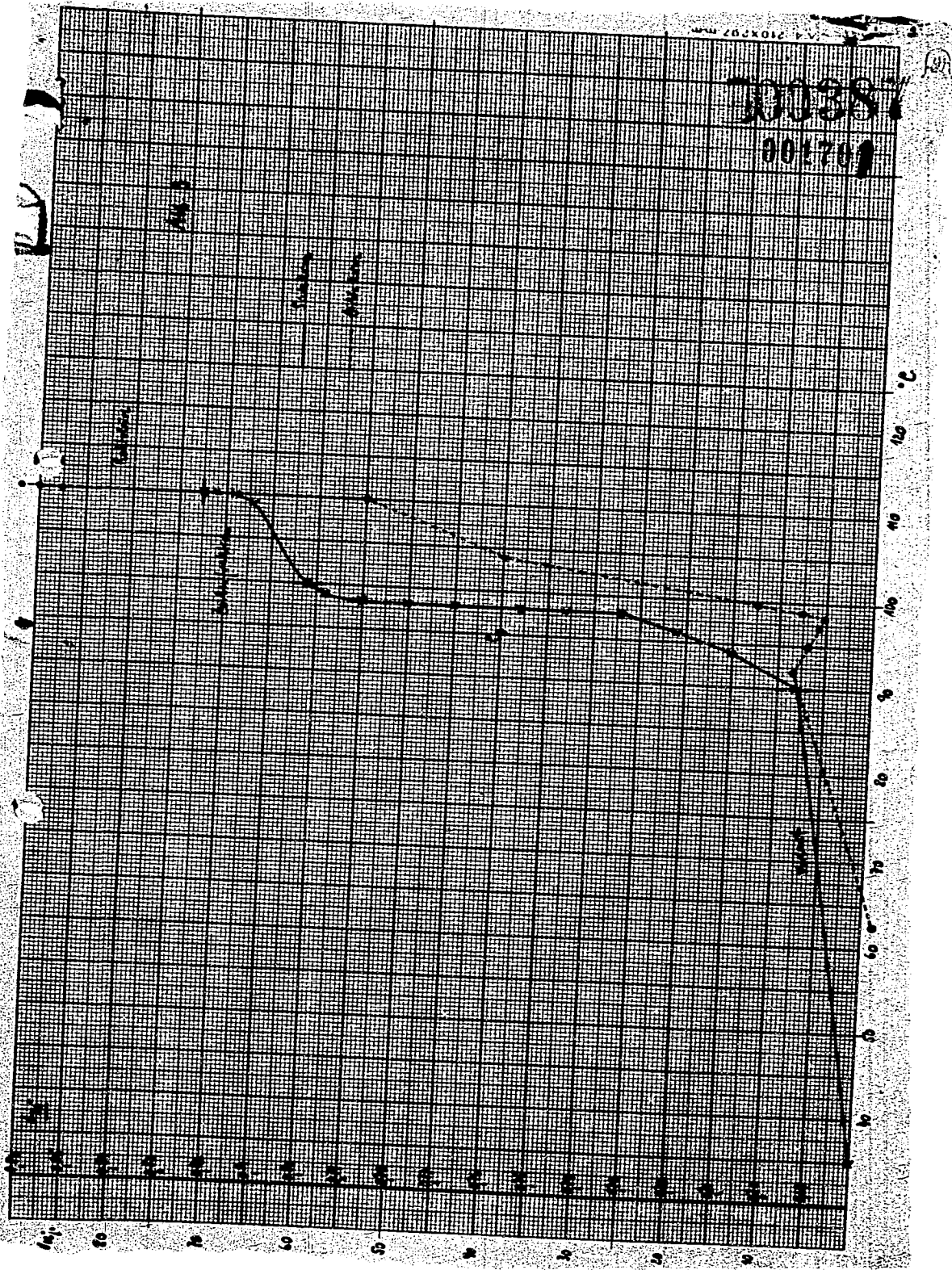
101-89

1. The first part of the document is a list of names and addresses. The names are: J. Edgar Hoover, L. B. Nichols, J. P. Mohr, J. C. Connelley, J. W. Casper, J. R. Callahan, J. E. Casper, J. H. Casper, J. K. Casper, J. L. Casper, J. M. Casper, J. N. Casper, J. O. Casper, J. P. Casper, J. Q. Casper, J. R. Casper, J. S. Casper, J. T. Casper, J. U. Casper, J. V. Casper, J. W. Casper, J. X. Casper, J. Y. Casper, J. Z. Casper.





00387
001701



1702
100368

Tabelle 1

Dreigleiche mit ca. 280 - 300 cm³ H₂O-D₂O₂-Kontakt. Einsatz Normaldruckinfraktion 100 - 200

Einheit Nr.	% D ₂ O ₂ im Kontakt	Temp.	Vol. % Einsatz	Endige Vol. % H ₂ O ₂ H ₂ O	Vol. % H ₂ O ₂ H ₂ O	Vol. % Arca. f. Flüssigprod.	Gen. % unorgan. Verluste	Gen. % Flüssigprod.	Gen. % Anionen	Gen. % Oxydgen	Gen. % H ₂ O ₂	Gen. % Oxydgen	Gen. % O ₂	Arweiter Oxydgen
K 162	ca. 2 %	480	10	88	3	19	5	85	19	7	2	7	6	79
K 165	ca. 2 %	480	10	91	2	25	7	88	25	6	2	6	5	81
K 161	ca. 5 %	480	10	90	2	27	0	84	6	7	2	7	7	78
K 87	ca. 20 %	480	10	85-90	-	38	-	80	34	9	3	9	7	78

001703

Tabelle 2

Durangoerde mit 280 - 300 cm³ H₂O O₂-Kontakt.

Vers. Nr.	Kontakt Nr.	Alter	Temp.	Zeiten in Min. Reakt. Luft-H ₂	Vol. % Einsatz		Endgas Vol. %		Flüssigprodukt (10%) J.Z.	Gen. % un- ausgen. Verluste	Flüssigprod. Arms.	Gen. % Arms.	Cresolges.	H ₂	O ₂
					H ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂							
I. Einsatz Normaldruckbezugsfraktion 85 - 105 K.Z. 95 ϕ_0 0.687. J.Z. 89.															
H 357	87	115	480	90	8/6	10	88	2	10	42	84	40	10	3	2
H 363	87	168	480	90	10/8	10	85	2	12	42	81	38	12	3	4
H 373	87	15	480	90	6/4	10	88	2	9	36	85	35	9	3	3
H 366	87	15	480	90	6/4	10	88	2	10	42	85	40	9	3	3
H 404	87	14	480	90	12/6	10	90	2	8	46	81	42	11	4	4
H 420	87	15	480	90	6/5	10	91	1	7	46	84	44	10	4	2
H 442	97	28	470	90	6/6	10	90	2	7	37	87	37	7	3	3
A 33	101	46	470	90	8/5	10	94	1	5	39	89	39	4	3	4
A 32	101	28	470	90	8/5	10	94	1	5	38	88	38	4	3	4
H 414	101	14	470	90	6/6	10	93	1	6	38	90	39	5	3	2
II. Einsatz n - Heptan.															
H 316	87	90	480	90	6/6	10	89	2	8	44	82	41	12	3	3
H 318	87	90	480	90	6/6	10	88	3	6	40	84	38	10	3	3

001704

E00390

Tabelle 3

Durangisand mit 200 - 300 cm³ W₂O₂-Kontakt.Einsatz Normaldruckreaktion 114 - 157 KZ 124 d₂₀ 0,711 J.Z.5%.

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Alter	Temp.	Zeiten Reaktion	Luft-H ₂	Einsatz Vol.-%	Endgas			Flüssigprod. J.	Flüssigprod. % Ansatz.	Gen.-J. unansgen. Verluste	Flüssigprod.	Gen.-J. Arbeit.	Ordnung	H ₂	OH
							H ₂	OH	H ₂ O								
H ₃₄₉	87	226	480	60	12/10	10	88	2	10	14	40	0	87	30	5	3	5
H ₃₅₀	87	245	470	75	12/10	10	90	1	9	15	33	0	89	33	5	2	4
H ₃₄₅	87	44	480	90	12/6	10	87	2	10	12	53	0	82	48	8	3	7
H ₃₇₄	87	36	500	30	15/5	30	83	4	12	17	40	10	85	38	9	3	3
H ₃₇₈	87	46	520	30	15/5	30	77	6	17	19	45	5	74	36	16	3	7
H ₄₁₀	97	86	500	45	12/6	30	84	4	12	18	39	3	84	37	9	3	4

Tabelle 4

Durangjaerde mit 280 - 300 cm³ H₂O O₂O₃ - Kontakt.

Versuch Nr.	Kontakt Nr. / Alter	Temp.	Zeitpunkt Reaktion	Luft/H ₂	Einsatz Vol. %	Endgas			Flüssigprodukt Vol. % Aramat.	Gew. % un- suspend. Verl.	Ohne Messger. Verluste Gew. %		O ₂		
						H ₂	O ₂ H ₂	On H ₂ Zn ₂			Flüssigprod.	Aramat		H ₂	O ₂
I. Einsatz Normaldruckversuchfraktion 155 - 200 K Z 180 O ₂ 738 JZ 38															
H 224	87 40	480	60	15/8	10	86	2	11	17	54	75	43	10	4	11
H 226	87 58	470	75	15/10	10	85	2	12	18	39	81	35	8	3	8
H 331	87 92	500	45	15/10	10	83	3	13	19	66	82	42	13	4	21
H 346	87 181	480	60	15/10	10	81	4	15	24	37	77	31	11	3	9
H 354	87 279	500	45	15/10	10	78	6	16	23	32	68	38	11	4	11
H 358	87 294	520	15	15/10	30	83	5	12	24	37	76	31	12	3	9
II. Einsatz hydratisierte Normaldruckversuchfraktion 155 - 200 K Z 180 O ₂ 734 JZ 41															
H 333	87 103	500	45	15/10	10	85	3	11	20	52	73	40	14	4	9
H 337	87 128	480	60	15/10	10	86	2	12	18	36	82	32	8	3	7
H 338	87 149	470	90	15/10	10	84	3	12	18	27	88	27	7	2	8

Tabelle 5

Durangluersch mit 280 - 300 cm³ MgO Dr₂O₃-Kontakt.

Einsatz Normaldruckzentrifaktion 100 - 200 K.Z. 143 ϕ_0 0,716 J.Z. 61

Versuchs-Nr.	Kontakt Nr.	Alter	Temp.	Zeiten		Einsatz Vol.-%	H ₂	Endgas OH ₂ Zn	O ₂ H ₂ Zn ₂	Flüssigprod. (Vol.-%) Arsen.	Gen.-% unorg. Verluste	Gen.-% Ansatz		O ₂		
				Reaktion	Luft/H ₂							Flüssigprod.	Druckgas			
A ₃₄	101	60	480	60	10/5	10	90	1	8	-	50	82	15	7	4	7
H ₄₂₄	87	61	480	90	12/5	10	85	3	12	22	39	81	35	5	3	7
H ₄₂₅	87	66	480	60	12/5	10	85	3	11	19	37	80	33	5	3	7
H ₃₈₈	87	20	500	30	15/5	30	81	5	14	-	48	78	37	12	3	7
H ₄₀₆	87	20	500	30	15/5	30	85	3	12	19	41	79	26	11	3	6
H ₄₀₉	87	71	500	30	15/5	30	83	3	13	23	40	79	36	5	3	7
H ₄₁₂	94	94	500	30	15/5	30	89	4	12	20	48	76	36	7	3	6
A ₃₅	101	60	500	45	15/5	30	86	3	10	28	31	85	29	3	2	7
H ₄₁₈	101	47	500	30	12/5	30	81	5	14	23	38	78	34	7	3	6

001100

000001

Tabelle 6

Zusammensetzung der Versuchsergebnisse mit $H_2O-O_2-O_3$ -Kontakt.

Einsatzprodukt	Temp.	Vol.-% Einsatz	Vol.-% Arsenen im Flüssigprodukt	Ges. % Arsenat.		Oxidstufe	h ₂	O ₃
				Flüssigprod.				
n-Heptan	480	10	42	83	40	11	3	3
85 - 105 K.Z. 96	470-480	10	41	65	40	8	3	3
114 - 157 K.Z. 134	470-480 500-520	10 30	42 41	85 81	40 37	6 11	3 3	5 5
155 - 200 K.Z. 180	470-480 520	10 30	37 37	80 76	38 31	9 12	3 3	8 9
100 - 200 K.Z. 143	480 500	10 30	38 41	80 78	34 36	9 12	3 3	7 6

004700

003300

001708

100397

Tabelle 7

Durplanrohr mit 280 - 300 cm³ Al₂O₃ - O₂O₃ - Kontakt.

Vers. Nr.	Kontakt Nr.	Temp.	Zeitpunkt Reaktion	Luft/H ₂	Vol. % Einsatz	Endgas Vol. %		Flüchtigkeitsabsorption	Gen. % unorgan. Verluste	Flüssiggrmd.	Arrestation	Druckgas	H ₂	O ₂
						H ₂	On H ₂ O							
I. Einsatz: Normaldruckbenzinfraction 100 - 200 K.Z. 130 ϕ_{20} 0,708 J.Z. 60														
H 447	109	450	90	12/5	10	89	1	23	3	82	50	7	3	8
H 454	116	450	90	10/5	10	89	1	18	7	81	48	9	4	6
H 455	116	440	90	12/5	10	89	1	19	2	84	40	8	3	6
H 455	109	450	90	18/5	10	90	1	20	0	80	60	8	3	5
H 463	103	450	90	14/5	10	90	1	-	12	84	54	6	4	6
H 464	116	440	90	10/5	10	89	1	24	6	87	34	6	3	4
H 468	109	450	90	8/5	10	89	1	28	11	88	42	5	3	4
H 477	109	450	90	-	10	90	1	22	3	84	50	6	4	5
H 478	109	450	90	-	10	88	1	23	1	83	47	7	5	4
H 481	109	450	90	-	10	90	1	23	1	86	46	7	3	4
H 483	109	450	90	-	10	87	1	-	1	86	43	7	3	4
II. Einsatz: Mitteldruckbenzinfraction 80 - 200 K.Z. 130 ϕ_{20} 0,707 J.Z. 33														
H 437	108	450	90	15/5	10	87	1	28	5	80	48	10	4	5
H 445	108	450	90	12/5	10	91	1	21	4	84	51	6	4	5
H 462	116	450	90	10/5	10	90	1	22	8	87	40	6	3	4
H 466	109	460	90	14/5	10	89	1	26	8	81	46	11	3	5
H 468	109	460	90	14/5	10	89	1	24	7	82	46	10	3	5

001709

Tabelle 8

Düngelrohr mit 280 - 300 cm³ Al₂O₃ - Cr₂O₃ - Kontakt.

Versuch Nr.	Kontakt Nr. / Alter	Temp.	Zeiten Reaktion : Luft/H ₂	Vol.-% Einsatz	Endgas Vol.-% H ₂ O ₂ N ₂ CO ₂	Flüssigprod. Wasser g/l	Gas-% unangegebene Verluste	Flüssigprod. Ararat	Gas-% Ararat	H ₂	O ₂	Ararat- Gradp.			
H 506	128 ^a 45	450	90	10	92	1	6	21	30	10	31	4	3	3	89
H 510	128 ^b 105	470	90	10	93	1	6	19	50	11	47	7	4	4	87
I. Einsatz: n = Heptan.															
H 518	128 ^a 279	500	60	30	90	1	8	23	64	10	59	8	5	4	88
H 522	128 ^b 289	500	60	30	91	1	7	24	53	10	49	9	4	3	85
H 526	128 ^a 376	510	60	30	88	2	9	28	47	5	45	8	4	3	85
H 540	128 ^b 575	520	60	30	88	2	10	-	46	7	44	8	4	4	85
H 555	128 ^b 1016	525	60	30	88	2	10	32	44	6	83	7	3	4	85
II. Einsatz: Normaldurebereinfraction (C) 90 - 100 G ₂₀ 0,689 - J 88.															
H 433	108 13	460	90	10	88	1	11	26	50	3	46	9	4	5	86
H 434	108 26	460	90	10	92	0	8	23	42	6	41	6	4	5	87
H 441	109 15	450	90	10	88	1	10	24	42	7	40	9	3	3	82
H 443	109 30	460	90	10	88	1	10	22	52	2	48	9	3	5	84
A 48	109 42	460	90	10	92	1	7	19	34	1	35	5	3	3	88
A 52	109 13	430	90	10	90	1	9	24	35	2	35	9	3	3	80
H 452	116 15	450	90	10	87	2	10	22	41	3	37	10	3	5	79
H 474	109 15	450	90	10	89	1	10	25	39	4	39	7	3	4	85
III. Einsatz: Normaldurebereinfraction 85 - 105 KZ.95 0,637 - J 88.															

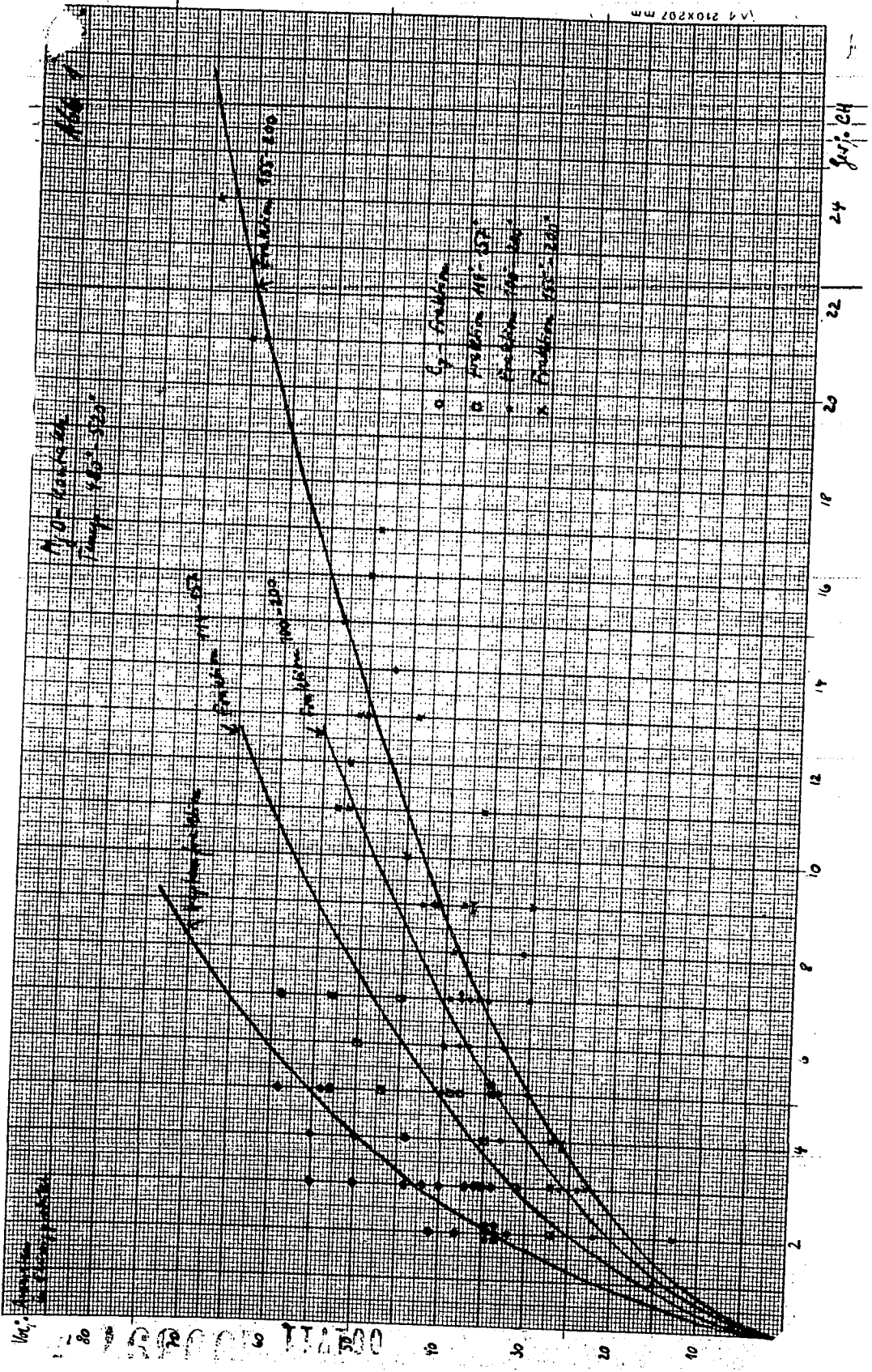
001710

00396

Tabelle 9

Drangpumpe mit 280 - 300 cm³ Al₂O₃ · 0₂ O₃ - Kerntext.

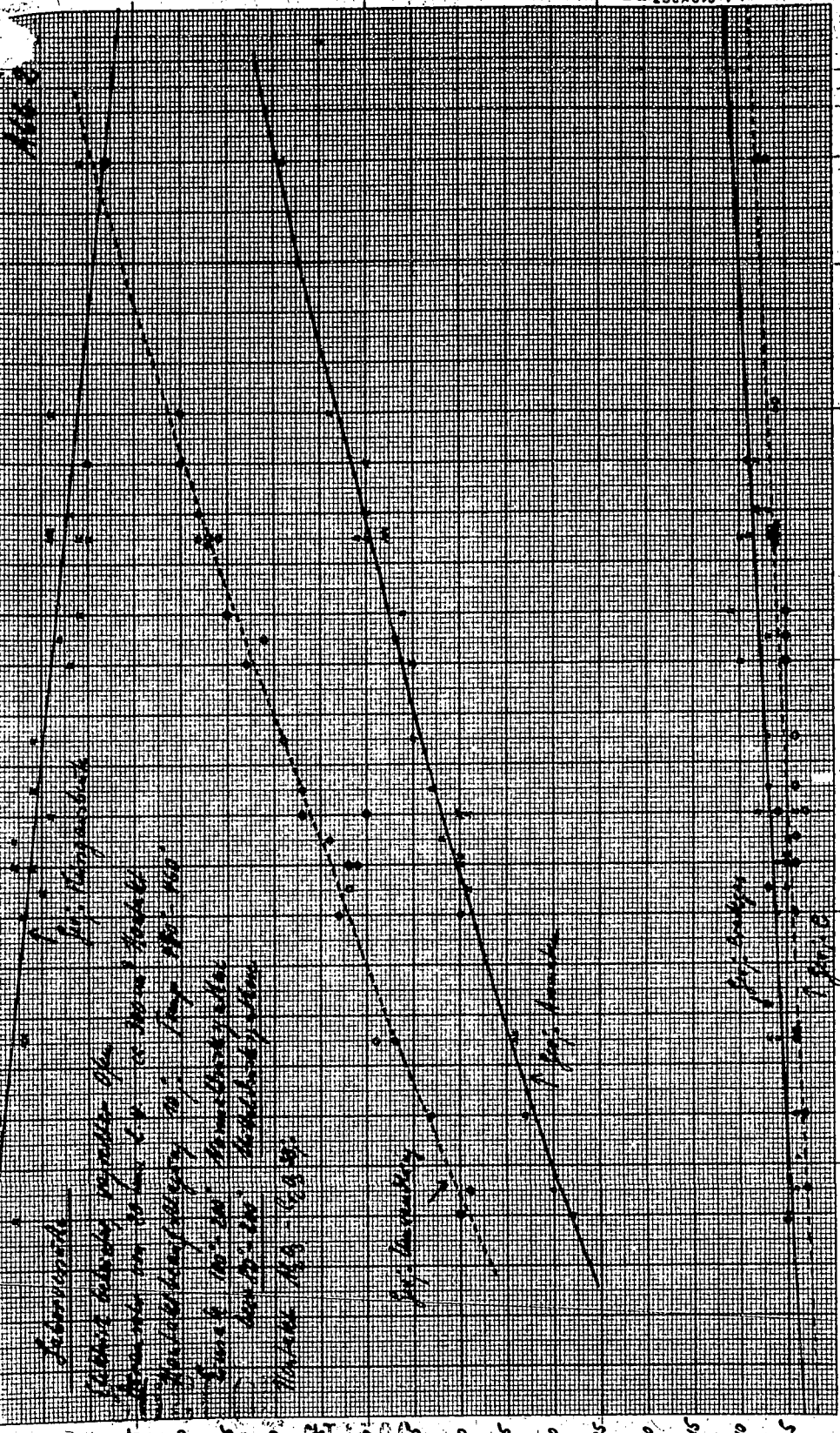
Versuch Nr.	Kerntext Nr.	Temp.	Reaktion	Zeiten Luft/H ₂	Vol. Einsatz	H ₂	Endges Vol. % O ₂ H ₂ O ₂ H ₂	Flüssigprod. J.Z.	Gen. % ungelöste Kerntext	Flüssigprod. Gen. %	Flüssigprod. Ansat.	Gen. % Dränggas	H ₂	O ₂	Arbeitsdruck Dränggas
I. Einsatz: Normaldruckzerfraktion (G) 64 - 69 φ ₀ 0,652 J.Z. 117.															
H 608	109 ^a	480	60	12/5	19	85	2 13	74	4	20	21	9	2	5	70
H 608	"	480	60	15/5	19	82	3 14	68	16	27	26	12	3	5	68
H 611	"	500	60	15/5	19	83	3 14	68	15	26	26	12	3	5	68
H 619	"	465	60	15/5	19	83	3 14	68	10	26	26	13	3	5	67
		490 ^b	60		20					25	25	12	3	5	68
II. Einsatz: Normaldruckzerfraktion (G) 122 - 127 φ ₀ 0,708 J.Z. 57.															
H 589	109 ^a	460	60	12/5	19	88	1 9	20	8	56	51	9	3	5	85
H 624	"	470	60	15/5	19	87	2 11	27	12	45	43	8	3	5	84
H 625	"	465	60	15/5	19	90	1 9	20	6	47	46	6	3	3	88
H 629	"	480	60	15/5	19	90	2 8	-	2	43	42	6	3	3	88
H 637	"	475	60	15/5	19	90	1 9	-	1	44	43	6	3	3	88
		480	60		20					47	45	7	3	4	87



LA 240X202 mm

100 80 60 40 20 0

Nov 27 77



Substrat
 Gesamt Anzahl Spinnen
 Anzahl in 10 cm x 10 cm - 100 cm
 Anzahl in 10 cm x 10 cm - 100 cm
 Anzahl in 10 cm x 10 cm - 100 cm
 Anzahl in 10 cm x 10 cm - 100 cm
 Anzahl in 10 cm x 10 cm - 100 cm

Sp. Annelida
 Sp. Annelida

Sp. Annelida
 Sp. Annelida

Sp. Annelida
 Sp. Annelida

A 4 210x297 mm

Saugkanal.
Abb. 4

Benzinvergaser

Kontaktlofen, B'

Daßstab 1:10

Isolierung
(Schlackensölle)

1 Elag

R.Th. Schieber

Schieber

Isolierung

2

R.Th.

Probenröhre

Isolierung

3

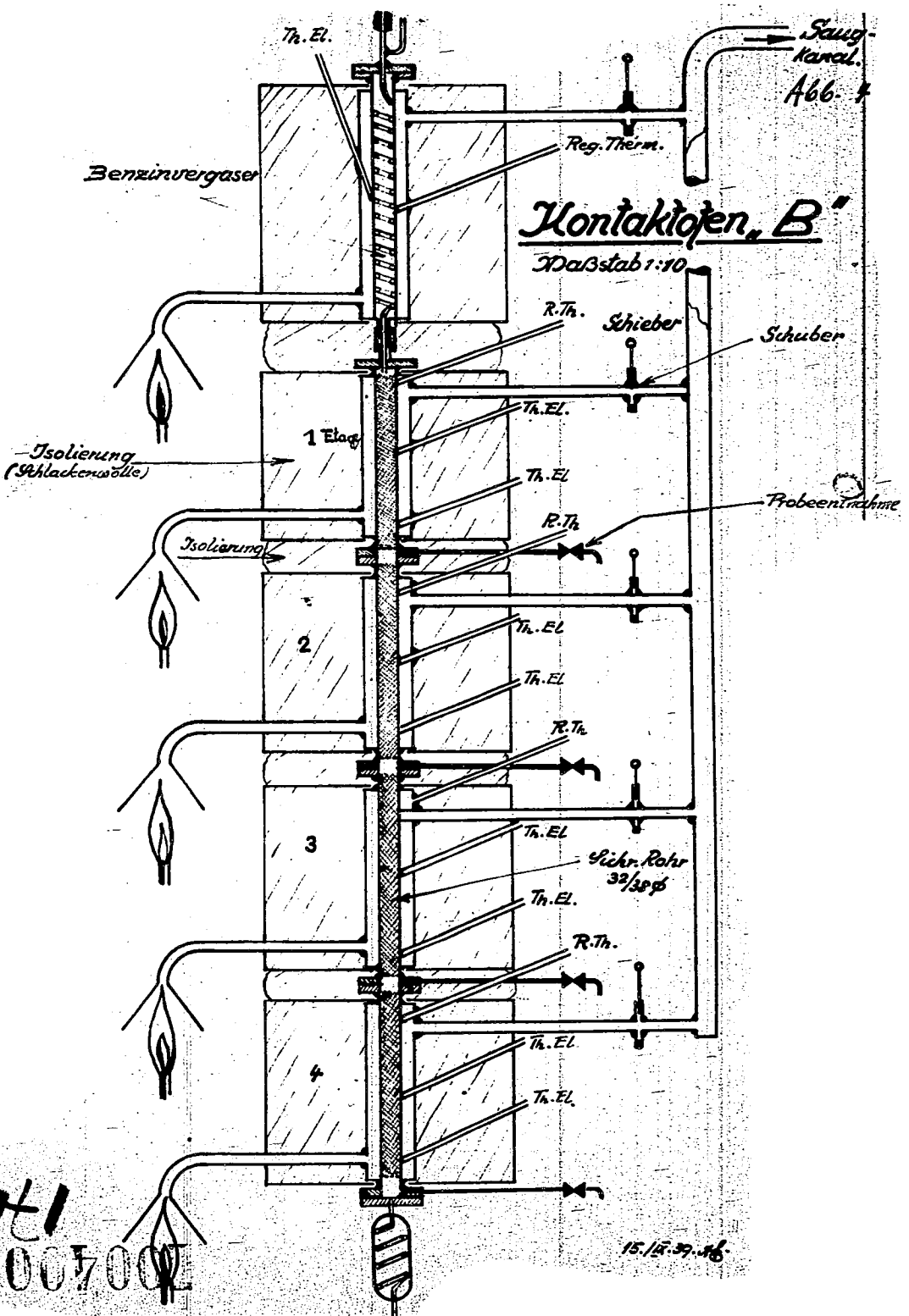
Schr. Rohr
32/38φ

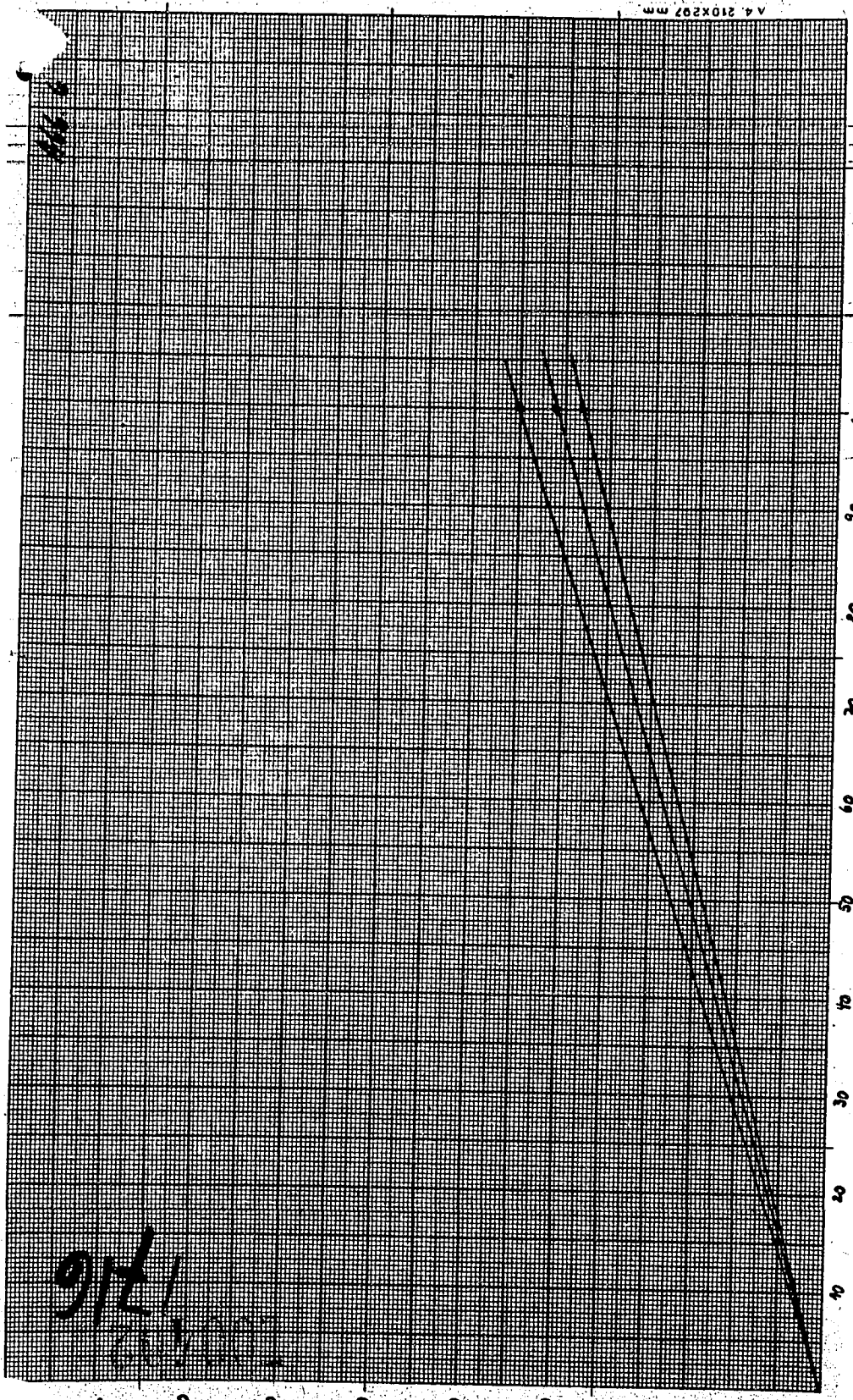
Isolierung

4

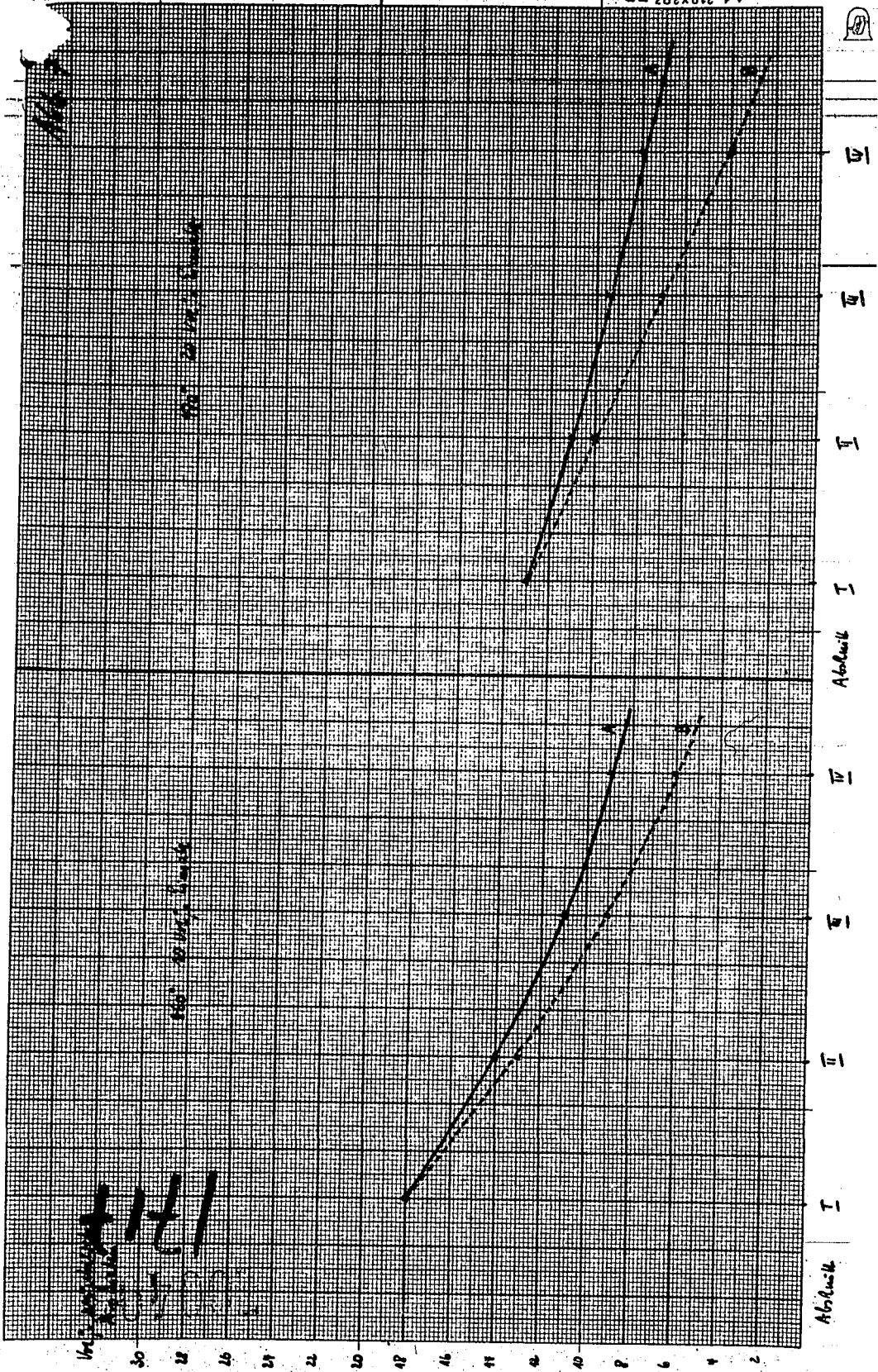
HTI
00700

15.11.37.46





9/12/16
 17/16



1711
 600' 400000 1000000

600' 2000000 4000000

Abbildung I

II

III

IV

Abbildung II

I

II

III

IV

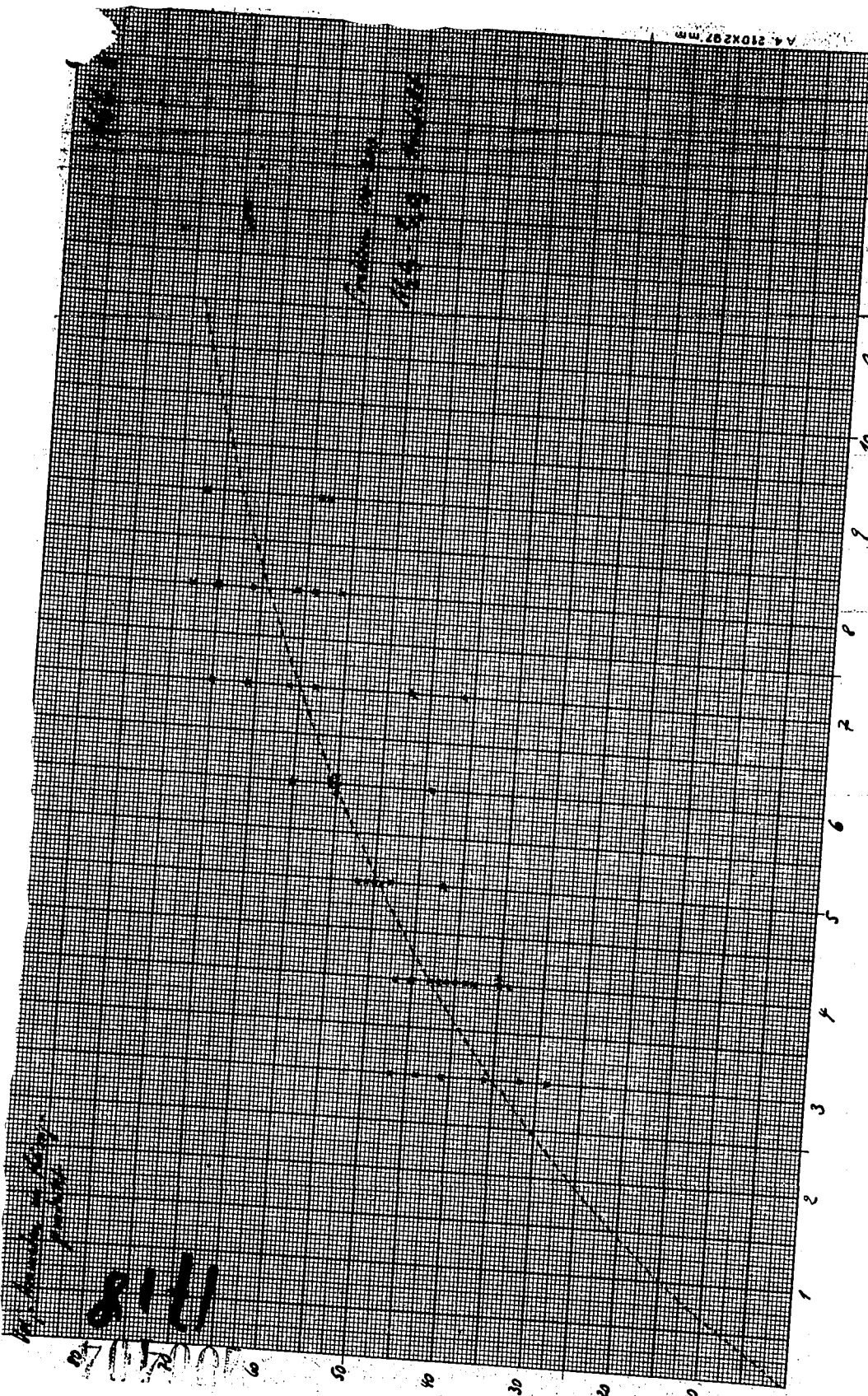


Sec: 24

1718
1719
1720
1721
1722

1718
1719
1720
1721
1722

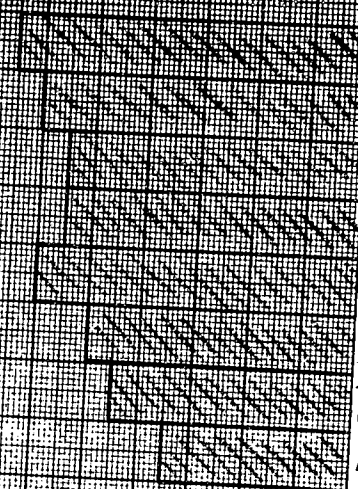
1718
1719
1720
1721
1722





Handwritten notes in the top left corner, possibly describing the data or the drawing.

Small handwritten notes or labels within the grid area.



IV 50°

III 40°

II 40°

I 40°

IV 40°

III 40°

II 40°

I 40°

1319

Handwritten notes and numbers at the bottom of the page, including '1319' and '1/2'.



0. 05

0.5

1

1.5

2

3

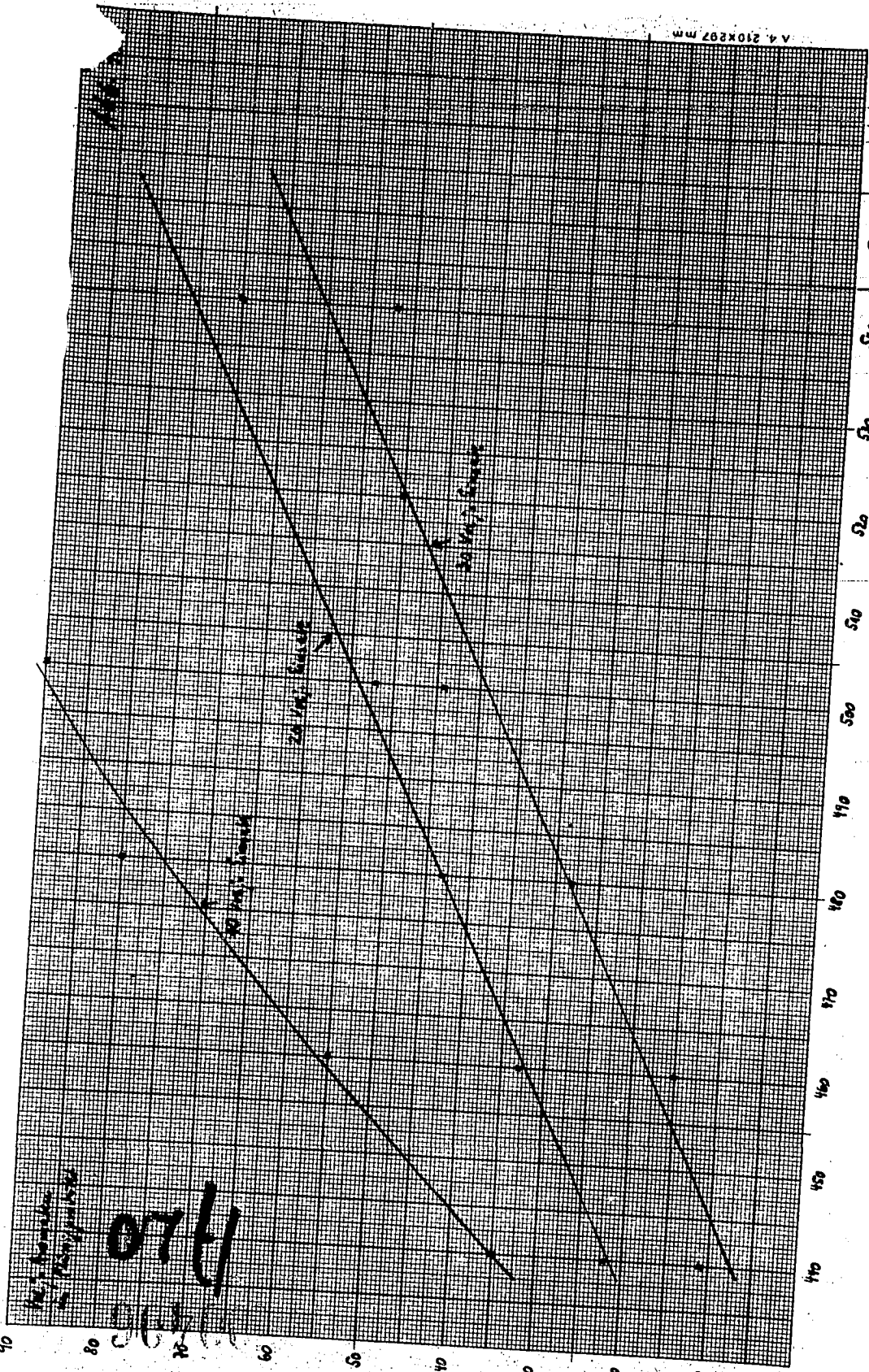
4

5

6

7

8



Handwritten notes in the bottom left corner.

170

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

100

90

80

70

60

50

40

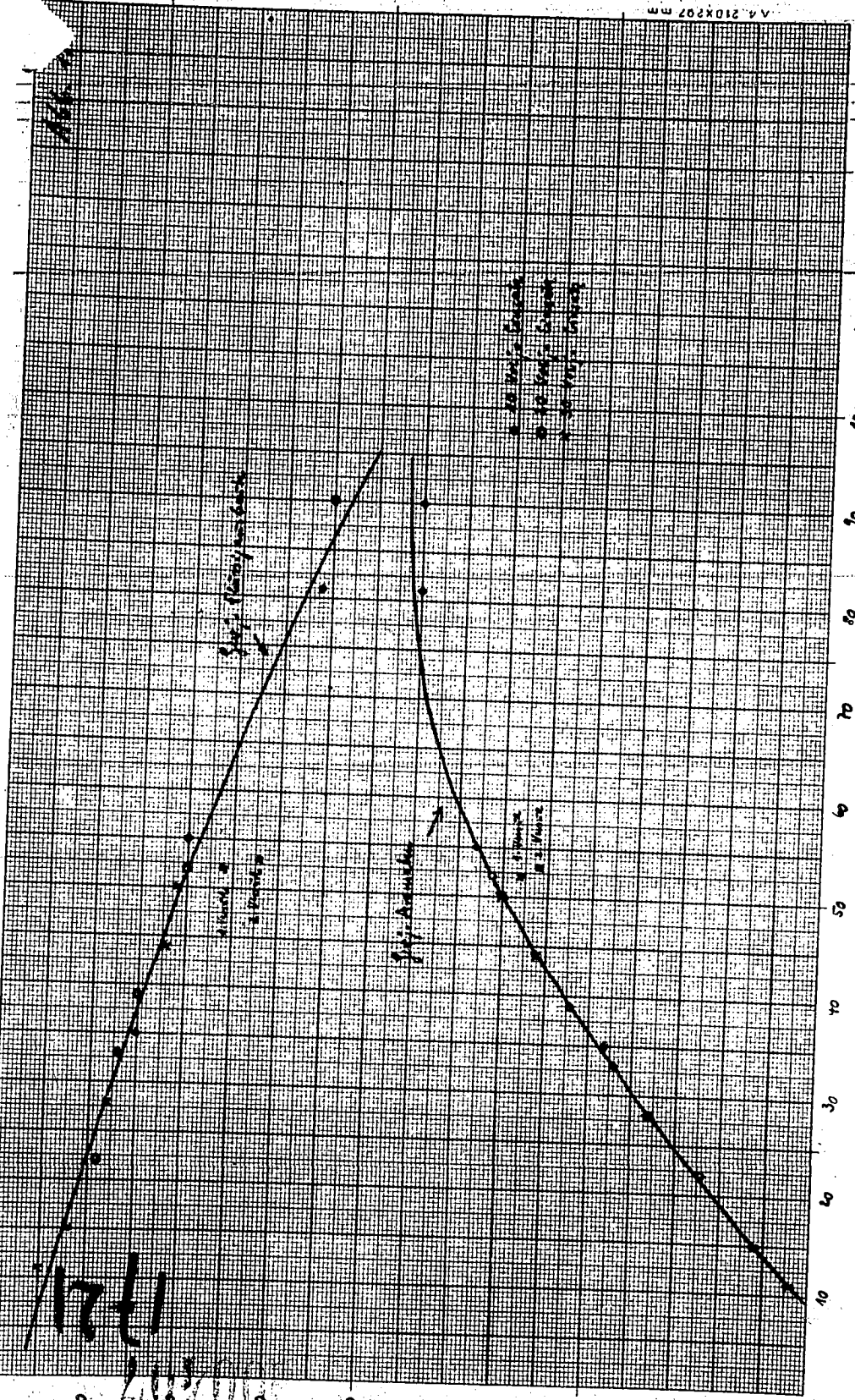
30

20

10

1721

1721



Vol. % Anwesenheit im Flüssigzustand

100

90

80

70

60

50

40

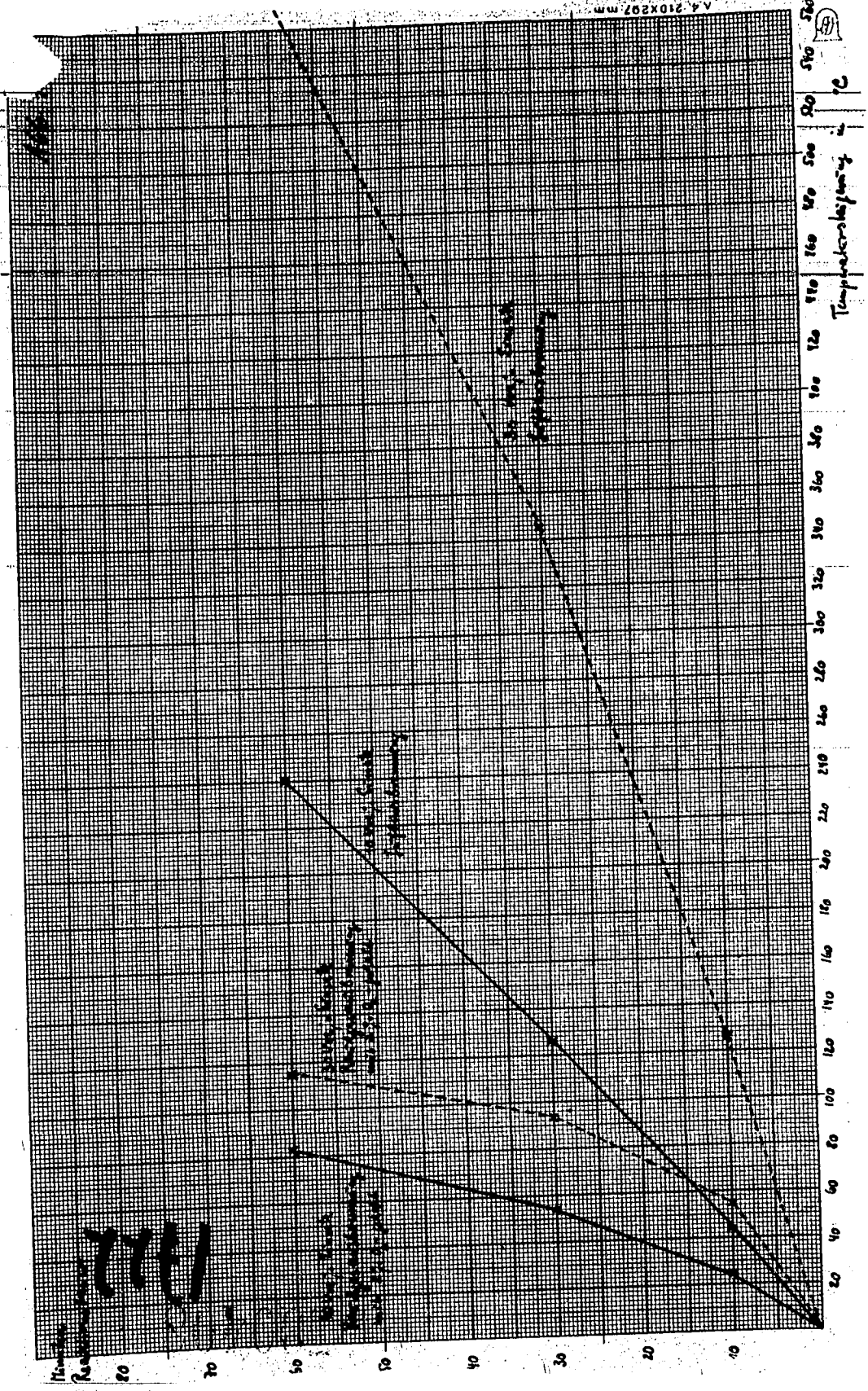
30

20

10



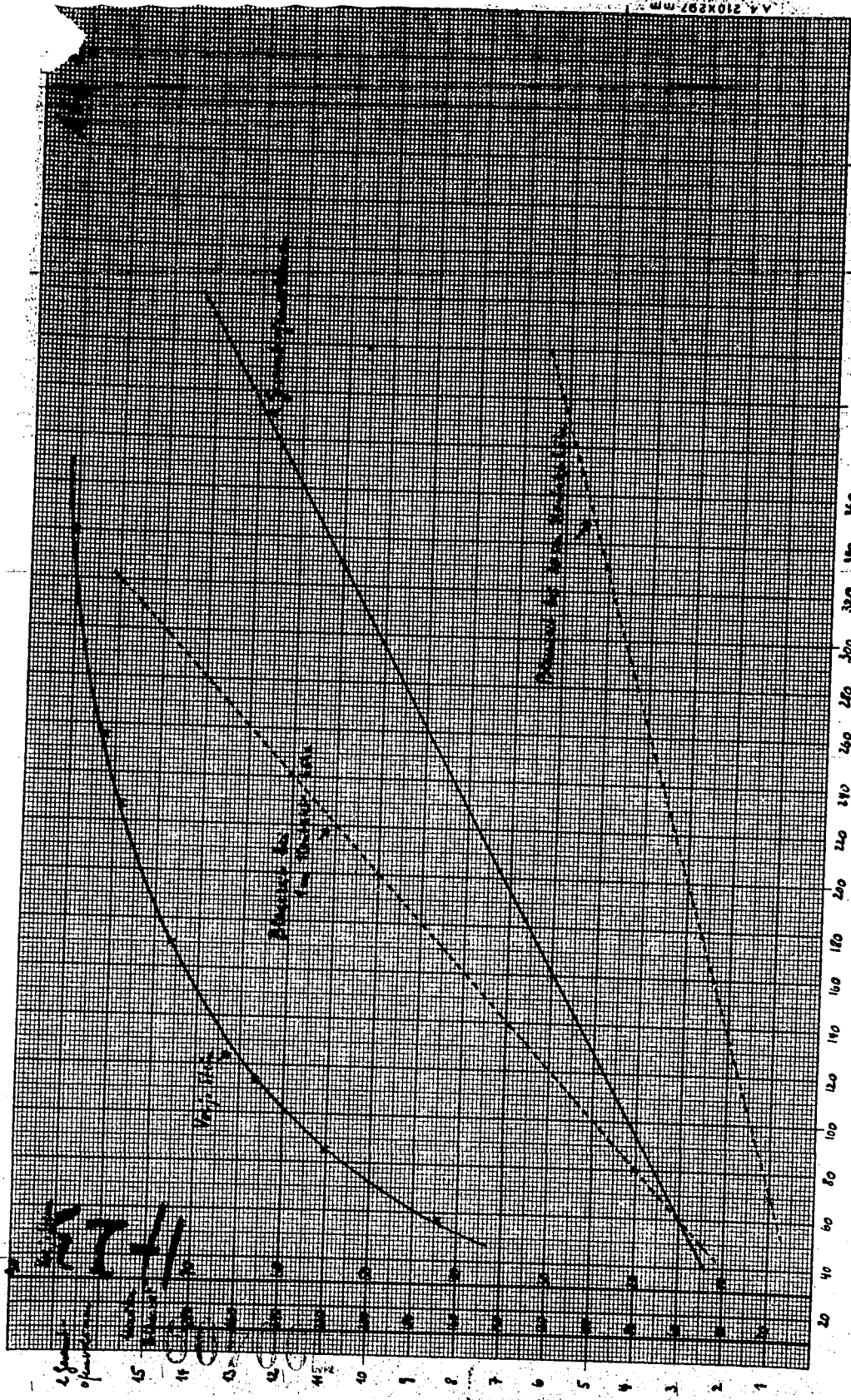
A 210x297 mm



1922

Temperature, t, °C

Resistance, R, Ohms



lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

lg p
t

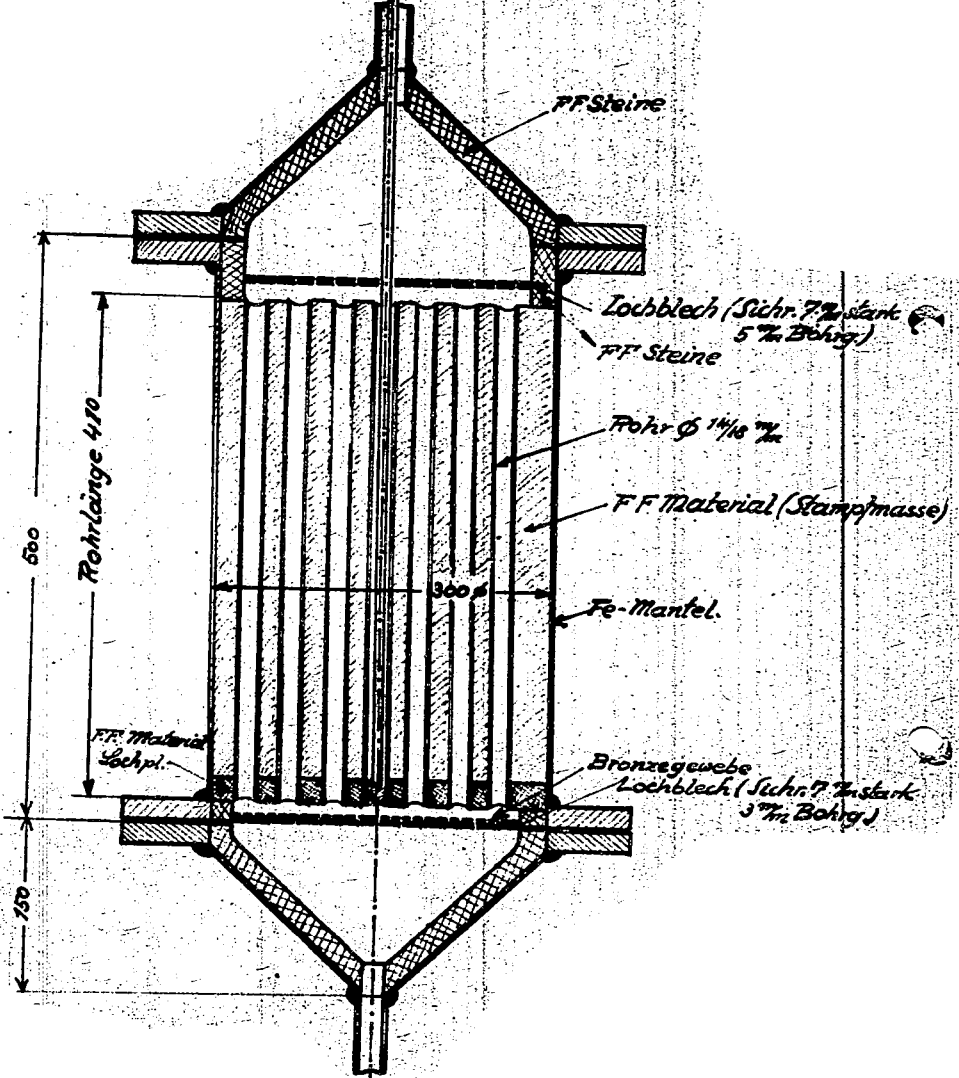
Y. A. 210X297 mm



Kontaktöfen.

Maßstab 1:5

Thermoelement.

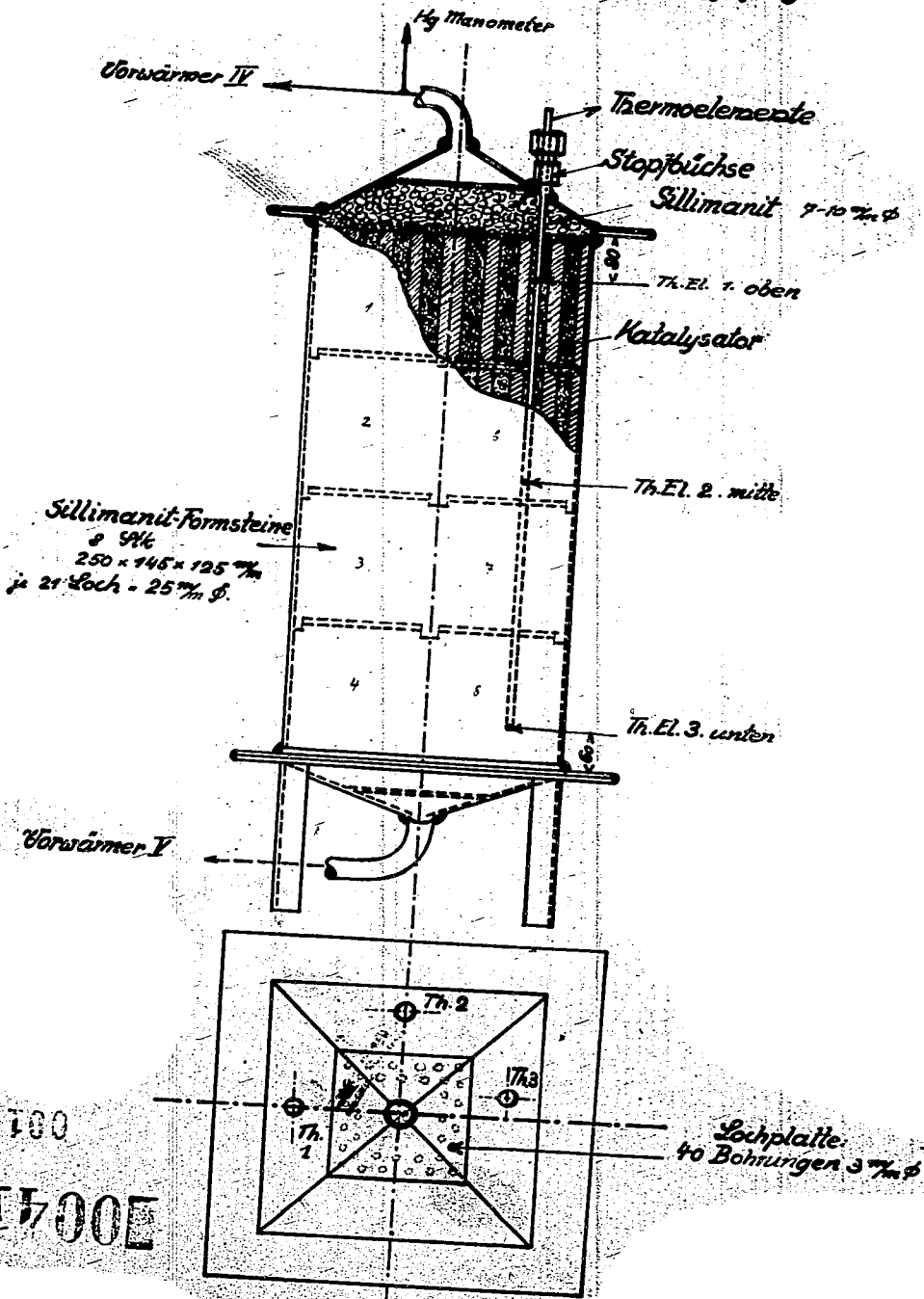


5741
1325
W 71

14/12 30 He

Kontaktöfen.

Maßstab 1 : 5

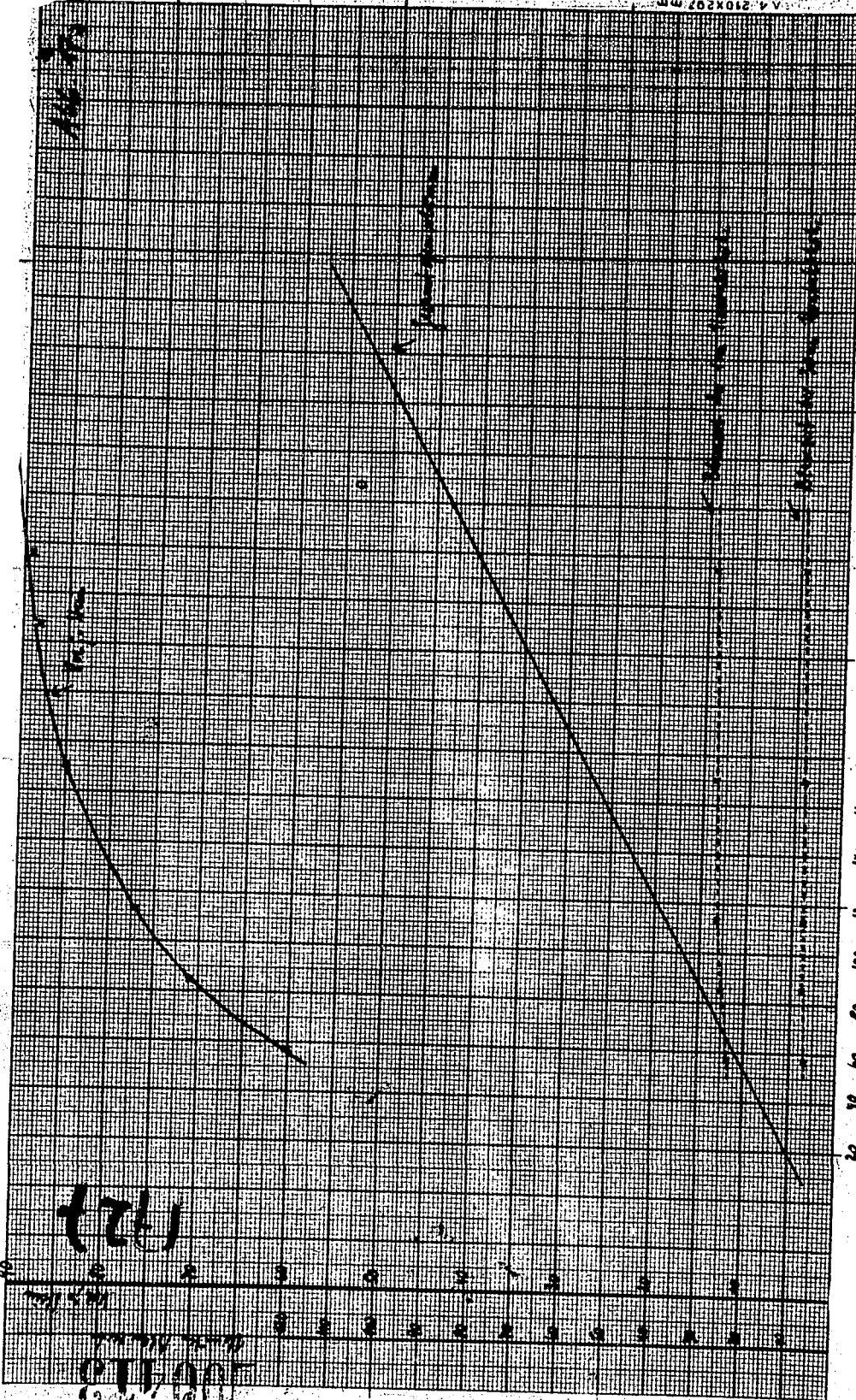


001120

100412



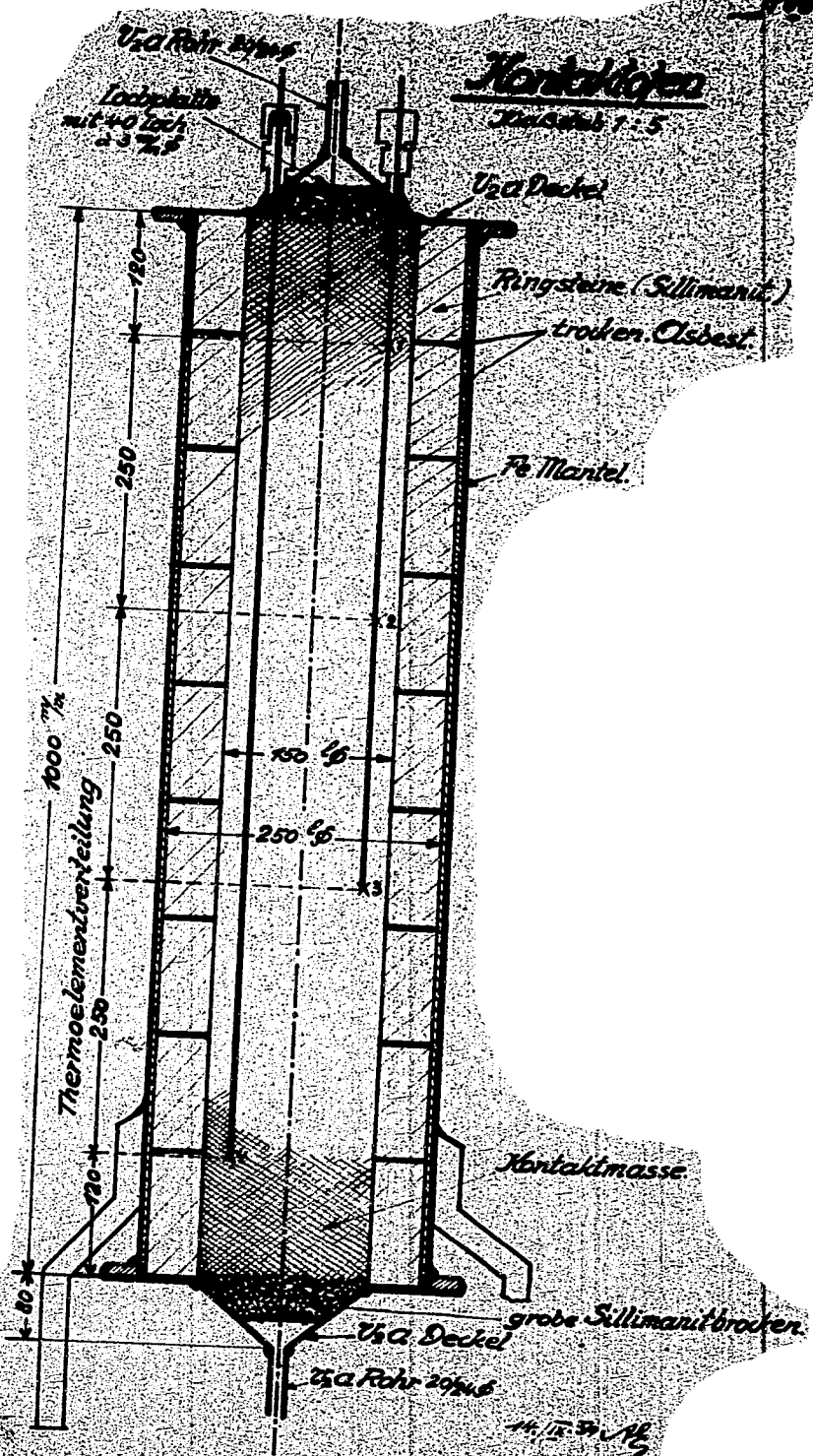
was 3 Stunden
An 1 kg 11m. 11.11. = 17.6. 11m. 11.11.



127

Lichtausbreitung
Zeit
Licht
Lichtschall

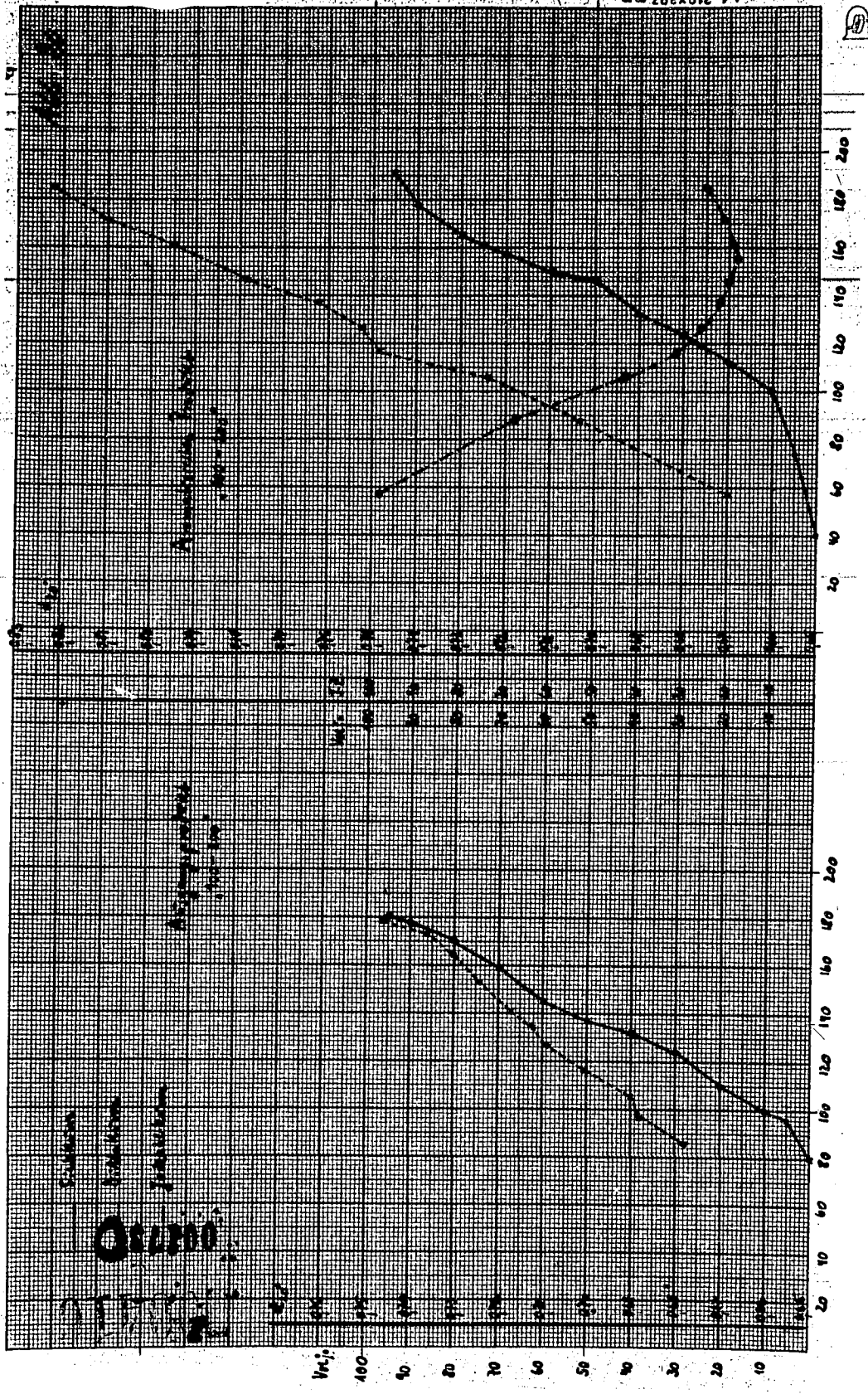
16. 11



822700

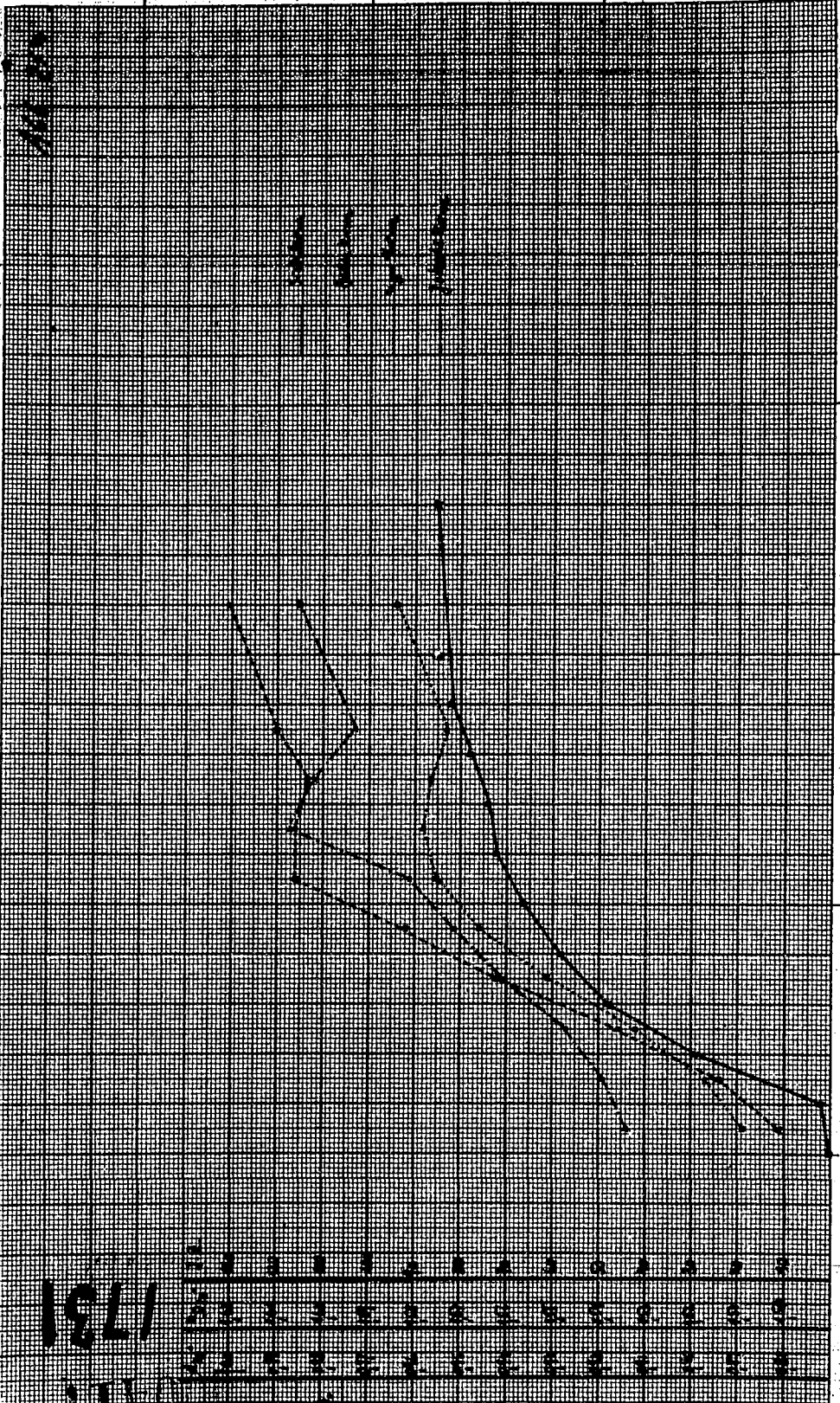
71/00E

14. 12. 39. 1/2



4 210X29 mm



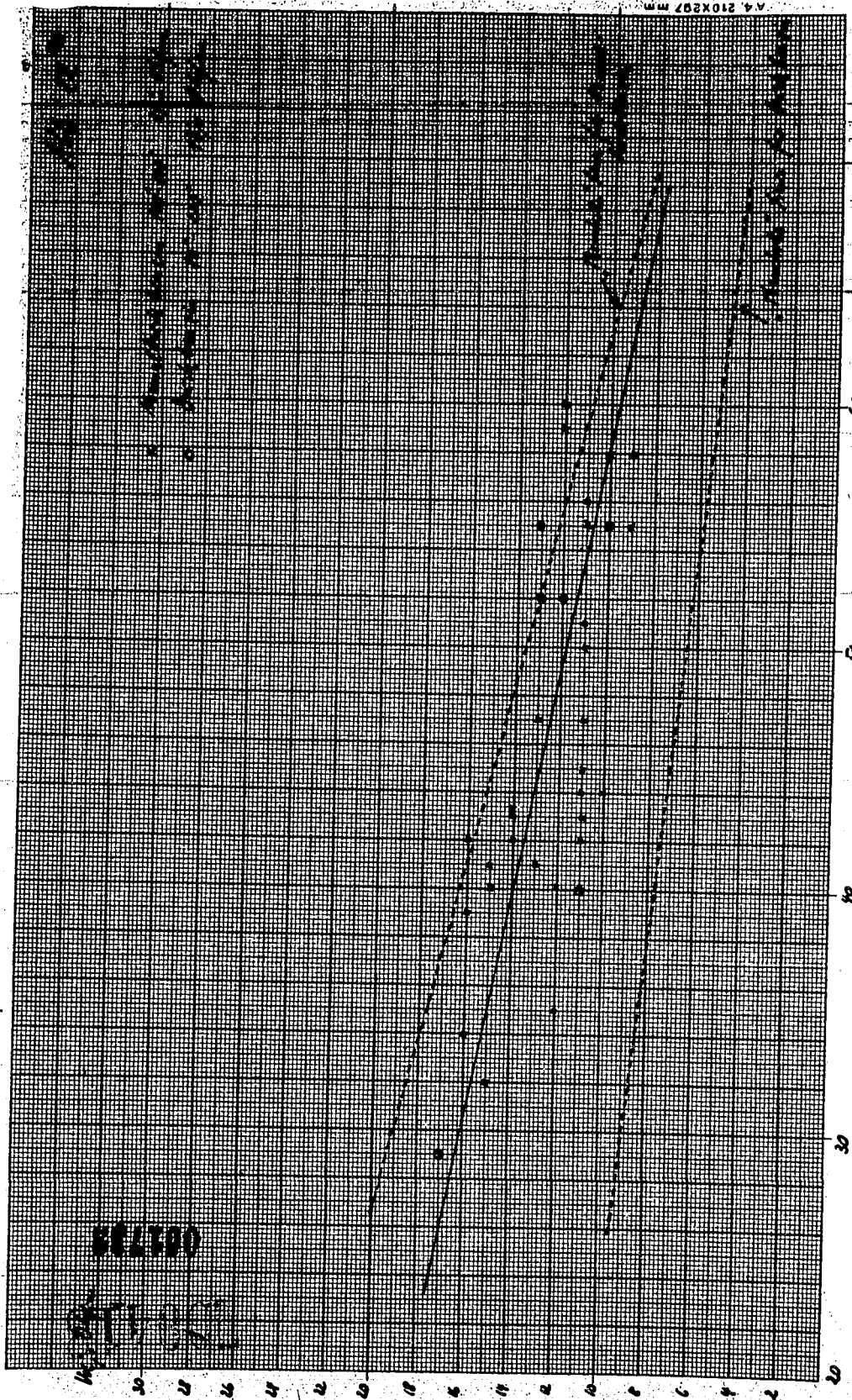


°C
 310
 320
 330
 340
 350
 360
 370
 380
 390
 400
 410
 420
 430
 440
 450
 460
 470
 480
 490
 500

1731

10/11/18

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100



Wasser
Luft
Luft + Wasser

00173

70
% Ansatze in *Luft + Wasser*

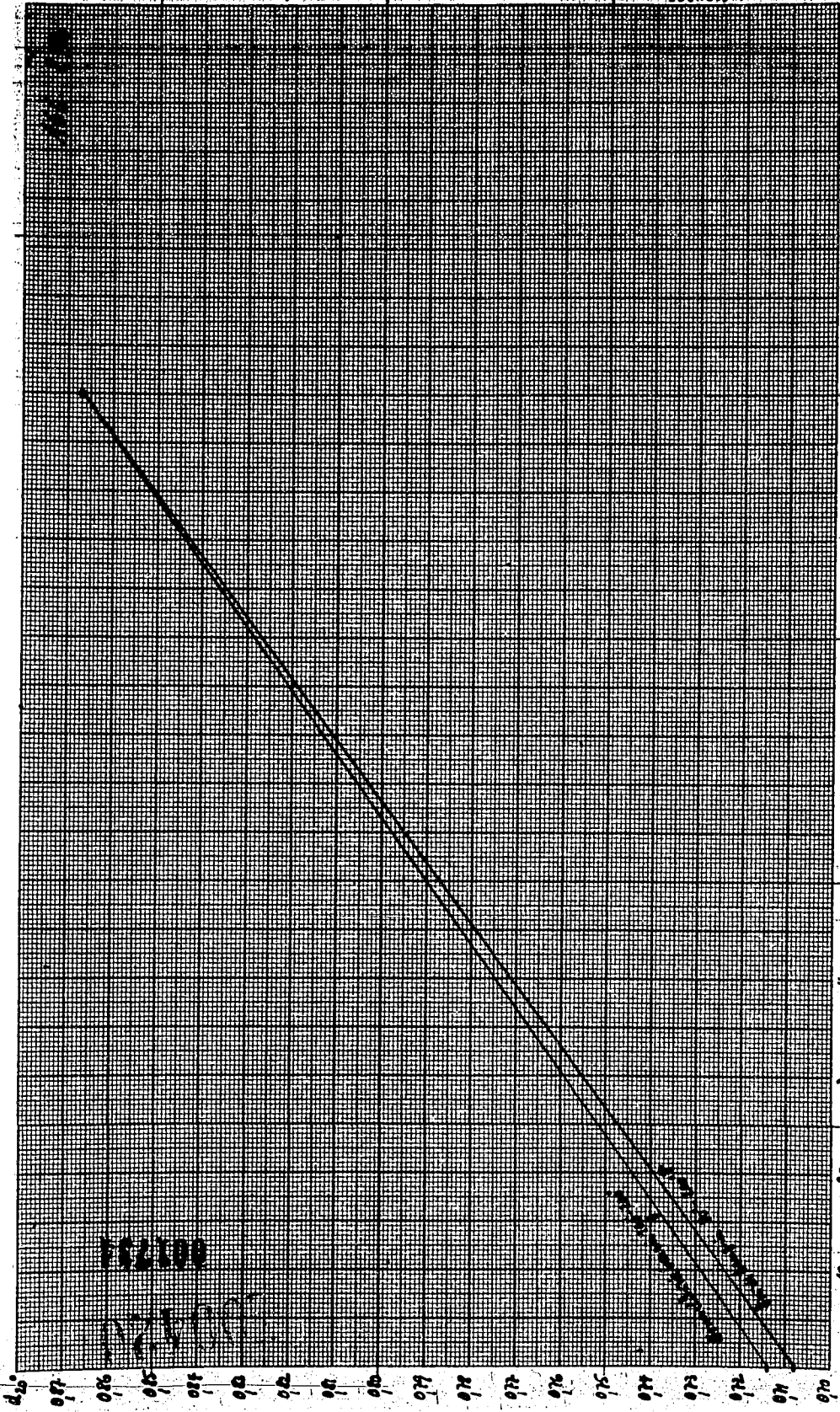
60

50

40

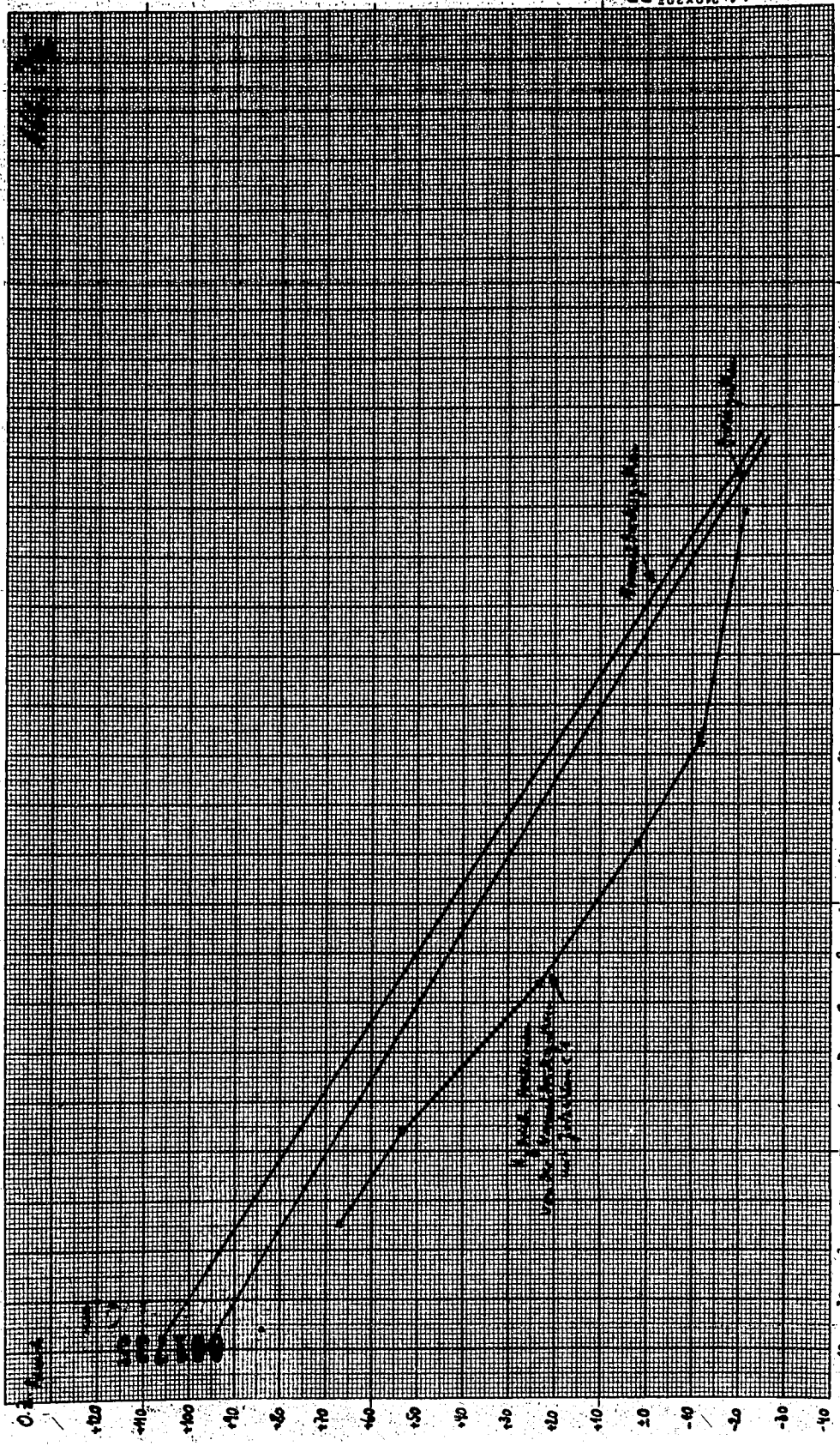
30

20



Verj. Anomale in Flüssigproben

0017331
0.8100



Stückzahl

Ct

Kontrollwert

Messwert

Handwritten notes or calculations in the lower middle section of the graph.

12-1941

Handwritten title and notes at the top of the page.

22

1.00

.70

.40

.10

.80

.50

.20

.90

.60

.30

.00

-.10

-.20

-.30

0

30

40

50

60

70

80

Vertical handwritten text on the right side of the page.

