

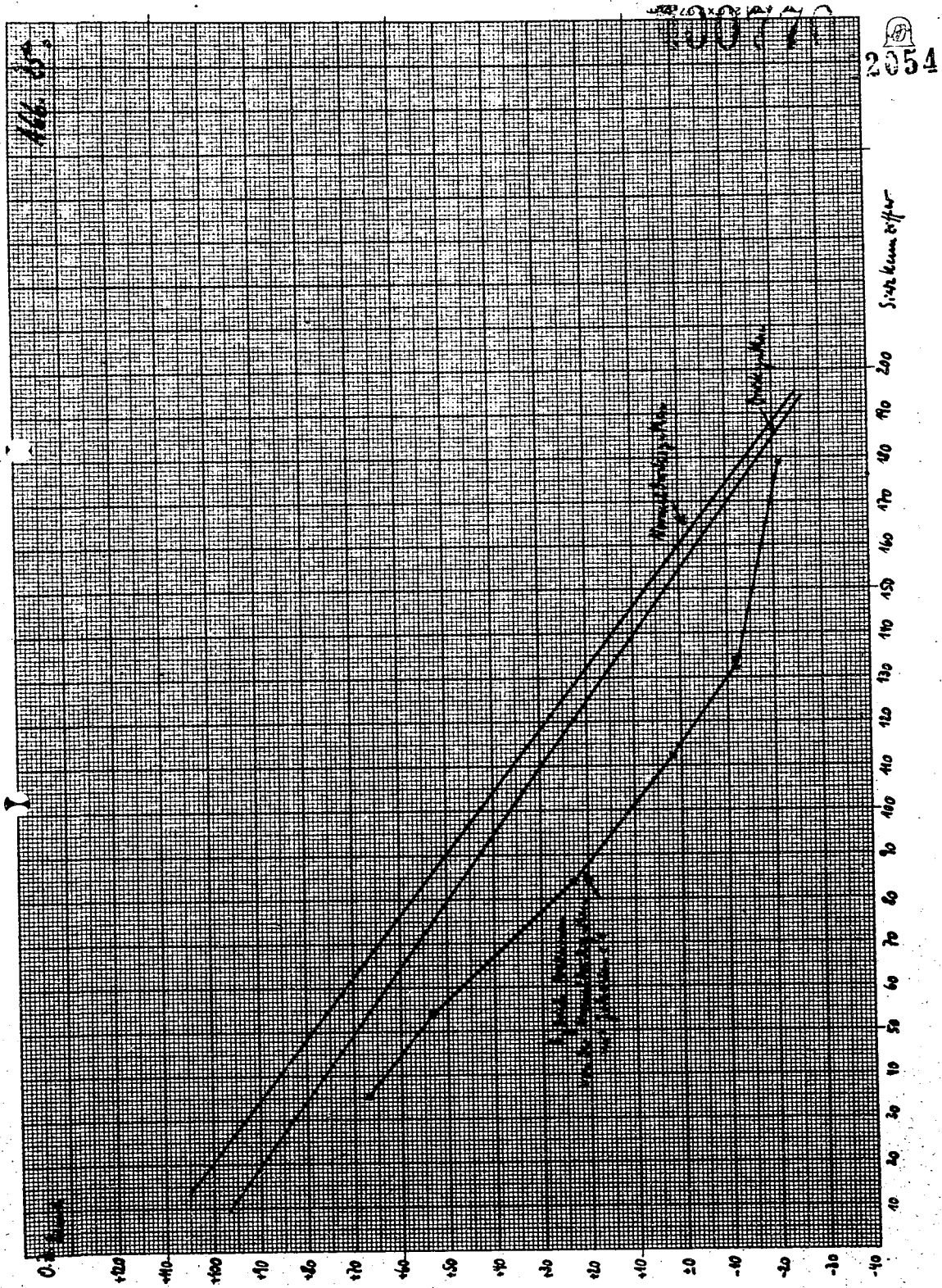
Handwritten text:  $100 \text{ g}$

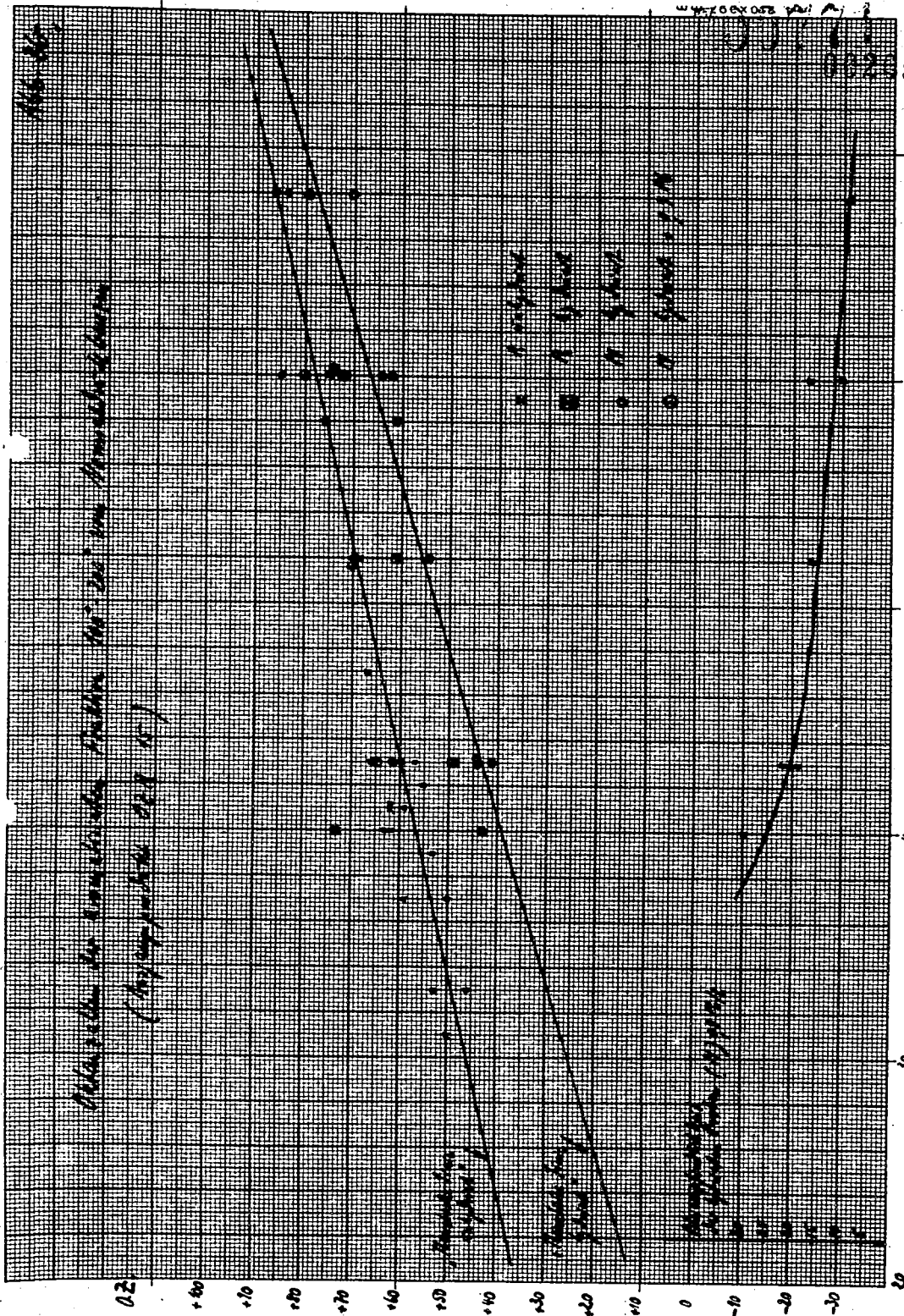
Handwritten text:  $100 \text{ g}$











10% Anomalie in 100% Anomalie

1.7



Tabelle 1

Querschnitt mit ca. 20 - 30 cm<sup>2</sup> H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Kontakt. Einsatz Normaldruckzerfaser 100 - 200

Zerfaser Nr.	O <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in Kontakt	Temp.	Vol. S. Einsatz	Einsatz Vol. S.		Vol. S. aus- s. Flüssigst.	Ges. unges. Verfärb.	Ges. S. Flüssigst.	Ges. S. Anschau.	Ges. S. Cracksp.	Ges. S. H <sub>2</sub>	Ges. S. O <sub>2</sub>	Anschau. Cracksp.
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> H <sub>2</sub>								
K 102	ca. 2%	400	10	88	3	8	19	85	18	7	2	6	79
K 105	ca. 2%	400	10	91	2	6	25	88	25	6	2	5	81
K 101	ca. 5%	400	10	90	2	8	27	84	6	7	2	7	78
K 87	ca. 20%	400	10	85-90	-	-	38	80	34	9	3	7	78

002056

00772

Tabelle 2

Dreigleitrohr mit 280 - 300 cm<sup>3</sup> 60 O<sub>2</sub>-Kontakt.

Vers. Nr.	Kontakt Nr.	Alter	Temp.	Zeiten in Min. Reakt.	Luft- $\frac{1}{2}$	Vol. % Einzahl		Eodgen Vol. %		Flaschengröße Vol. % J.J.	Gen. % un- ausgew. Verluste	Gen. %					
						Ch	H <sub>2</sub>	Ch	H <sub>2</sub>			Flaschengröße	Arten				
I. Einzelnormaldruckversuche 05 - 105 K.2.95. 0.657. 1.2.89.																	
N <sub>37</sub>	87	115	400	90	8/6	10	88	2	10	-	42	9	84	40	10	3	2
N <sub>33</sub>	87	108	400	90	10/8	10	85	2	12	-	42	5	81	38	12	3	4
N <sub>37</sub>	87	15	400	90	6/4	10	88	2	9	25	38	3	85	35	9	3	3
N <sub>36</sub>	87	15	400	90	6/4	10	88	2	10	14	42	10	85	40	9	3	3
N <sub>44</sub>	87	14	400	90	12/6	10	90	2	8	11	46	4	81	42	11	4	4
N <sub>50</sub>	87	15	400	90	6/5	10	91	1	7	15	46	16	86	44	10	4	2
N <sub>42</sub>	87	28	470	90	6/6	10	90	2	7	21	37	2	87	37	7	3	3
A <sub>3</sub>	101	46	470	90	6/5	10	94	1	5	-	39	5	88	39	4	3	4
A <sub>2</sub>	101	28	470	90	6/5	10	94	1	5	-	38	3	88	38	4	3	4
N <sub>44</sub>	101	14	470	90	6/6	10	93	1	6	18	38	8	90	38	5	3	2
II. Einzel n - Hochdruck.																	
N <sub>38</sub>	87		400	90	6/6	10	88	2	8	5	44	0	82	41	12	3	3
N <sub>38</sub>	87		400	90	6/6	10	88	3	6	11	40	7	84	38	10	3	3

002057

13



Tabelle 3

Durchmesser oft 20 - 30 cm  $\text{Hg O}_2\text{-Merkel}$ .

Einzel-Bemessungsergebnisse 114 - 157 KZ 134 Gp. G. 711 J. 2. 5.

Versuch Nr.	Merkel Nr. / Alter	Temp.	Zellen Reaktion Luft-H <sub>2</sub>	Eintritt Vol.-%	Endgas		Flüssiggas- Z. / Prozent	Ges. S. ungesaug- Merke	Flüssigprod.	Ges. Z. Ansat.	Oxygen	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
					H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>								
H <sub>2</sub> 30	87 226	400	60	12/10	10	88	2	10	40	0	87	5	3	5
H <sub>2</sub> 30	87 245	410	75	12/10	10	90	1	9	33	0	88	5	2	4
H <sub>2</sub> 55	87 44	400	50	12/6	10	87	2	10	58	0	82	8	3	7
H <sub>2</sub> 74	87 30	500	30	15/5	30	88	4	12	40	10	85	9	3	3
H <sub>2</sub> 78	87 46	500	30	15/5	30	77	6	17	45	5	74	16	3	7
H <sub>2</sub> 110	87 86	500	45	12/5	30	84	4	12	39	3	84	9	3	4

00774

002058



Tabelle 4

Dreigleisler mit 200 - 300 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Kontakt.

Versuch Nr.	Merkmal Nr.	Aller	Temp.	Zeiten Reaktion	Luft/H <sub>2</sub>	Einsatz H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ersatz		Flüssigprodukt in Vol.-% Ansatz.	Ges. S. an- ausgen. Verl.	O <sub>2</sub> Menge		O <sub>2</sub>				
							H <sub>2</sub>	in H <sub>2</sub> O			Flüssigprod. in Vol.-% Ansatz.	in- ausgen. Verl.		Flüssigprod. in- ausgen. Verl.	O <sub>2</sub>		
I. Einsatz Normaldruckeinwirkung 155 - 200 K 2 300 400 700 17 30																	
H <sub>2</sub> 28	87	40	40	60	15/10	10	85	2	11	17	54	0	75	63	10	4	11
H <sub>2</sub> 29	87	58	40	75	15/10	10	85	2	12	16	38	0	81	35	6	3	6
H <sub>2</sub> 30	87	82	50	45	15/10	10	85	3	13	19	65	0	82	42	13	4	21
H <sub>2</sub> 34	87	181	40	60	15/10	10	81	6	15	24	37	0	77	31	11	3	9
H <sub>2</sub> 35	87	279	50	45	15/10	10	76	8	16	23	32	4	83	38	17	4	11
H <sub>2</sub> 36	87	254	50	15	15/10	30	83	5	12	24	37	0	78	31	12	3	9
II. Einsatz hydratis Normaldruckeinwirkung 155 - 200 K 10 140 400 700 17 41																	
H <sub>2</sub> 33	87	103	50	45	15/10	10	85	3	11	20	32	3	73	40	14	4	9
H <sub>2</sub> 37	87	128	40	60	15/10	10	85	2	12	18	35	0	82	32	6	3	7
H <sub>2</sub> 38	87	146	40	90	15/10	10	84	3	12	18	27	0	88	27	7	2	8

000775

002859

Tabelle 5

Durchmesser 280 - 300 cm<sup>3</sup> bei O<sub>2</sub>-Einst. 200.

Einsatz Normaldruckeffluenzen 100 - 200 KZ. 1/3 Sp. O<sub>2</sub> 7/6 J.Z. 61.

Versuch-Nr.	Misch-Nr.	Alter	Temp.	Zeit-Relation	Luft/H <sub>2</sub>	Einsatz-Wert	Endgas		Flaschengröße (l) 2. Arm.	Ges. unemp. Verluste	Flaschengröße	Ges. 2. Armst.	Gradings	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
							H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 2							
101	60	60	400	60	10/5	10	1	0	50	7	82	15	7	4	7
102	61	61	400	90	12/5	10	3	12	30	5	81	35	9	3	7
103	62	62	400	90	12/5	10	3	11	37	5	80	33	10	3	7
104	63	63	400	90	12/5	10	3	11	48	12	78	37	13	3	6
105	64	64	500	30	15/5	30	5	14	44	11	79	26	11	3	7
106	65	65	500	30	15/5	30	3	12	44	5	79	36	12	3	6
107	66	66	500	30	15/5	30	3	13	40	5	79	36	14	3	7
108	67	67	500	30	15/5	30	4	12	48	7	76	36	14	2	6
109	68	68	500	30	15/5	30	3	10	31	3	85	29	7	3	6
110	69	69	500	30	12/5	30	5	14	23	7	78	34	13	3	6

100776

002069



Tabelle 6

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

Elastizitäts- Temp.	Temp.	Wt.-% Einsatz	Wt.-% Arsen in Flüssigprodukt	Flüssigprod.		Ges.-% Arsen.			$H_2$	O <sub>2</sub>
				Wt.-%	Vol.-%	Wt.-%	Vol.-%	Wt.-%		
e-Heptan 65-105 kz. 98	40	10	42	63	40	11	3	3		
	170-180	10	41	65	40	8	3	3		
178-197 kz. 134	170-180	10	42	68	40	6	3	5		
	200-220	30	44	61	37	11	3	5		
185-200 kz. 180	170-180	10	37	80	38	9	3	8		
	200	30	37	76	31	12	3	9		
190-200 kz. 140	40	10	38	80	36	9	3	7		
	200	30	41	78	38	12	3	6		

003777

002061



002062

100778

## Tabelle 7

Dreiecksnetz mit 200 - 300 cm<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,2% - Netz.

Vers.-Nr.	Netz Nr. Alter	Temp.	Zeit Reaktion	Wt.-% Einzel	Wt.-% Einzel		Flächgewicht d.L. / Anzahl	Gen.- verhältnis	Flächgrad	Gen.- Anzahl		OI
					H <sub>2</sub>	Ca H <sub>2</sub>				Druck	H <sub>2</sub>	
I. Einzel: Normaldruckrefraktion 100 - 200 d.L. 130 @ 0,78 J.Z. 50												
1147	109 76	450	90	10	1	10	23	3	82	50	7	3
1148	116 33	450	90	10	1	10	18	7	81	48	9	4
1149	116 48	440	90	10	1	9	19	2	84	40	8	3
1145	109 61	450	90	10	1	9	20	0	80	60	6	3
1146	108 53	450	90	10	1	9	-	12	84	54	6	4
1144	115 108	440	90	10	1	9	24	6	87	34	6	3
1143	115 51	450	90	10	1	10	28	11	88	42	5	3
1147	109 21	450	90	10	1	9	22	3	84	50	6	4
1148	109 38	450	90	10	1	10	23	1	83	47	7	5
1149	109 59	450	90	10	1	9	23	1	86	46	7	3
1143	109 76	450	90	10	1	12	-	1	86	43	7	3
II. Einzel: Mitteldruckrefraktion 80 - 200 d.L. 130 @ 0,78 J.Z. 30												
1147	109 73	450	90	10	1	11	28	5	80	48	10	4
1148	109 65	450	90	10	1	8	21	4	84	51	6	4
1149	115 135	450	90	10	1	9	22	6	87	40	6	3
1145	109 33	450	90	10	1	10	28	6	81	48	11	3
1146	109 66	450	90	10	1	10	24	7	82	45	10	3

Tabell 6

Dreijocher mit 200 - 300 cm<sup>3</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Kontakt.

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Temp.	Zeiten		Wl. S. Elektro	Enden Wl. S. H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Zn <sub>2</sub>		Flüssiggr. Z. / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ges. S. unges. Verh. / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Flüssiggr. / Anoden / Kathode	Ges. S. Anoden / Kathode		Anod. / Kathode	
			Reaktion	Luft/H <sub>2</sub>		H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>				H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
11 508	125 <sup>a</sup>	450	90	12,5	10	6	21	30	10	90	31	4	3	80
	126 <sup>a</sup>	470	90	15,5	10	6	19	50	11	85	47	7	4	87
11 518	125 <sup>a</sup>	500	60	15,5	30	8	23	64	10	68	59	8	5	88
	126 <sup>a</sup>	500	60	15,5	30	7	24	53	10	64	49	9	4	85
	127 <sup>a</sup>	510	60	15,5	30	9	28	47	5	65	45	8	4	85
	128 <sup>a</sup>	520	60	15,5	30	10	-	46	7	64	44	8	4	85
	129 <sup>a</sup>	535	60	15,5	30	10	32	44	6	65	39	7	3	86
11 403	130	480	90	6,5	10	11	28	50	3	62	45	9	4	84
	131	480	90	6,5	10	8	23	42	6	65	44	6	4	87
	132	480	90	6,5	10	10	26	42	7	65	40	9	3	82
	133	480	90	6,5	10	10	22	52	2	63	48	9	3	84
	134	480	90	10,5	10	7	19	34	1	68	35	5	3	88
	135	480	90	6,5	10	9	26	35	2	65	35	9	3	80
	136	480	90	6,5	10	8	22	44	3	62	37	10	3	79
	137	480	90	-	-	10	30	38	4	68	39	7	3	85
	138	480	90	-	-	10	25	38	3	68	39	7	3	85
	139	480	90	-	-	10	25	38	3	68	39	7	3	85

I. Elektro: o. s. Nickel.

II. Elektro: Amalverunreinigung (Cr) 80 - 100 Gg, 0,880 Z. 88.

III. Elektro: Amalverunreinigung 65 - 205 H.Z. 86, 0,887 Z. 86.

100779

002063



Tabell 9

Dampfdruck mit 20 - 30 cm  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{O}_2$   $\text{O}_2$  - Mantel.

Messnr. Nr.	Mantel Dr. Alter	Tem- peratur	Zeit Luft/ $\text{H}_2$	W.S. Element		Flaschengr. J.Z. 10.5. Anz.		Gen. S. unange- w. Werte	Flaschengr. Anzahl	Gen. S. Ordnung	$\text{H}_2$	O <sub>2</sub>	Anzahl Ordnung	
				$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$							
I. Element: Normaldruckfraktion (2) 64 - 68 $\phi_p$ 0,62 J.Z. 117.														
1100	10 <sup>3</sup>	205	12,5	19	2	13	76	20	64	21	9	2	5	70
1101	"	200	15,5	19	3	14	68	27	80	26	12	3	5	68
1102	"	175	15,5	19	3	14	68	28	60	28	12	3	5	68
1103	"	1170	15,5	19	3	14	68	26	78	28	13	3	5	67
				20				25	80	25	12	3	5	68
II. Element: Normaldruckfraktion (2) 122 - 127 $\phi_p$ 0,708 J.Z. 97.														
1104	10 <sup>3</sup>	200	12,5	19	1	9	20	58	63	51	9	3	5	65
1105	"	1220	15,5	19	2	11	27	45	64	43	6	3	5	66
1106	"	1370	15,5	19	1	9	20	47	68	46	6	3	3	68
1107	"	1380	15,5	19	2	6	-	43	68	42	6	3	3	68
				19	1	9		44	68	43	6	3	3	68
				20			47		66	45	7	3	4	67

100780

002064





Kuhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 2 -

100782  
002666

Die Resultate einer durchgeführten Destillation sehen folgendermaßen aus:

Einsetz : 46 kg Gasol  
C<sub>3</sub>-Fraktion : 10,35 kg  
C<sub>4</sub>-Fraktion : 34,2 kg  
Verlust : 1,45 kg

Der Verlust entsteht beim Durchspülen der Kolonne vor der Destillation und beim Entgasen der Kolonne während der Destillation, bevor sie im Gleichgewicht ist, da sie nicht kontinuierlich arbeitet.

Aus der erhaltenen C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Fraktion wurden Gasproben gezogen, deren Analysen folgen:

	Einsetz:Vol%	C <sub>3</sub> -Fraktion	C <sub>4</sub> -Fraktion
CO <sub>2</sub>	1,8	2,2	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	31,3	26,9	35,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,9	2,4	1,3
O <sub>2</sub>	0,3	0,4	0,3
CO	0,3	0,3	0,3
H <sub>2</sub>	0,1	0,4	0,7
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	63,2	63,9	61,4
H <sub>2</sub>	1,1	1,7	1,0
L.-G.(errechnet)	2,3	2,0	2,45
L.-G.(Gas-Waage)	2,32	2,13	2,33
Ges. C-Zahl	3,33	3,10	3,90

Aus den erhaltenen Gesamtzahlen 3,1 und 3,9 der getrennten Fraktionen geht hervor, daß die Kolonne eine solche Trennschärfe hat, daß 90 % des Gesamt-C<sub>4</sub> in der C<sub>4</sub>-Fraktion und 90 % des Gesamt-C<sub>3</sub> in der C<sub>3</sub>-Fraktion sich befinden.

*Bauer*  
*Liske*

*Hr. v. H. Liske*

A/S 5400

Durchschrift

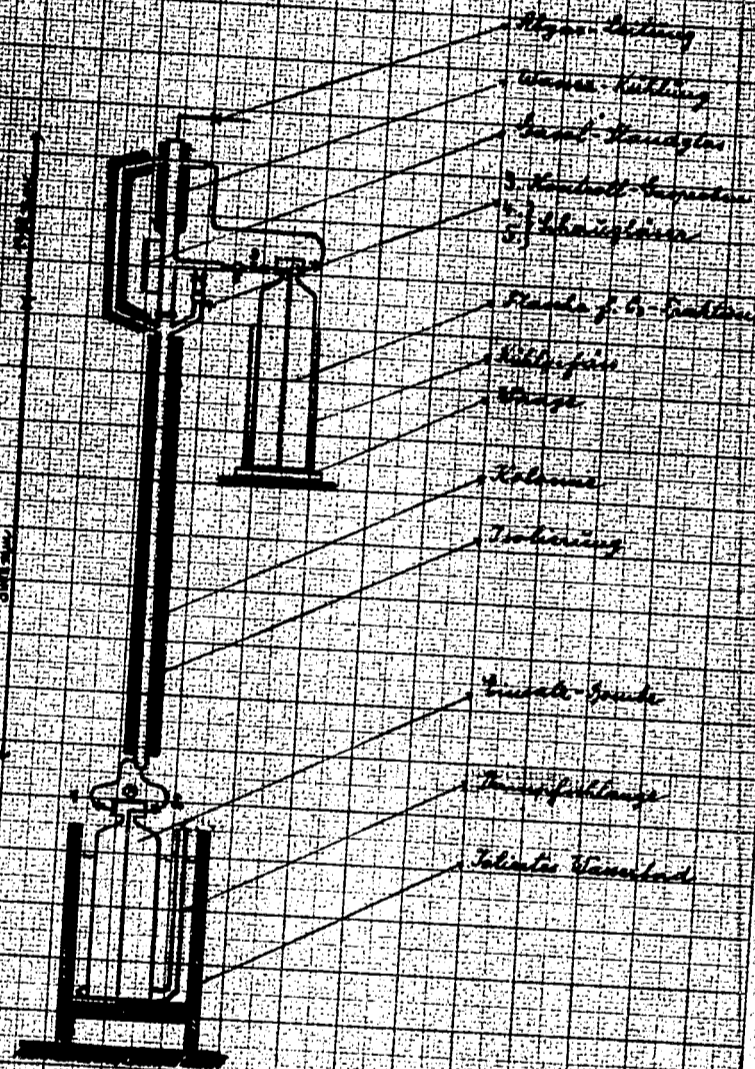




DESTILLATIONSKOLLE FÜR DIE TRENNUNG DER  
 $C_2$ - UND  $C_1$ -FRAKTION

700784

002068



210x227 mm

glt



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. Hl./Zg/Os.

39/7/7

Oberhausen-Holten, den 11. Juli 1939

Genehm. 85 8/16

002069

Allen

Herrn Prof. Martin  
• Dr. Hagemann  
• Dir. Alberts  
• Dipl.-Ing. Wilke

ix an Dr. Kolling  
1/8. P.

Aromatisierung (Kontaktkatalyse)

Beiz.: Alkaligehalt des  $Al_2O_3$   
Katalysierungsreaktor von  $Al_2O_3$

In Rahmen der Untersuchungen von Katalysatoren zur Aromatisierung bzw. Dehydratierung von Kohlenwasserstoffen wurde nachgeprüft, welchen Einfluss der Alkaligehalt des Trägers  $Al_2O_3$  auf die Kontaktaktivität besitzt. 2 Versuchsreihen wurden zu diesem Zweck durchgeführt: K 146/1-4 und K 147/1-4.

K 146/1-4: Al-Metall geraspelt von Riedel wurde in starker Natronlauge gelöst und zwar wurde der NaOH-Gehalt so bemessen, dass auf 1 g Atom Al 1 Mol. NaOH entfiel, also in der Lösung die Verbindung  $NaAlO_2$  vorhanden war. Von dem Rückstand (Schlamm, bestehend aus  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ , usw.) wurde abfiltriert; der Rückstand mehrmals mit heissem Wasser gewaschen um alles  $NaAlO_2$  in Lösung zu bringen. Dann wurde in die ca. 60-70° heisse Lösung  $CO_2$  eingeleitet. Die Fällung dauerte längere Zeit - ca. 24 Std. Die Fällungsbedingungen müssen noch näher festgelegt werden. Temperatur und Konzentration scheinen wesentlich zu sein, weniger bezügl. der absol. Kontaktaktivität als bezügl. des Schüttgewichtes des späteren  $Al_2O_3$ , was durch eventuelle Korpersionen am Kontakt möglich werden. Nach dem Absetzen des  $Al(OH)_3$  wurde dekantiert und auf der Nutsche abgepresst. Dann wurde das  $Al(OH)_3$  in vier gleichen Mengen geteilt. Die erste Probe wurde 2 mal, die zweite 4 mal, die dritte 6 mal und die letzte 8 mal mit je 5cc dem heissen Wasser ausgewaschen. Dabei fiel der  $p_H$ -Wert von weit über 9 bei den ersten Proben auf 8,9 bei der dritten und 8,3 bei der vierten Probe. Gemessen wurde jeweils der  $p_H$ -Wert der letzten Waschwasser. Durchschrift

000786

002079

Nach dem Trocknen wurde bei  $700^\circ$  1,5 Std. halbiert. Dann wurden die Schüttgewichte bestimmt. Aus Tab. I ist zu ersehen, dass ein geringer Anstieg der Schüttgewichte festzustellen ist und zwar ist das Schüttgewicht umso höher je öfter gewaschen wurde.

Von diesen 4 verschiedenen  $Al_2O_3$ -Proben wurden nun Kontakte hergestellt unter Verwendung von  $Cr(NO_3)_3 + 9 H_2O$  als Aktivator. Das Chromnitrat wurde in eigenem Kristallwasser geschmolzen und soviel  $Al_2O_3$  zugegeben, dass das Verhältnis  $Al_2O_3 : Cr_2O_3$  2:1 betrug. (Gewichtsverhältnis !!) Die entstandene Paste wurde getrocknet und bei  $600^\circ$  sersetzt. Der unter Verwendung des 2 mal ausgewaschenen  $Al_2O_3$  hergestellten Kontakts wurde als 14a/1 bezeichnet, des weiteren mit steigender Zahl der Auswaschungen von 14a/2 - 14a/4.

K 147/1-4 Diese Versuchsreihe wurde analog der vorigen durchgeführt, einige kleine Abweichungen seien kurz angegeben. Als Lösungsmittel fand dieses Mal H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Anwendung. Die Menge entsprach wieder einem Verhältnis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 Al. Nach dem Anfüllen mit CO<sub>2</sub> und Abfiltrieren von der Mutterlauge wurde dieses Mal folgendesmassen verfahren: Das gesamte Al(OH)<sub>3</sub> wurde mit je 4 l. heissem H<sub>2</sub>O 3 mal gewaschen. Dann wurde 1/4 der Gewichtsmenge herangezogen. Nun wurde wieder 3 mal mit je 4 l. heissem H<sub>2</sub>O gewaschen, anschließend 3) herangezogen. Der Rest stand wurde 3 mal mit je 3 l. heissem H<sub>2</sub>O gewaschen und die Hälfte herangezogen. Der Rest wurde 3 mal mit je 1,5 l. heissem H<sub>2</sub>O ausgewaschen. Das Auswaschen geschah durch Suspensieren des Al(OH)<sub>3</sub> in dem obigen H<sub>2</sub>O, 5 Minuten langen Kochen und anschließendes sofortigen Absetzen. Die einzelnen Portionen wurden getrocknet und bei  $700^\circ$  halbiert. Die Schüttgewichte der halb.  $Al_2O_3$  sind aus Tab. III zu entnehmen, genau wie bei der vorigen Versuchsreihe steigen also mit der Zahl der Auswaschungen an.

Mit diesem  $Al_2O_3$  - Proben wurden nun Kontakte hergestellt. Das Verhältnis  $Al_2O_3 : Cr_2O_3$  betrug wieder 2:1. Zur Verwendung gelangte dieses Mal  $Cr(NO_3)_3 + 9 H_2O$  von Riedel, außerdem wurden noch 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,1 g H<sub>2</sub>O bezogen auf  $Cr_2O_3$  als Nitrate hinzugegeben.

Durchschrift



100787

002071

Die Serretzung erfolgte wieder bei 600 °. Weiterhin ist bei den Schüttungsdaten der Fertigkeitakte in der K 140er Reihe ein Anstieg von K 140/1 nach K 140/4 festzustellen, während in der K 147er Reihe ein Abnehmen des Schüttgewichts von K 147/1 bis K 147/5 stattfindet. K 147/1 ist unter Verwendung des 3 mit ungewaschenem  $Al(OH)_3$  hergestellt, weiter wurde mit steigender Zahl der Anwaschungen von 147/2 bis 147/6 bezeichnet.

Die Prüfbedingungen für die Kontakte waren stets die gleichen: Reaktions Temperatur 450°, Kontaktzeit 10 s, Reaktionsdauer 90 Min, Reagenzien 3 Min.  $H_2$ , 12 Min. Luft, 2 Min.  $H_2$ , und 5 Min.  $H_2$ .

Als wichtigstes Ergebnis aus beiden Versuchsreihen (Tab. I u. III Reihe 3 u. 4) erkennt man, dass ganz eindeutig der Arsengehalt bei den Kontakten ein bestimmtes ist, die ein  $Al_2O_3$  als Träger enthalten, das möglichst wenig Alkali enthält. Bei K 140 steigt der Arsengehalt von 9 % ( $Al_2O_3$  nach 2 maliger Waschung) auf 25 % ( $Al_2O_3$  nach 2 maliger Waschung) während bei K 147 ein Anstieg von 15 % ( $Al_2O_3$  nach 2 maliger Waschung) auf 21,5 % ( $Al_2O_3$  nach 12 maliger Waschung) zu verzeichnen ist. Arsengehalt in Vol. %. Man kann also allgemein sagen, dass ein Kontakt umso besser ist, je mehr sich der p<sub>2</sub>-Wert des Wasserdampfes dem Wert 1 nähert. Versuche, wie die Aktivität bei schwach sauren p<sub>2</sub>-Werten (unter Zugabe von etwas  $H_2SO_4$  oder  $H_2PO_4$ ) sich verhalten, sind in Vorbereitung.

Aus Tab. I u. III Reihe 1 ist weiter zu ersehen, dass bei steigender Arsenierung auch der p<sub>2</sub>-Wert in hohem Maße größer ist. Zugabe eines kleinen Anteils etwas ab (Reihe 2). Als Resultat davon, dass bei steigender Arsenierung auch die Wasserdampfdruckwerte mit 0 H - Verluste etwas erhöht sind, werden die Reihen 5 u. 7 in Tab. I u. III aufgetragen. Die Korrelation zwischen Reihe 1, 2, 5 u. 7 Tab. I u. III ist ebenfalls.

In Reihe 8 Tab. I u. III ist in Anbetracht des Arsenwasserstoffgehaltes aufgetragen. Hieraus ist zu ersehen, dass mit steigender Arsenierung der Wasserdampfdruck sich mehr und mehr an dem Wert des Arsenwasserstoffes annähert.

Man kann also sagen, dass durch die Alkalienwaschung eine Aktivitätserhöhung des Kontaktes sowohl bezügl. der Aromatisierung (Reihen 3 u. 4) als auch der Krackung (Reihe 5 Tab. I u. III) eingetreten ist, doch ist dieser Effekt bei der Aromatisierung erheblich grösser, sodass sich die Gesamtbilanz erheblich zu Gunsten der Aromaten verschiebt.

In einer weiteren Versuchsreihe wird geprüft, welchen Einfluss die Kalsinierungstemperatur von  $Al_2O_3$  auf die Kontaktaktivität besitzt.  $Al_2O_3$  (Riedel) wurde in Portionen von je 250 g bei 400°, 600°, 800° und 1000° kalsiniert. Aus diesen verschiedenen kalsinierten  $Al_2O_3$ -Proben wurden Kontakte hergestellt und zwar wieder  $Al_2O_3 : Cr_2O_3$  wie 2 : 1, ausserdem wurden 5 % Ni und 0,5 % MnO bezogen auf  $Cr_2O_3$  als Nitrate zugegeben. Die Ergebnisse veranschaulicht Tab. II.

Die Schüttgewichte sind mit Ausnahme von K 146/1, von dem das  $Al_2O_3$  bei 400° kalsiniert wurde, ziemlich gleich. Das hohe Schüttgewicht von  $Al_2O_3$  bei K 146/1 dürfte wohl von noch vorhandenem Hydratwasser herrühren. Dagegen steigen die Schüttgewichte der Fertigtinkontakte von 400° bis 1000° kontinuierlich an.

Der Aromatengehalt in Vol.-% ist bei K 146/3 (800°) am höchsten. Die niedrigeren Werte von K 146/1 (400°) und K 146/2 (600°) sind wohl durch den noch vorhandenen geringen  $H_2O$ -Gehalt des  $Al_2O_3$  bedingt. Wasser ist für die Kontaktaktivität stets nachteilig. Das Absinken bei K 146/4 (1000°) dürfte wohl auf eine teilweise Rekristallisation und damit verbundenen Inaktivierung des  $Al_2O_3$  zurückzuführen sein. Die Umwandlungstemperatur in die stabile  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Form (Korund) liegt bei ca. 1050°.

Abgesehen von dem geringen Gehalt an Aromaten im Flüssigprodukt liegen die übrigen Werte für K 146/4 günstiger. (Reihe 1, 2, 5, 7 u. 8) Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich zwischen 800° und 1000° 2 Effekte überschneiden, die mit steigender Entwässerung parallell gehende Aktivitätserhöhung des  $Al_2O_3$  und die mit beginnender Rekristallisation einsetzende Aktivitätsverminderung, sodass die optimale Kalsinierungstemperatur



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 5 -

100789

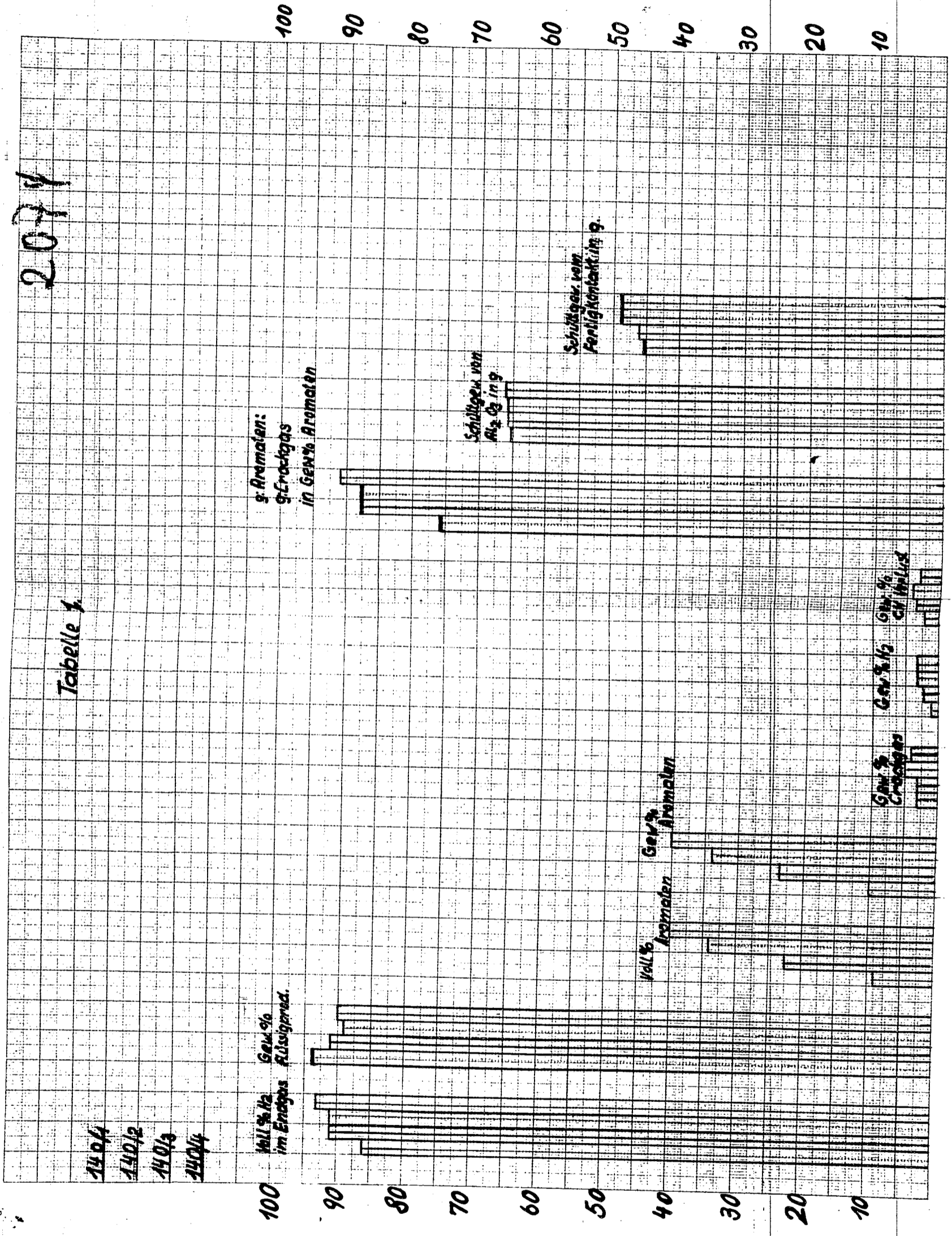
002073

bei ca. 900° liegen würde. In dieser Richtung sollen  
gelegentlich noch einige Versuche durchgeführt werden.

*Amg*

2074

Tabelle 1





2075

Tabelle I.

146/1	700
146/2	600
146/3	800
146/4	1000

100 %l. % H<sub>2</sub> im Endgas Gew. % Flüssigprod.

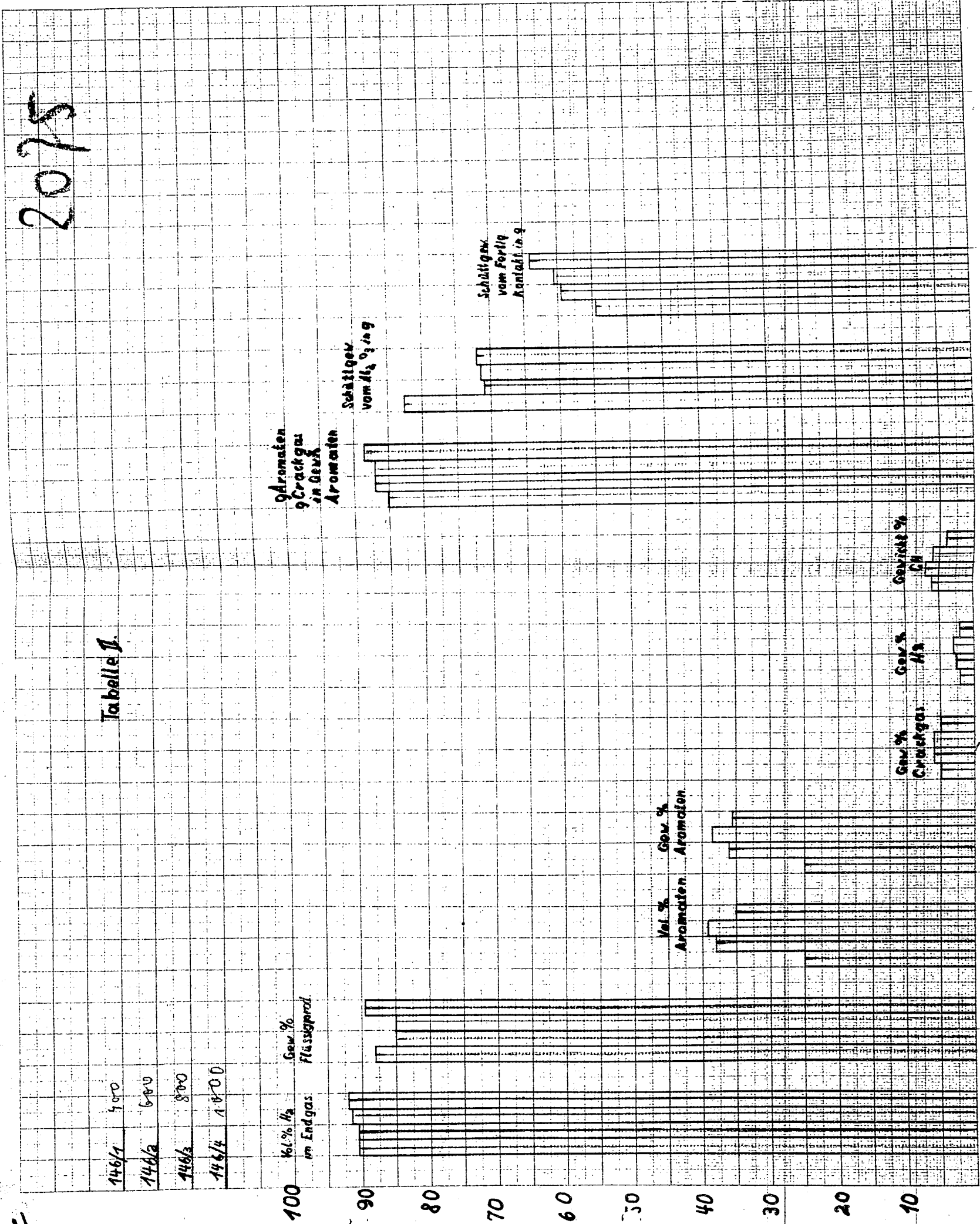
Aromaten  
Crackgas  
in Gew. %  
Aromaten

Schätzgew.  
vom H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

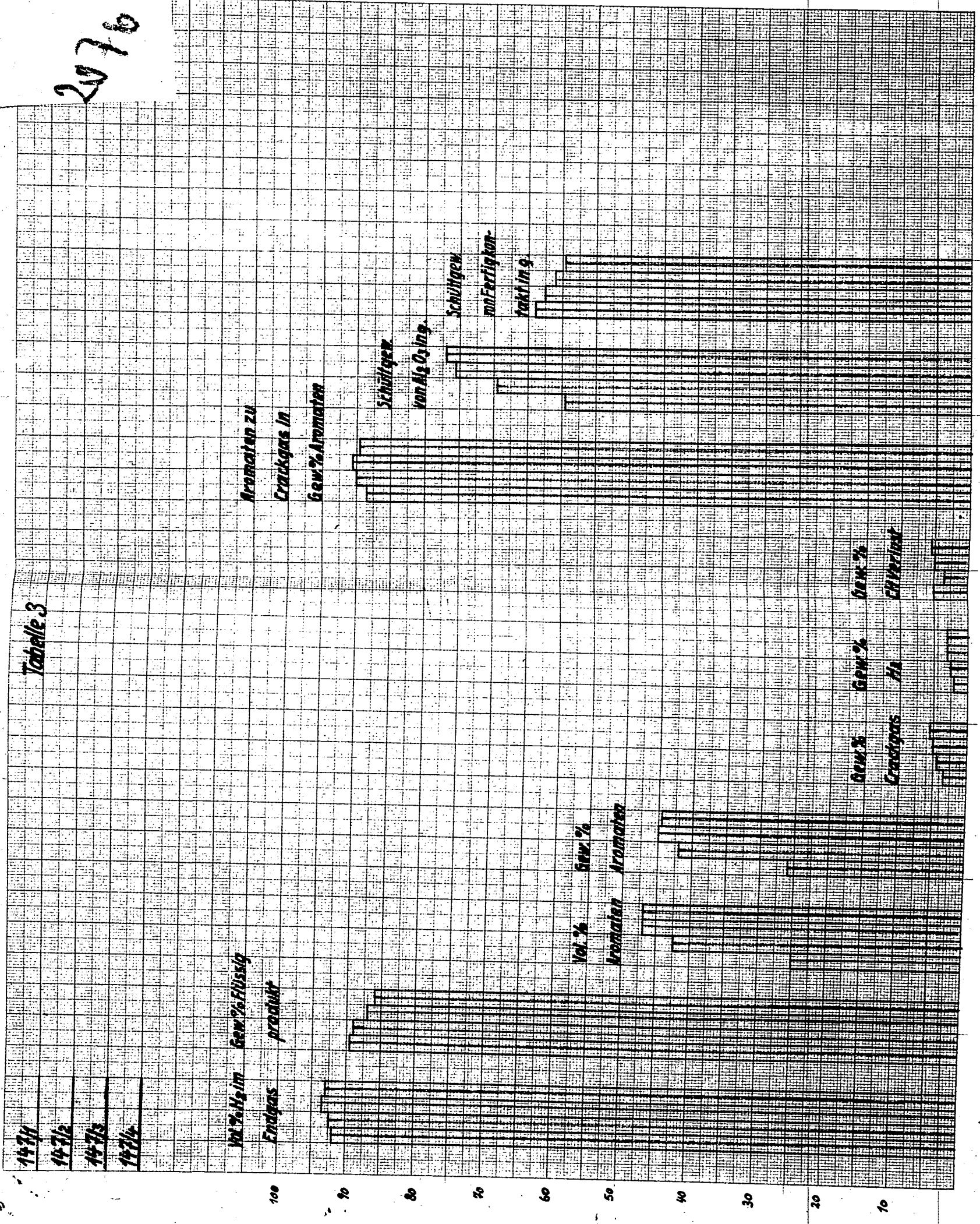
Schätzgew.  
vom fertig  
Kontakt in g

Vol. % Aromaten Gew. % Aromaten

Gew. % Crackgas Gew. % H<sub>2</sub> Gewicht % CH<sub>4</sub>



2076





Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. ML-Pt/Fsg.

39/7/16

Oberhausen-Holten, den 14. Juli 1939.

002077

Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dir. Alberts  
" Dipl.-Ing. Wilke.

Betr.: Gewinnung von Reintoluol aus A.K.-Benzin.

Als Abgangsprodukt der Aromatisierung dienten die Fraktionen eines A.K.-Benzins mit den Siedegrenzen 90 - 99° und 90 - 100°. Die Fraktionierung erfolgte in einer großen Jantsenkolonne. (Versuchshalle). Die so erhaltenen Fraktionen wurden bis zu einem ungefähren Toluolgehalt von 45 % in Flüssigprodukt aromatisiert.

Dieses Produkt wurde zunächst in einer kleinen Krumm'schen Kolonne bis 99° vordestilliert unter Einhaltung eines Rücklaufverhältnisses von schätzungsweise 1:20 bis 1:30. Die abgenommene Menge betrug bei der kleinen Kolonne 30 Tropfen pro Minute, entsprechend einer Menge von 70 - 80 cm<sup>3</sup> pro Stunde. Die Fraktion bis 99° enthielt ca. 6 % Toluol. Anschließend wurde bei dieser Destillation anfallende Rückstand in eine große Krumm'sche Kolonne übergeführt. Dort wurde folgendermaßen fraktioniert:

20 Tropfen pro Minute, entsprechend ca. 40 cm<sup>3</sup> pro Std.

1. Fraktion bis 100°
2. " 100-109° (bzw. 110° je nach Barometerstand)
3. " 109-110° " 110-111° " "

Fraktion 1 enthält das restliche Heptan mit einem Toluolgehalt von ca. 2 - 3 %.

Fraktion 2 (Zwischenfraktion) betrug ca. 3 % und enthielt im Mittel 65 % Toluol.

Fraktion 3 wurde in Anteilen von je 50 cm<sup>3</sup> aufgefangen von denen laufend die Dichten bestimmt wurden. Die Produkte, deren Dichte bei 20° niedriger als 0,8640 (Korr.) war, kamen zur Zwischenfraktion zurück; ihre Menge betrug im Mittel ca. 5 %. Die Fraktionen mit einer Dichte höher als

700794  
002078

0,865 (Korr.) bildeten das sogenannte Roh-  
tolnol wurden im Mittel ca.  $\frac{2}{3}$  des im sog. Flüssigprodukt  
vorhandenen Tolnol gewonnen. Die Zwischenfraktion wurde  
später ein 2tes Mal destilliert und die Anteile mit einer  
Dichte von 0,864 - 0,865 (Korr.) getrennt aufgefangen und  
auch später getrennt raffiniert.

#### Raffination des Roh- tolnols.

Das so gewonnene Roh-  
tolnol mußte noch einer Raffination  
mit Schwefelsäure unterworfen werden um es von seinem Olefin-  
gehalt zu befreien. Zu diesem Zweck wurde es in Anteilen  
von je 2 Litern je einmal mit 3 Vol.-% und je 2 mal mit 2 %  
einer Schwefelsäure von 96 % in einem Scheidetrichter 5 Min.  
lang geschüttelt. Es zeigte sich, daß diese Einwirkungs-  
dauer ausreichend ist, und es nicht nötig ist, dieselbe zu er-  
höhen, auf etwa 15 Minuten, was ursprünglich geschah. Anderer-  
seits konnte festgestellt werden, daß es nicht statthaft ist  
den Prozentgehalt der Raffinationsäure herabzusetzen. Bei  
Anwendung einer 90 %igen oder gar 85 %igen Schwefelsäure  
war die Raffinationswirkung eine wesentlich schlechtere.  
Man kann übrigens den Grad der Raffination an der Farbe der  
benutzten Säure erkennen. Die letzte Säure soll nur noch  
orange, nicht mehr rot gefärbt sein. Gegebenenfalls ist die  
Raffination noch 1 oder 2 mal durchzuführen. Der Behandlung  
mit Schwefelsäure schließt sich eine solche mit dest. Wasser  
an. Die Menge des angewandten Wassers betrug 10 Vol.-% des  
Tolnols. Es ist sehr zweckmäßig nach der Schwefelsäurebe-  
handlung zunächst eine Waschen ohne Schütteln vorzunehmen.  
Man entfernt durch diese Maßnahme die Hauptmenge der gebil-  
deten Sulfonierungsprodukte und bekommt bei der eigentlichen  
Waschung eine viel schnellere Trennung der beiden Phasen.  
Dann wird mit einer 5 %igen Sodälösung gewaschen und zuletzt  
noch einmal mit dest. Wasser nachgewaschen. Die Dauer der  
einzelnen Prozesse ist die gleiche wie bei der Säurebehand-  
lung. Das sorgfältig mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Produkt wird  
noch einmal destilliert. Hierdurch wird es von dem bei der  
Schwefelsäurebehandlung sich bildenden Harzen und Polymeri-  
sationsprodukten befreit und stellt nun das Reintolnol dar. Es ent-  
spricht



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 3 -

700795

002079

spricht vollkommen den von Benzolverband geforderten Bedingungen, wie folgendes Beispiel erkennen läßt:

1. Dichte  $d_{15} = 0,87028$  (Korr.)  
gefordert:  $0,870 \pm 0,001$
2.  $H_2SO_4$ -Test: praktisch 0, gefordert  $< 0,3$
3. Farbe: wasserhell wie gefordert
4. Bromzahl: 0, gefordert  $< 0,4$
5. Siedegrenzen:  $0,2^\circ$  bei ca. 95 % Destillat  
gefordert 90 % innerhalb  $0,5^\circ$   
95 % " "  $0,5^\circ$
6. Geruch: frei von Mercaptan wie verlangt  
ebenso schwefelfrei.

*Petri*  
N

Chemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtrop  
Abt. HL/Rg/Oe.

39/7/5

Geh. 506796

Oberhausen-Holtrop, den 11. Juli 1939

Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dir. Alberts  
" Dip. Ing. Wilke

*Abblen*  
*IX an Dr. Kollig*  
*4/2 1/4*

Bericht über Leerrohrversuche im Rahmen der  
Aromatisierung von K.-Wasserstoffen.

Beim Übergang von Laborversuchen zur Aromatisierung im halbertechnischen Maßstab ergab sich die Notwendigkeit festzustellen, welches Material zur Aufnahme des Kontaktes am geeignetsten wäre. Zuberücksichtigten waren Zunderbeständigkeit (bei dem dauernden Wechsel Reaktion-Regenerierung), knackende und zerstörende Eigenschaften des Materials bezügl. der K.-Wasserstoffe, Preis und anderes mehr. Folgende Rohre wurden untersucht:

- I. Metalle und Legierungen:
- |                  |
|------------------|
| Dentro 16        |
| Sichromal 8      |
| " 10             |
| " 12             |
| Eisen            |
| V <sub>2</sub> A |
| Kupfer           |
- II. Keramische Stoffe:
- |            |
|------------|
| Sillimanit |
| Porzellan  |
| Pythagoras |
| Duranglas. |

Die Versuchsbedingungen waren - falls nicht besonders in den Tabellen angegeben - stets dieselben. Reaktionstemperatur 490 ° 20 % Belastung pro Reaktionsstunde. (1 Reaktionsstunde = 60 Min.) Vergasertemperatur 200 °. Die Regenerierung d.h. die Luftbehandlung richtete sich nach der Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffes. 1. Stickstoffausblasung 3 Min., 2. Stickstoffausblasung 2 Min. Synthesegasbehandlung 5 Minuten. Die unausgewiesenen Verluste waren s.T. erheblich (bis 15 %), hauptsächlich durch undichte Stopfbüchsen, Risse in Schweißnähten und dergl. hervorgerufen. Auch war eine völlige Kondensation der tiefsiedenden Bestandteile - es wurde eine Benzinfraction 100 ° - 200 ° eingesetzt - bei dem zeitweilig sehr warmen Vetter - es wurde vorübergehend 40 ° Raumtemperatur gemessen - nicht immer zu erreichen,



100797  
002681

worauf auch die in verschiedenen Gasproben gefundene O-Zahl 2,5 - 2,7 gegen sonst 2,0 - 2,1 hindeutet.

Tabelle I gibt nur die Endgasverhältnisse wieder, während in Tabelle II die gesamte Versuchsauswertung angegeben ist.

Tabelle I zeigt, dass sämtliche Metallrohre mit Ausnahme von Kupfer und allenfalls noch Deutro 16 stark zu Zersetzung der K.-Wasserstoffe neigen, dadurch erkennbar, dass der  $H_2$ -Gehalt im Endgas bis zu 76 % beträgt. Ferner überwiegen bei grossem  $H_2$ -Gehalt im Endgas stets die Anteile (in Vol %) der gesättigten K.-Wasserstoffe gegenüber den ungesättigten. Dies ist wohl auf eine hydrierende Wirkung der Metalloberfläche zurückzuführen, denn in den Fällen, in denen der  $H_2$ -Gehalt verhältnismässig gering ist liegen die Verhältnisse stets umgekehrt.

Sehr schön ist zu sehen wie bei Sichromal 8 nach 10 Reaktionsstunden - bis dahin ist der  $H_2$ -Gehalt im Endgas noch nicht sehr hoch - eine Aktivierung eintritt, sodass der  $H_2$ -Gehalt auf 69 %, also fast auf das Dreifache des Anfangswertes ansteigt.

Ferner ist es sehr wesentlich, ob in den Metallrohren Rost vorhanden ist oder nicht. Tabelle I Reihe 7 und 8 gegenüber Reihe 11 und 12 zeigen dies deutlich. Rost begünstigt in jedem Falle eine Zersetzung der K.-Wasserstoffe und vergrössert die Verluste durch Kohlenstoffbildung.

Auch die Aufenthaltsdauer ist für die Gasszusammensetzung erheblich. Dies ist aus Tabelle I Reihe 5 und 6 gegenüber Reihe 7 und 8 zu entnehmen. Die Verweilzeit ist bei 5 und 6 annähernd 3 mal so lang wie bei 7 und 8, was nun allerdings zu einer wesentlich grösseren Krackgasbildung führt. Deutlich können diese Verhältnisse in Tabelle II zum Ausdruck.

Aus Tabelle II ist festzustellen, dass - etwas überraschend - Kupfer im Leerrohrversuch eindeutig am besten ist, selbst wenn man berücksichtigt, dass durch unangewiesene <sup>Verluste</sup> bei anderen Versuchen sich die Verhältnisse Flüssigprodukt - Krackgas noch etwas verschoben könnten. Kohlenstoffverluste treten bei Kupfer überhaupt nicht auf, der Wasserstoff rührt wohl von einer gesteigerten Glöfinisierung her, die gewichtsmässig in Tab. II und volumemässig in Tab. I zum Ausdruck kommt. Etwas schlechter - bezüglich der Krackung - sind Porzellan und Pythagoras, noch schlechter Sillimanit und Duranglas. Sie weisen aber trotz vergrösserter Krackgasbildung noch keine Kohlenstoffverluste auf.

Erst bei Verwendung von Eisenrohren - auch bei legierten -

stellte sich eine Kohlenstoffabscheidung ein, die aber bei Siechromal 12 (Reihe 11) und Siechromal 10 (Reihe 12), beide entrostet, noch nicht übermäßig groß ist. (1,7 bzw. 2 %). Gleichzeitig ging die Krackgasbildung erheblich zurück, sodass die Flüssiggasbeute sogar grösser war als bei Sillimanit und Duranglas. Auch Deutro 15 zeigt in den ersten 10 Stunden nur 2,5 % C-Bildung, in den folgenden 9 Stunden dagegen bereits 3,6 %, sodass auch hier eine geringe Aktivierung auftritt, die bei längerer Versuchsdauer sehr wahrscheinlich noch weiter angestiegen wäre.

Völlig unbrauchbar sind Siechromal 8 und Hiscan, ebenso  $V_2A$ , bei denen die Verluste nach 25 Reaktionsstunden bereits fast 10 % betragen. Siechromal 8 ergibt zwar in den ersten 10 Stunden nur 2,7 % Verlust, die Aktivierung setzt dann aber sehr stark ein. (Tab. II Reihe 3 und 4)

Auch Siechromal 10 und 12 rostfrei dürften für vorliegende Zwecke nicht in Frage kommen. Die Verluste betragen zwar nur 1,7 % (Si 12) bzw. 2,3 % (Si 10) sind aber im Verhältnis zur Gesamtkohlenstoffbildung bei der Aromatisierung (ca. 4-5 %) reichlich hoch. Eine Aktivierung war während der Versuchsdauer von 21 Stunden nicht festzustellen, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese später doch noch eintritt. Möglicherweise wird die Induktion <sup>per se</sup> durch den höheren Gehalt an Silicium und Aluminium nur verlängert.

Welchen Einfluss ein vorhandener Rostansatz auf die Zerstückung von K.-Wasserstoffen besitzt, ist aus Tab. II Reihe 7 und 8 gegen Reihe 11 und 12 erkennbar. Die Verluste betragen (nicht entrostet): 6 % bei Si 12 und 7 % bei Si 10. Dieselben Rohre, mechanisch vom Rost befreit mittels Drahtbürste, zeigen später nur noch 1,7 % (Si 12) und 2,2 % (Si 10) Verluste. Die Krackgasbildung ist vor und nach der Entrostung praktisch dieselbe, der Rost ist also darauf ohne Einfluss.

Die Menge des gebildeten Krackgases hängt dagegen stark von der Aufenthaltsdauer der Reaktionsprobe im Reaktionsraum ab. Tab. II Reihe 5 und 6 gegen Reihe 7 und 8 zeigen dies ganz eindeutig. Die schon erwähnten Siechromalrohre 10 u. 12 (nicht entrostet) wurden einmal mit 8,5 % (Si 12) bzw. 6,1 % (Si 10) anschließend mit 20 % ~~unmittelbar~~ beaufschlagt. (Beaufschlagung ausgedrückt in  $\frac{\text{cm}^3 \text{ Benzin/Std}}{\text{cm}^3 \text{ Rehrvolumen}}$ )

In den beiden ersten Fällen ist die Bildung von Krackgas mehr als doppelt so groß wie bei 20 % iger Beaufschlagung. Wesentlich dabei



ist, dass die Kohlenstoffbildung von der Aufenthaltsdauer unabhän-  
gig ist, die Verluste sind trotz 3 mal so grosser <sup>Wand-</sup>Verweilzeit  
bei den entsprechenden Versuchen (5-7 und 6-8) innerhalb der Versuch-  
fehler gleich.

Zuletzt seien noch einige Versuche erwähnt, die der Fest-  
stellung dienen, welchen Einfluss die Grösse der <sup>Wand-</sup>Fläche auf  
Krackung und Zerstörung ausübt. Zwei Pythagorasrohre  $\phi$  14 mm und  
 $\phi$  19,6 mm fanden zu diesem Zweck Verwendung. Die Dimensionen waren  
so gewählt worden, dass das 14 mm Rohr fast genau das halbe Volu-  
men wie das 19,6 mm Rohr besaß. Die Beanspruchung betrug bei bei-  
den Versuchen genau 18 %. Es entsprachen also bezüglich der Durch-  
satzmenge 2x14 mm Rohre genau einem 19,6 mm Rohr. Dagegen war an  
Wandfläche <sup>Fläche</sup> vorhanden: im ersten Fall  $2 \times 620 \text{ cm}^2$ , im zweiten Fall  
 $14870 \text{ cm}^2$ . Das Ergebnis der Versuche zeigt Tab. II Reihe 15 u. 16.  
Deutlich erkennbar ist die Flüssigausbeute bei dem 19,6 mm Rohr  
grösser als bei dem 14 mm Rohr, dagegen ist die Krackgasmenge ge-  
ringer. Verluste traten in beiden Versuchen nicht auf. Damit ist  
sicher gestellt, dass bei sonst gleichen Bedingungen, je grösser  
das Verhältnis Wandfläche - Einsatzmenge ist, desto ungünstiger  
das Verhältnis Flüssigausbeute - Krackgasmenge sein wird.

Bei der Auswertung sämtlicher Versuche wurden die unange-  
wiesenen Verluste unberücksichtigt gelassen.

*Rohr*

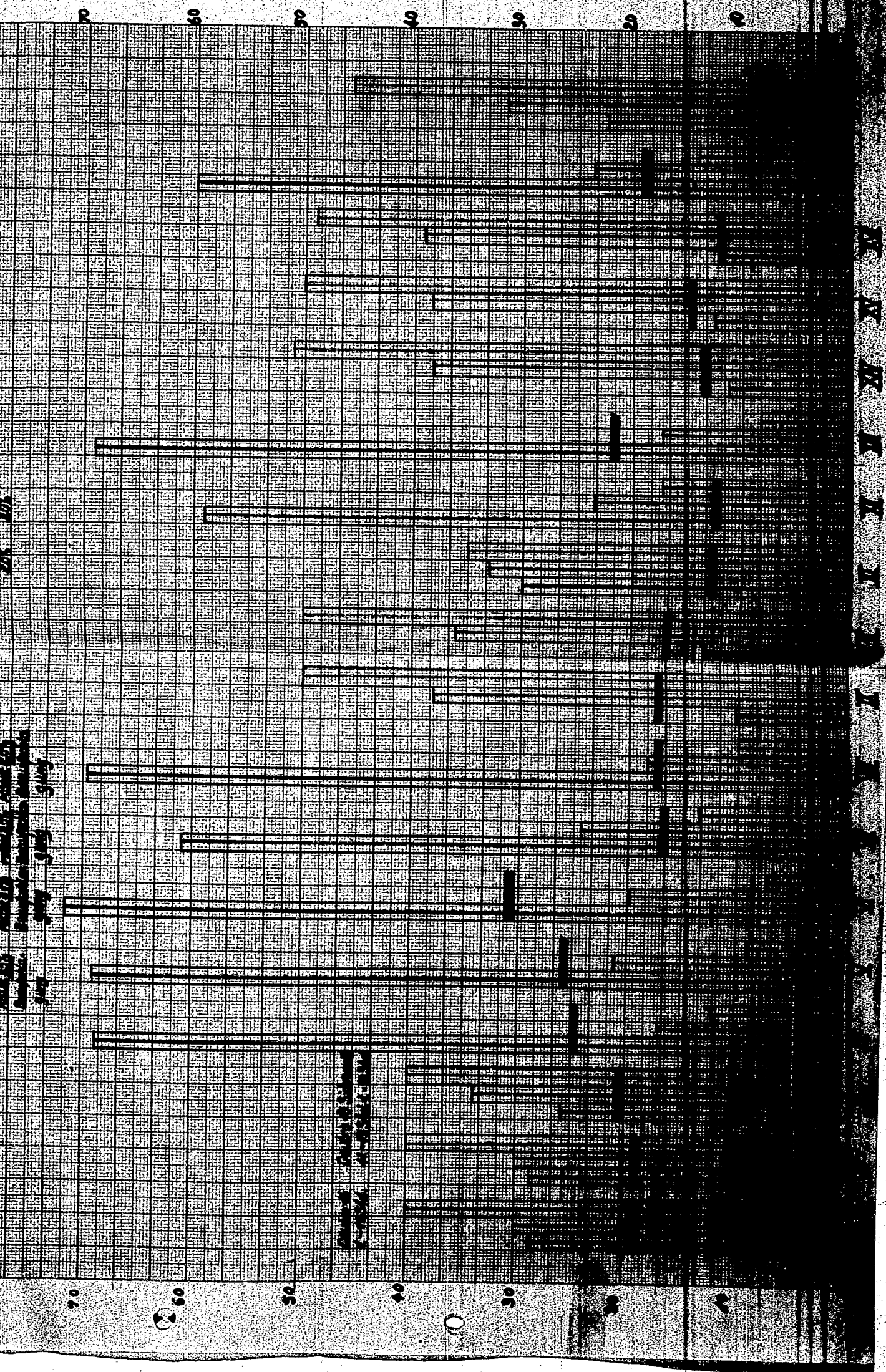
202

Tabulari

Caratteristiche dei Cristalli di un Polimerico in Soluzione

Numero di cristalli: 100  
Dimensione media: 1000 Å  
Densità: 1.2 g/cm<sup>3</sup>  
Temperatura: 20°C  
Solvente: Acqua  
pH: 7.0

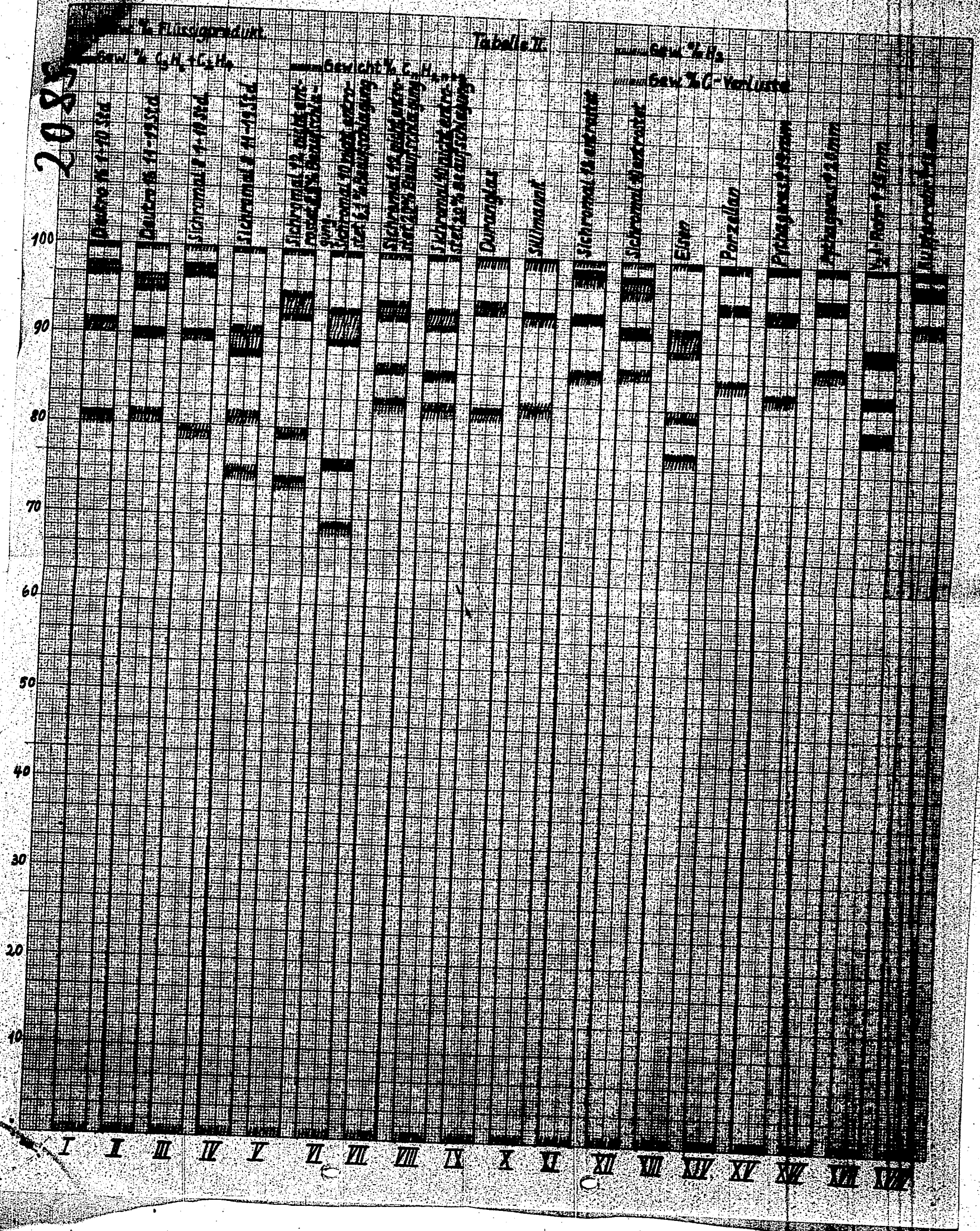
Numero di cristalli: 100  
Dimensione media: 1000 Å  
Densità: 1.2 g/cm<sup>3</sup>  
Temperatura: 20°C  
Solvente: Acqua  
pH: 7.0



A B C D E F G H I J



2085



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL.-Rg/Ks.  
39/678

Oberh.-Holten, den 7. Juni 1939.

002086  
Geheim!

Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dir. Alberts.

1x an R. Kelling

I. Danerversuch Aromatisierung.  
vom 1. I. 1939 - 15. III. 1939

Kontakt K 123. Der Kontakt bestand aus  $Al_2O_3$  als Trägermaterial,  $Cr_2O_3$  als Aktivator und Co und  $ThO_2$  als Promotoren. Das  $Al_2O_3$  war durch Lösen von Al-Metall in verd. NaOH, Mitten mittels  $CO_2$ , Trocknen und Calcinieren bei  $700^\circ$ , hergestellt worden. Gutes Auswaschen des Alkali nach dem Füllen mit  $CO_2$  ist unbedingt erforderlich.

Nach dem Calcinieren des  $Al_2O_3$  wurde von Staub abgeseigt und die Korngröße von 1 - 3 mm zur Kontaktherstellung verwendet. 120 g dieses Materials wurden mit einer wässrigen Lösung von 114 g  $(NH_4)_2CrO_4$ , 14 g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  und 1 g  $Th(NO_3)_4 \cdot 4 H_2O$  getränkt. Dann wurde auf einer Heizplatte getrocknet und der Kontakt schließlich bei  $600^\circ$  annehtet. Nach dem Abreiben einer geringen Menge Staub war der Kontakt einsatzfertig.

Reaktionsrohr war ein Duranglasrohr ( $\phi$  außen 19 mm) von 165 cm Länge. An einem Ende war der Vergaser aus Duranglas angeschmolzen, am anderen Ende öffnete sich ein Schloß, an dem Vorstoß (zur Aufnahme des Flüssigproduktes) und Mikler angeschlossen waren.

Der Reaktionsofen wurde elektrisch beheizt und war in 4 Abschnitte unterteilt. Jeder Abschnitt war für sich regelbar. Die Länge des Ofens betrug 140 cm.

Der Danerversuch begann mit einem Kurzversuch einer Heptan - Heptanfraktion, der nur der Feststellung diente, ob die Apparatur befriedigend arbeitete. Für alle folgenden Versuche wurde ausschließlich eine zwischen  $100$  und  $200^\circ$  stehende Benzinfraction eingesetzt.



Siedekernsiffer 146. Jed-Zahl 59. Die Reaktionstemperatur bei Beginn des Dauerversuches betrug  $440^{\circ}$ , mußte aber bald auf  $450^{\circ}$  und dann auf  $460^{\circ}$  gesteigert werden. Der Sahl-Gehalt an Aromaten im Flüssigprodukt (40 Vol %) konnte ohne Schwierigkeiten gehalten werden, lediglich eine vorübergehende Kontaktbeaufschlagung von  $30 \frac{1}{2}$  (gegenüber sonst  $10 \frac{1}{2}$  Vol % Einsatz, pro 60 Min.) ergab ein beträchtliches Absinken des Aromatengehaltes.

Allerdings mußte nach Abschluß dieser Versuche die Reaktionstemperatur auf  $480^{\circ}$  gesteigert werden. Bei dieser Temperatur konnten wieder über 40 Vol % Aromaten im Flüssigprodukt erhalten werden.

Der Ofenabschnitt am Vergaser mußte nach 1000 Betriebsstunden still gesetzt werden, da der Kontakt <sup>40%</sup>völlig inaktiv geworden war. Zwei Versuche zeigten dies. Beim ersten Versuch hatte auch dieser Abschnitt die Reaktionstemperatur von  $480^{\circ}$ , beim zweiten Versuch wurde ~~erst~~ die Temperatur nur auf  $350^{\circ}$  gehalten. Die Einsatzmengen waren beide Male gleich. Beim zweiten Versuch war die Dichte und auch der Aromatengehalt noch um ein Geringes höher als beim ersten Versuch.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß neben einer geringen Zunahme der Crackgasmenge (Versuche nach 170 und nach 1025 Stdn.) die Verluste durch C-Abscheidung ~~ganz außerordentlich~~ gestiegen sind. Sie betragen im Anfang ca. 4 - 5 % und nach ca. 1200 Betriebsstunden ca.  $15 \frac{1}{2}$ , bei nahezu gleichem Aromatengehalt im Flüssigprodukt. Während anscheinend die Crackbildung zum größten Teil von der Temperatur und nur wenig vom Kontaktalter abhängt, spielt das Kontaktalter bei der C-Abscheidung eine erhebliche Rolle.

Körchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

002088

Bilanz (Dauerertrag)

Bisher eingesetzte Menge Benzol	25468 g
" erhaltene " Flüssigprod.	20047 g
" " " Aromaten	8300 g

1240 Reaktionsstdn. (52 Tage) entsprechend ca. 1600 Betriebs-  
stdn. (67 Tage) erbrachten 20 kg Flüssigprodukt, d.h. 79 %  
vom Einsatzprodukt oder 41,5 % vom Flüssigprodukt.

ca. 140 g Kontakt 25468 g Einsatz und 8300 g Aromaten  
auf 1 kg umgerechnet:

1 kg 182 kg Einsatz und 59,5 kg Aromaten

An Crackgas (einschl. A.E.S.M.) wurden erhalten:	2175 g
An Wasserstoff " " "	763 g

H <sub>2</sub> (bezogen auf die Einsatzmenge)	<u>3 %</u>
Crackgas " " "	<u>8,5 %</u>

Die ausgewiesenen Verluste (OH-Abscheidung) betragen  
1750 g oder bezogen auf die Einsatzmenge: 6,9 %

Gesamtbilanz:

Flüssigprodukt	79 %
Crackgas	8,5 %
OH-Verluste	6,9 %
Wasserstoff	3,0 %
Unausgew. Verluste	<u>2,6 %</u>
	<u>100,0 %</u>

*R. Ruy*



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. EL-Rg/Tag.

Oberh.-Holten, den 7. Juni 1939.

002089

Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dir. Alberts.

Nachtrag zum Demovertrag Aromatisierung  
vom 1.1.39 - 18.III.39.

Bei Fertigstellung des ersten Berichtes war der Demovertrag noch nicht vollständig beendet und wurde erst einige Tage später abgeschlossen. Die nunmehr entgeltigen Werte sind:

eingesetzte Benzinnmenge:	26064 g
erhaltene Menge Flüssigprodukt	20415 g
" " Aromaten	8480 g

1280 R.-Std. (53,5 Tage) entsprechend ca 1660 Betriebsstd. (69,5 Tage) verbrauchten 20,4 kg Flüssigprodukt d.h. 78,5 % vom Einsatz. Davon waren 8480 g Aromaten d.h. 32,5 % vom Einsatz oder 41,5 % vom Flüssigprodukt.

142 g Kontakt (gewogen nach 1280 R.-Std.) 26064 g Einsatz und 8480 g Aromaten.

Ungerechnet auf 1 kg Kontakt also: 182 kg Einsatz u. 60 kg Arom.

Ferner wurden erhalten:

an Crackgas 2260 g oder 8,7 % (bezogen auf den Einsatz)  
" H<sub>2</sub> 774 g " 3,0 % " " " "  
" OH 1858 g " 7,0 % " " " "

Gesamtbilanz:

Flüssigprodukt	78,5 %
Crackgas	8,7 %
H <sub>2</sub>	3,0 %
OH	7,0 %
unangezeigte Verluste	2,8 %
	<u>100,0 %</u>

A/S 5000 11.39

*Martin*  
Durschrift *10/39*

Abt. HL. Spk/Tsg.

39/6/1

Oberhausen-Holten, den 12. Juni 1939.

100802

Herren Prof. Martin  
Dr. Hagemann  
Dir. Alberts  
Dipl.-Ing. Wilke  
Dr. Velde  
Dr. Goethel  
Dipl.-Ing. Drehschmidt  
Dr. Schuff

Polymerisation von Kondensat-Benzin unter Zusatz von Wasser.

Die Polymerisation wurde in derselben Apparatur durchgeführt wie sie in der Arbeit vom 22.6. d.J. beschrieben worden ist. Verwendet wurde dabei gewöhnlicher Ipatief-Kontakt. Bei den Versuchsbedingungen wurde nur die Durchsatzmenge variiert (250 - 2000 ccm Kondensat/h), während Druck, Temperatur und Wasser-Zusatz bei allen Versuchen gleich blieb. (200°C, 60 at, ca 1 Mol% H<sub>2</sub>O auf Einsatz berechnet. Es wurde ein scharf geschnittenes Kondensat-Benzin als Einsatz angewandt, das folgende Eigenschaften hatte:

d <sub>20</sub>	= 0,657
nd <sub>20</sub>	= 1,3887
Reid-Druck	= 0,6
Olefine nK%	= 96 %
O-Z (Motor)	= 74,3
Siede-Beginn	= 32°
Siede-Ende	= 71°

Auf dem Beiblatt I ist der Verlauf der Siedekurven der Polymer-Benzine bei den Geschwindigkeiten 250, 500, 1000 und 2000 ccm/h gezeichnet. Daraus ist zu ersehen, daß die Polymerisation in allen Fällen groß ist (55 - 70 %), daß sie mit größerem Durchsatz - wie schon bekannt - abnimmt, daß dafür die Siedelage bedeutend günstiger wird. Eine Steigerung der Durchsatzmenge über 2000 ccm/h ist wegen der starken Polymerisationsverminderung nicht durchgeführt worden, da bei diesem Versuch (Nr. 221) bereits ein Optimum vorliegt, denn auf 55 Vol% Polymerisat kommen nur 5,5 % über 200° siedende Bestandteile.



100803

- 2 -

002091

Dieses Polymerisationsverhältnis 1 : 10 ist bei den früheren Versuchen nur bei Vorbehandlung des Kondensatbenzins (Vorpolymerisation, Granusilbehandlung) erhalten worden und selbst da war die Polymerisation nur 40 - 50 %.

Die beiliegende Tabelle I zeigt die Eigenschaften der einzelnen Benzine, sowohl in rohem als destilliertem Zustand. Es ist darauf zu ersehen, daß das spezifische Gewicht von 0,657 auf 0,73 ansteigt und daß die Oktan-Zahlen sich von 74 auf 80 - 82 erhöhen und zwar ist der Unterschied desto größer, je stärker die Durchpolymerisation des Einsatzbenzins war.

Zusammenfassung:

Diese Polymerisation von Kond.-Benzine mit  $H_2O$ -Zusatz und großem Durchsatz ergibt Produkte, die mit einem Siedepunkt von  $228^{\circ}C$  (über  $200^{\circ}$  siedend nur 5 %) praktisch vollkommen als Zusatz zu unseren F.-T. Produkten verwendet werden können. Die Erhöhung des spez. Gewichtes macht sich umso mehr bemerkbar, als das Kond.-Benzin mit einem spez. Gewicht von 0,657 in der Gesamtfraktion durch ein Produkt von über 0,7 spez. Gew. ersetzt wird. Ebenso ist die Erhöhung der O.-Z. von Wichtigkeit.

*M. Spiske*

100804

002092

002 4  
002 - 04

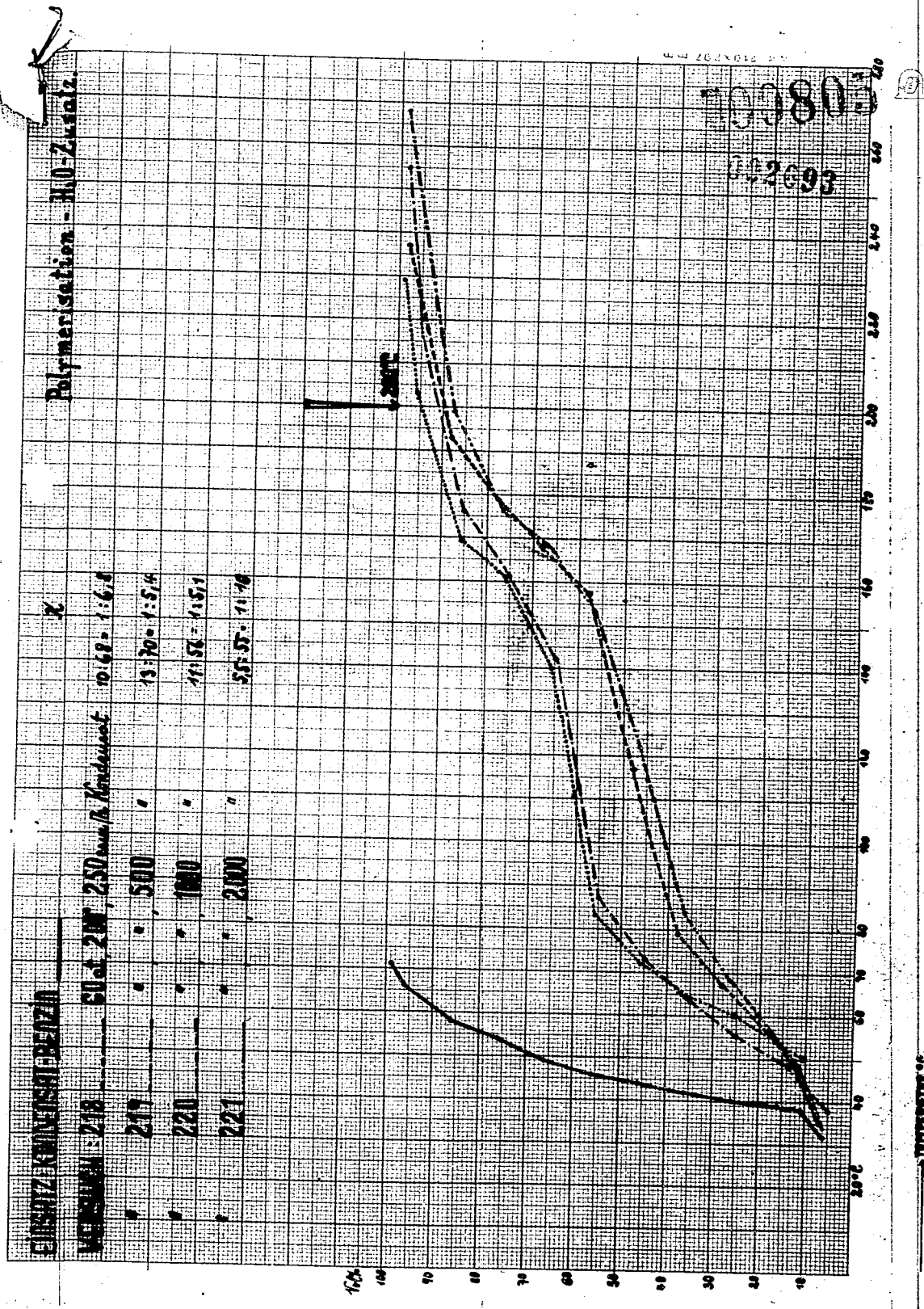
Polymer-Benzin aus Kondensat-Benzin (-70°C)

Tabelle I

	Einsetzung Kondensat-Benzin 250 mm/h roh	Vers. 218/250 70-220°C	Vers. 219/500 roh	Vers. 219/1000 roh	Vers. 220/1000 roh	Vers. 220/2000 roh	Vers. 221/2000 roh	Vers. 221/70-200°C -70°C
d <sub>20</sub>	0,657	0,732	0,756	0,731	0,755	0,7130	0,739	0,768
nd <sub>20</sub>	1,3887	1,4248	1,4329	1,4241	1,4322	1,4142	1,4224	1,4178
Reife-Druck	0,6	0,46	0,0	0,42	0,14	0,43	0,0	0,50
Ungek.n.k.	96 %	74 %	82 %	78 %	82 %	80 %	82 %	79 %
O.-L. C.F.R. Motor	74,3	82,7	82,7	82,7	82,7	81,2	80,6	80,7
S. B.	32°C	35°C	78°C	35°C	65°C	37°C	50°C	39°C
S. L.	71°C	237°C	211°C	268°C	212°C	255°C	207°C	228°C
l = Polym.-Verhältnis	-	10:68 1:5,8	-	13:70 1:5,4	-	11:56 1:5,1	-	5,5:55 1:10

Versuch 218/250 mm/h roh wurde vollkommen hydriert. Die Oktan-Zahl fiel auf 69, um mit 0,9 mm/h Pb-Zusatz wieder auf 84 zu steigen.









Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL.-2g/Ks.

39/5/2

Oberh.-Holten, den 26. 10. 1937

Abt. HL.-2g/Ks.

100897

19  
K

Streng vertraulich

Herrn Dr. H a g e m a n n  
" Prof. M a r t i n  
" Dir. A l b e r t s.

002095

Gesamtbilanz Dauerversuch II.  
(Aromatisierung : Toluolherstellung)

Versuchsdauer: 1016 Reaktionsstdn. (42,5 Tage) entsprechend  
ca. 1450 Betriebsstdn. (60 Tage).

Durch einen Defekt des elektr. Versuchsofens - wobei ein Teil des Kontaktes vorübergehend auf über 1000° erhitzt wurde - mußte der Dauerversuch abgebrochen werden. Ein Teil des Kontaktes war mit dem Reaktionsrohr zusammengebacken und verloren gegangen.

Aus beiliegendem Kurvenmaterial ist zu ersehen, daß nur die Aktivität des Kontaktes langsam zurückgegangen ist. Diese Tatsache konnte aber durch gleichzeitige Steigerung der Reaktionstemperatur wieder ausgeglichen werden, so daß das anfallende Flüssigprodukt im Mittel ca. 40 Vol % Aromaten enthält. Eine Steigerung von nur 20° Reaktionstemperatur innerhalb 700 Reaktionsstunden deutet auf ein sehr geringfügiges Nachlassen der Kontaktaktivität hin, zumal die Belastung pro R.-Std. 30 Vol % des Kontaktes betrug, gegenüber nur 10 Vol % beim ersten Dauerversuch. Sicht man ferner in Betracht, daß von der 371. R.-Std. ab die Reaktionstemperatur praktisch konstant geblieben ist so kann man sagen, daß innerhalb der letzten 450 R.-Std. überhaupt keine Verringerung der Kontaktaktivität eingetreten ist.

Bemerkenswert ist ferner, daß - abgesehen von den ersten 300 R.-Std. in denen der Kontakt nur mit 10 Vol % belastet war - trotz Temperatursteigerung keine Verschiebung des Wasserstoff-Crackverhältnisses eingetreten ist, im Gegensatz zu früheren Versuchen.

100808  
002096

Zuletzt wäre noch zu erwähnen, daß - ebenfalls abweichend vom vorherigen Dauerversuch - die ausgewiesenen Verluste während des ganzen Versuches konstant geblieben sind. Sie betragen im Mittel 3,5 - 4 % vom Einsatz. Beim vorherigen Dauerversuch waren sie, trotz geringerer Belastung während des ganzen Versuches, noch annähernd der gleichen Zeit auf über 12 % vom Einsatz angestiegen.

Die Siedegrenzen des Einsatzproduktes lagen in allen Fällen zwischen 90° und 100°, meistens zwischen 90° und 95°. Die Fraktionen waren durch mehrfache Destillation aus dem A.K. Benzol herausgeschritten worden.

Die Kontaktmenge beim Dauerversuch betrug ca. 130 gr. Der Kontakt bestand aus  $Al_2O_3$  als Trägermaterial und  $Cr_2O_3$  als aktiver Substanz. Geringe Mengen Nickel und Mangan waren als Promotoren vorhanden.

130 gr Kontakt	47537 gr Einsatz	36922 Flüssigprodukt <sup>gr</sup>
		18489 gr Aromaten
1 kg Kontakt	365 kg Einsatz	284 kg Flüssigprodukt
		142 kg Aromaten

Die erhaltene Menge Flüssigprodukt betrug 78 % vom Einsatz. LMSt man die unangewiesenen Verluste unberücksichtigt, so erhöht sich die Flüssigausbeute auf 82 %. Die Teilnahmenge ergibt sich zu 39 % bezogen auf den Einsatz oder 50 % bezogen auf das Flüssigprodukt.

Alle Werte sind in Gewichtsprozent angegeben.  
Nachfolgend eine Zusammenstellung der Gewichts- und Prozentzahlen von Wasserstoff, Crackgas, CH-Verlusten usw.

Gesamtbilanz.

Flüssigprodukt	36922 gr	77,7 %
Crackgas	3409 gr	7,2 %
Wasserstoff	1532 gr	3,2 %
CH (angewiesen) Verluste	1564 gr	3,3 %
unangewiesene Verluste	4110 gr	8,6 %
	<u>47537 gr</u>	<u>100,0 %</u>



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 3 -

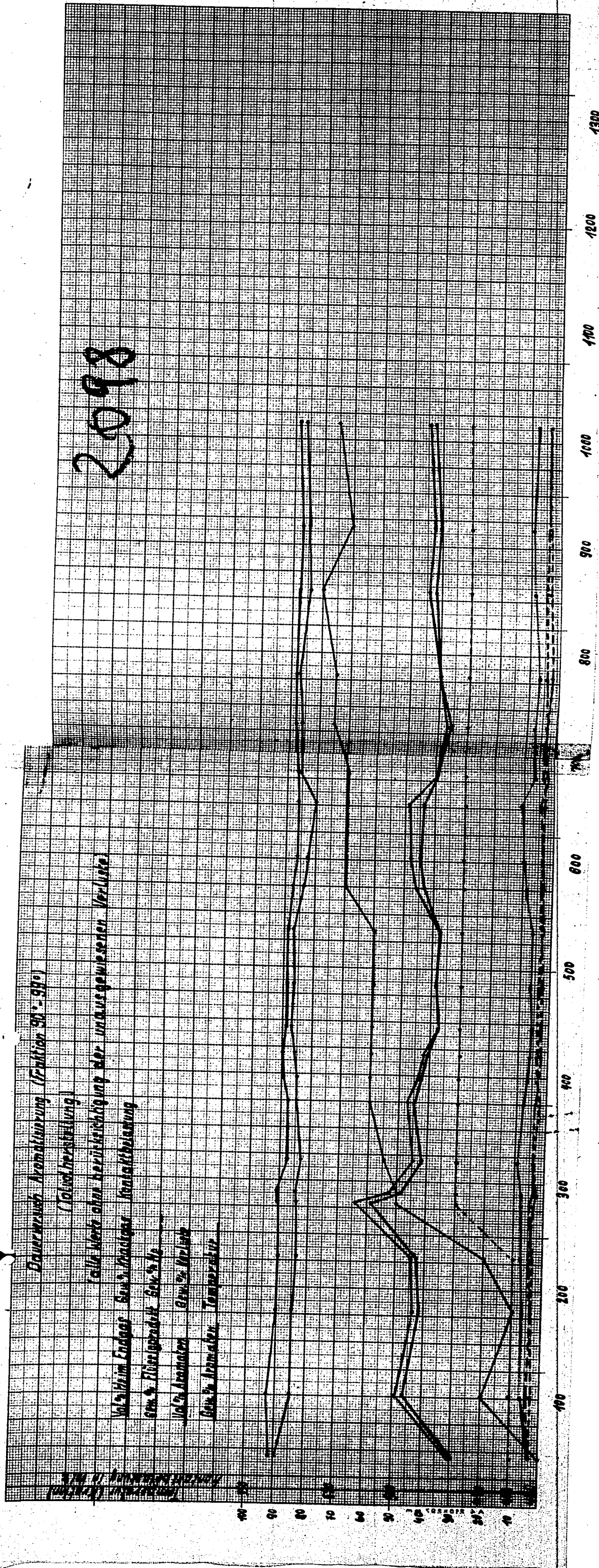
100809

002097

Die unangewiesenen Verluste betragen das Dreifache des Dauerversuches I. Dies dürfte grüßtentheils darauf zurückzuführen sein, daß die Kondensation der relativ niedrig siedenden Heptan-Heptenfraktion nicht leicht in der vorhandenen Apparatur durchzuführen war - zumal bei 30 % Belastung - sodas die unangewiesenen Verluste wohl hauptsächlich Flüssigproduktverluste sein dürften. Es entstehen ferner durch eine geringe Crackung stets gewisse Mengen (5 - 6 Vol %) niedriger als das Ausgangsprodukt siedende Anteile, bei obigem Dauerversuch 5 %, bezogen auf das Flüssigprodukt. Die Kondensation, speziell dieser niedrig siedenden Anteile, dürfte bei obigem Dauerversuch ebenfalls nicht völlig gelungen sein.

*Rohr*

2098



Dauerwuchs Aromatisierung (Faktor 50% - 90%)  
(Nacht herstellung)  
falls Werte ohne Berücksichtigung der unangewiesenen Verluste  
Maximum Endgas Gew. 2.000g  
Gew. & Übergangzeit Gew. 2.00g  
Luftdruck in mm  
Lufttemperatur in °C

1300  
1200  
1100  
1000  
900  
800  
700  
600  
500  
400  
300  
200  
100  
0



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 22. April 1939.  
Herren Professor Martin, 002099  
Dr. Hagemann,  $\frac{V}{B}$

39/4/1

Über den Zusatz von Inhibitoren zu synthetischen Ölen  
zur Verbesserung des Sauerstofftestes. 100811  $\frac{R}{}$

In dem vorliegenden Bericht sind die Versuche zusammengefasst, die Sauerstoffbeständigkeit unserer normalen technischen Syntheseöle, gemessen durch den  $O_2$ Test  $140^\circ$ , zu erhöhen. Über die Einwirkung auf bereits nachbehandelte Öle (s.B. mittels  $AlCl_3$  oder Grünschl) werden wir gesondert berichten.

Dieser Weg, Öle zu verbessern, hat den Vorteil, dass er betrieblich einfach ist und praktisch keine Substanzverluste im Gefolge hat. Er kommt aber nur dann in Frage, wenn die Aufbesserung der Sauerstoffstabilität keine Verschlechterung der analytischen Werte wie  $NI$ ,  $V_{25}$  Conradson, Asche mit sich bringt, wenn ferner das Öl sich nicht trübt, kein schlechter Geruch auftritt, oder aktiver Schwefel eingebracht wird. Auch muss der betreffende Inhibitor bei Betriebstemperatur, also etwa bis  $140^\circ$ , auf die Dauer beständig sein, d.h., er darf nicht im Betrieb allmählich infolge Zersetzung oder Sublimation aus dem Öl verloren gehen. Unter diesen Voraussetzungen mussten von den untersuchten zahlreichen Inhibitoren die meisten als nicht einwandfrei bezeichnet werden.

Nur wenige organische Substanzen kommen für eine praktische Verwendung in Frage.

Einzelheiten sind aus den beigelegten Anlagen 1 - 5 zu ersehen. - Im Nachfolgenden wird eine Aufbesserung dann angenommen, wenn die Öle beim Test sich innerhalb 2 Stunden um weniger als  $20^\circ$  G. aufwärmen.

#### 1. Versuche ohne Stabilisierungseffekt.

In diese Gruppe gehören die Substanzen der Anlage 1 wie verschiedene Vulkanisationsmittel, S-Verbindungen, Körper mit der  $NI_2$ - oder  $OH$ -Gruppe, bestimmte Naphthalinderivate. Allen gemeinsam ist, dass ihre Zugabe zu techn. Ölen deren Empfindlichkeit gegen Sauerstoff offenbar gar nicht beeinflusst.

2. Inhibitoren mit diversen Mängeln. 002100

Dagegen gibt es Substanzen (vergl. Anl. 2), die zunächst wohl den  $O_2$ -Wert verbessern, aber so wenig im Öl löslich sind, daß nach der kalten Filtration das Öl seine ursprüngliche Sauerstoffempfindlichkeit wieder geltend macht. Beispiele sind Vulkanit SF und Merkaptol.

Oder es handelt sich um aktive Schwefelverbindungen, die einen Kupferstreifen über das erlaubte Maß hinaus angreifen oder gar schwärzen, selbst wenn man diese Prüfung in offenes Gefäß durchführt. Es wäre übereilt, ganz allgemein anzunehmen, daß der Stabilisierungseffekt S-haltiger Körper stets durch aktiven Schwefel hervorgerufen sei. Im weiteren Verlauf haben wir bei nachbehandelten Ölen in Thioresol einen Inhibitor kennen gelernt, der das Öl beständig macht, ohne korrosiven Schwefel zu enthalten.

Andere Substanzen wiederum geben dem Öl eine tiefere Farbe, wie Nitroso-S-Naphthal, wobei gleichzeitig die VZ auf 0,55 ansteigt. Oder die Aufbesserung geht zurück ( $\gamma$ -Indolylamin), wenn das Öl auf  $150^\circ$  erhitzt wird.

3. Auswüchse Inhibitoren.

Hier sind solche Inhibitoren angegeben, die neben einer weitgehenden Stabilisierungswirkung sonstige gute Eigenschaften haben oder bei denen gewisse Mängel, wie schlechter Geruch, vermutlich abgestellt werden können.

Bei allen diesen Substanzen handelt es sich um Derivate des Naphthalins. (Anl. 3)

Einwandfrei ist das 2-(1,2)-Naphthylamin zu bezeichnen als ein verlässlicher Inhibitor, doch ist es sehr teuer und wird a.St. mit etwa 95,- RM bewertet.

Wahrscheinlich am besten eignet sich 2-Naphthylamin, das billig und leicht zu beschaffen, geruchlos und schwefelfrei ist und bisher keine Verschlechterung des analytischen Ölcharakteres zur Folge hat. Es liegt somit der Schwerpunkt in der noch nicht entschiedenen Frage, ob die gute Wirkung dieses Substanzes auch in Motor zu beobachten ist.



100813

002101

4. Versuche mit S-Naphthylamin.

Einige orientierende Vorversuche über den Zusatz verschiedener Inhibitormengen bis 100° sind aus der Anlage 3 ersichtlich. Besonders Interesse verdient die Position 264/27: gibt man 1 % des Amine in nur technischer Reinheit zu einem normalen Öl und erhitzt 2 Stunden auf 150°, so wird das naphthalin gefärbte Öl sehr sauerstofffest, bei unveränderter Jodzahl, der gute O<sub>2</sub>-Test hält sich, auch wenn die Probe 7 Wochen lang in Glas aufbewahrt wurde.-

Weitere Erkenntnisse sind den Anlagen 4 u. 5 zu entnehmen. Bei Anlage 4 handelt es sich um die Stabilisierung eines abgelagerten, vor Jahren in der Synthese des NB hergestellten antiharten Öles. Der Zusatz betrug 0,5 %. Erhitze man 2 Std. auf höhere Temperatur, so erfüllt die in "O<sub>2</sub>-Test 140°" festgestellte Induktionszeit bis 100° eine erhebliche Aufbesserung (2619). Deutet man diese Erhitze auf 100° bis 24 Std. aus, so bleibt die Stabilität des Öles, abgesehen bei dieser hohen Temperatur das Amin allmählich vergaslicht, bis 16 Std. auf-fallend gut erhalten, um dann allerdings abzufallen. (2617). Ein in Glas gelagertes Gemisch dieser Standproben erweist sich in 6 Wochen noch als lagerfest. Erhitze man dagegen mindestens das Ausgangsöl 2990 ohne Inhibitor länger auf 100°, so geht der O<sub>2</sub>-Test offensichtlich eher zurück:

	O <sub>2</sub> -Test 140°	Inhalt
ohne Erhitzen	53 Min. + 20,1°	20 Min.
8 Std. 100° erhitzt	68 " + 21,0°	10 "
24 " " "	44 " + 21,5°	10 "

Wahrscheinlich tritt eine Reaktion zwischen S-Naphthylamin und der Ölsubstanz ein, die zu einem Optimum der Schutzleistung führt. (vergl. Anl. 4 verschiedene Grade der Einwirkung).-

Anl. 5 zeigt, daß auch verhältnismäßig O<sub>2</sub>-beständige Betriebsöle der neuen Fabrikation NB durch den Inhibitor vollständig verbessert werden können. Ob bei einem solchen Öltyp gewisse Inhibitormengen als 0,5 % optimal sind, ist nicht hier zu er-kennen. Setzt man dagegen von einem O<sub>2</sub>-empfindlichen Betriebs-produkt aus, so nimmt der Stabilisierungseffekt über 0,5 % hinausgehend bis 0,75 % Amineinsatz gemäß Kurvenstark Anl. 6 wesentlich zu.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 4 -

100814  
002102

ERGEBNISSE.

Analytisch betrachtet erweist sich aus einer großen Anzahl untersuchter Substanzen unter wenigen, aussichtsreichen Inhibitoren *A-Naphthylamin* als bester. Dagegen, ob er auch im Motor des CI gegen Sauerstoff unempfindlich macht, und damit entscheidende praktische Bedeutung erhält, lässt sich erst nach Durchführung von Motorversuchen sagen.

Anlagen:

*Claw*



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 1

100815

Reihe von Inhibitoren aus techn. Gl.

002103

1. Versuche ohne Stabilisierungseffekt.

Inhibitor Typ	Menge g	Versuch Nr.	Art der Zugabe	Q <sub>2</sub> Test	140°C.
Vulcanit D	1	2467/15	2 Std. 150°, Tensil-Filter.	38°	19,8°
" "	0,5	/42	" "	25°	19,7°
" H	1	/3	" nicht filtr.	32°	19,6°
" TR	1	/3	" "	32°	19,6°
" 576	1	/4	" "	42°	20,1°
" 576E	1	/3	" "	37°	20,9°
" 1000	1	/44	" Tensil-Filter.	42°	20,0°
Trithioformal- dehyd	1	/21	" nicht filtr.	39°	19,9°
Cystin	1	/35	" Tensil-Filter.	28°	20,0°
Thiophthalan- anhydrid	1	/25	" nicht filtr.	32°	19,7°
Dithioresorcin	1	/19	" Tensil-Filter.	70°	20,4°
8-Thionaphthal	0,5	2563	heiß gelöst	60°	20,6°
"	1	2564/2	2 Std. 150°, Tensil-Filter.	80°	20,7°
Semicarbasid-HCl	1	/26	" "	35°	20,5°
Triethanolamin	1	/16	" "	46°	19,8°
Anilin	0,1	2285/10	heiß gelöst	30°	23,8°
Diphenylamin	1	2504/12	2 Std. 150°, Tensil-Filter.	35°	20,1°
Diaminophenyl- HCl	1	/25	" "	35°	20,0°
Diminocobenzol	1	/25	" "	65°	20,1°
Phenylhydrazin	1	/20	" "	25°	19,8°
Phenol	1	/18	" "	40°	20,0°
Thymolphthalein	1	/24	" "	35°	19,8°
Naphthalin	1	2604/20	" "	37°	20,0°
8-Naphthalin- sulfonure	1	/19	" "	60°	19,8°
8-Naphthal	1	/8	" "	30°	19,7°
1,4-Naphthochi- non	1	/34	" "	35°	20,0°

A/5 0000 II. 59

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

100816

Inhibitoren mit verschiedenen Mischl. 002104

Ca = Kupfertest 24 Std. 150° offen.

Inhibitor Typ	Menge g	Versuch Nr.	Art der ZUGabe	Untersuchung O <sub>2</sub> Test u.s.w.
Vulkaelit OT	1	2467/2	2 Std. 150°, nicht filtr.	170° 20,8°
" "	1	/14	" Tonmil-Filtr.	70° 19,6°
" "	0,2	/12	" nicht filtr.	54° 19,5°
" "	0,5	/30	" Tonmil-Filtr.	52° 19,5°
Vulkaelit Mark- kapsle	1	2467/8	" nicht filtr.	170° 19,5°
" "	0,5	/23	" "	167° 19,7°
" "	0,5	/25	" Tonmil-Filtr.	74° 20,2° Ca = 2
" "	0,5	/38	" kalt filtr.	54° 20° Ca = 2
" "	0,5	/41	" Tonmil-Filtr.	88° 20,1° Ca = 2
Dithion	1	2467/1	" nicht filtr.	170° 19,5°
" "	1	/15	" Tonmil-Filtr.	160° 19,7° Ca = 2
" "	0,2	/11	" nicht filtr.	49° 19,7° Ca = 2
Dithio-Cyanid	1	2467/28	" Tonmil-Filtr.	180° 14,5° Ca = 5
Dithionylsulfid	1	/26	" nicht filtr.	100° 23,5° Ca = 5
Dithionylsulfid- kapselstoff	1	/10	" "	150° 19,5° Ca = 5
Thioacetil- kapselstoff	0,5	/45	" Tonmil-Filtr.	150° 20,1° Ca = 5
Thioamid	1	/19	" "	180° 10,5° Ca = 5
" "	0,2	/27	" "	50° 20,5° Ca = 5
" "	0,1	/33	" "	50° 20° Ca = 5,5

A/5 5000 11.50

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

100817  
002105

Inhibitor Typ	Menge g	Versuch Nr.	Art der Zugabe	Untersuchung O <sub>2</sub> Test u. S.W.
Thioharnsäure	1	28e4/21 2	Std. 150°, Fensch-Filtr.	118° 20° Geruch schlecht
"	0,5	/36	" " "	180° 3,6° O <sub>2</sub> = 2,6°
p-Aminophenol	1	/15	heiß lösen "	114° 20,4°
"	1	/14 2	Std. 150°, "	55° 19,7°
Nitro-s- Naphthol	1	/22	" " "	180° 12° O <sub>2</sub> schwarz VZ = 0,95
"	1	22a	" " "	180° 4,8° O <sub>2</sub> schwarz

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 3  
100818

1. Ammoniumsalze Inhibitoren.

002106

Öle nach Zusatz stets filtrieren.

Inhibitor Typ	Menge g	Versuch		Untersuchung
		Nr.	Art der Zugabe	
1,2 Naphthochinon	1	2604/35	2 Std. 150° Ser Öl 220	O <sub>2</sub> = 180 Min. 3,0 <sup>o</sup> Geruch gut, VE = 0,11
Naphthol	1	2604/35	2 Std. 150° Ser Öl 220	O <sub>2</sub> = 165 Min. 20,0 <sup>o</sup> Geruch schlecht
Naphthylamin	1	2604/3	heiß lösen Ser Öl 220	O <sub>2</sub> = 180 Min. 18,4 <sup>o</sup> Geruch schlecht
"	1	2604/4	2 Std. 150° Ser Öl 220	O <sub>2</sub> = 180 Min. 10,7 <sup>o</sup> Geruch schlecht, V <sub>2</sub> = 0,24
1,2 Naphthyl- diamin	1	2604/32	" "	O <sub>2</sub> = 175 Min. 19,7 <sup>o</sup> Geruch schlecht
1,8 Naphthyl- diamin	1	2604/30	" "	O <sub>2</sub> = 180 Min. 6,4 <sup>o</sup> Geruch schlecht, V <sub>2</sub> = 0,05
"	1	2604/31	" "	O <sub>2</sub> = 180 Min. 6,1 <sup>o</sup> Geruch schlecht
β Naphthylamin	0,3	2563	heiß lösen Öl aus abge- lagerter, hoher Crackfr.-Siede- fraktion	O <sub>2</sub> = 180 Min. 2,9 <sup>o</sup> nach 3 Wochen Lagerung: O <sub>2</sub> = 129 Min. 19,6 <sup>o</sup>
"	0,3	2582	agl.	O <sub>2</sub> = 88 Min. 19,6 <sup>o</sup>
"	1	2604/9	heiß lösen Ser Öl 220	O <sub>2</sub> = 125 Min. 20,0 <sup>o</sup> Geruchlos
"	1	2604/10	2 Std. 150° Ser Öl 220	O <sub>2</sub> = 180 Min. 8,5 <sup>o</sup> Geruchlos, VE = 0,08
" techn.	1	2604/27	" "	O <sub>2</sub> = 180 Min. 4,2 <sup>o</sup> Geruchlos, weinrot, Jed- zahl 102, VE = 0,08 nach 7 Wochen: O <sub>2</sub> = 180 Min. 4,3 <sup>o</sup>
β-Naphthylamin techn.	1	2593/1	2 Std. 180° Ser Öl 167	O <sub>2</sub> = 180 Min. 11,8 <sup>o</sup>
"	1	2593/2	2 Std. 180° Ser Öl 197	O <sub>2</sub> = 180 Min. 15,2 <sup>o</sup>



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 4  
100819

4. Techn. 2-Naphthylamin als Inhibitor. 002107

Öl HL Nr. 299e entchlort.  $O_2$  Test  $140^\circ = 53$  Min. +  $20,1^\circ$ , Ind. Z. =  $20^\circ$

Gruppe	Versuchs- Nr.	Behandlung	Untersuchung $O_2$ Test $140^\circ$ Ind. Z.		
Temperatur	2615	mit 0,5 % Inhibitor 2 Std. erhitzen, nach 2 Tagen filtrieren			
		1) 2 Std. bei $120^\circ$ rühren	$169^\circ$	$19,8^\circ$	$90$
		2) 2 " " $150^\circ$ "	$180^\circ$	$8,5^\circ$	$170$
		3) 2 " " $180^\circ$ "	$180^\circ$	$6,5^\circ$	$180$ Jodzahl = 84
Dauer des Erhitzens	2617	3 kg Öl mit 0,5 % Inh. bei $180^\circ$ Probe entnehmen nach:			
		5 Min.	$180^\circ$	$15,8^\circ$	$170$
		1 Std.	$180^\circ$	$3,6^\circ$	$180$
		2 "	$180^\circ$	$11,3^\circ$	$170$
		4 "	$180^\circ$	$16,1^\circ$	$180$
		8 "	$180^\circ$	$15,7^\circ$	$180$
		16 "	$180^\circ$	$19,1^\circ$	$180$
24 "	$85^\circ$	$20,1^\circ$	$180$		
verschiedene Grade der Einwirkung	2619/1 2619/2 2615/4 2615/2	0,5 % Inh. einsetzen nach:			
		1) $140^\circ$ heißen Öl unmittel- bar vor $O_2$ Testbestimmung	$142^\circ$	$19,6^\circ$	$90$
		2) kalten Öl, 5 Min. bei $110^\circ$ rühren, abkühlen	$159^\circ$	$20,4^\circ$	$80$
		3) kalten Öl, $\frac{1}{2}$ Std. bei $120^\circ$ rühren	$180^\circ$	$17,5^\circ$	$180$
		4) kalten Öl, 2 Std. bei $150^\circ$ rühren	$180^\circ$	$8,5^\circ$	$170$

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

100820

5. Stabilisierung eines besonders  $O_2$ -reichten 002108

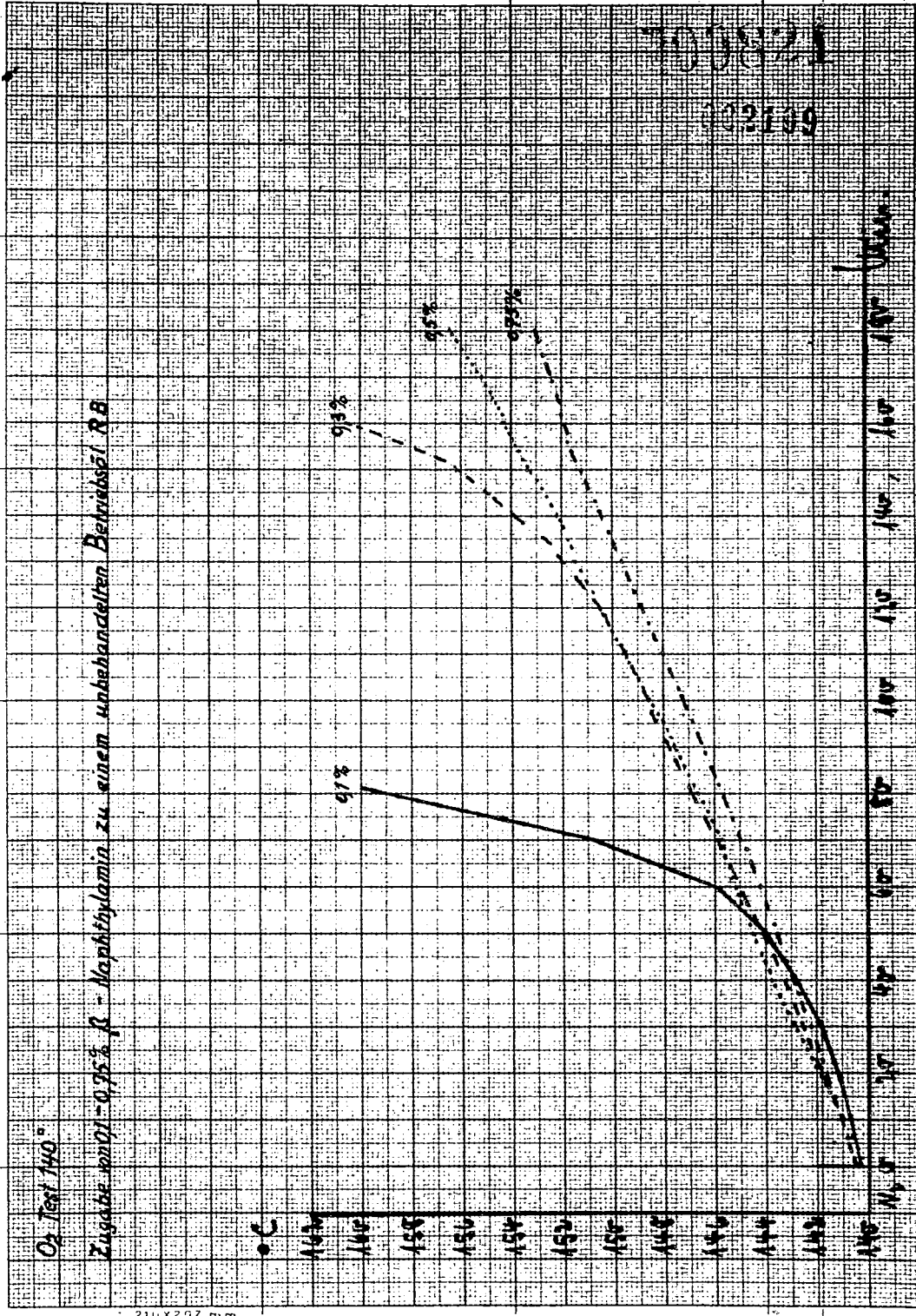
Stabilisierung eines reiner Produktion mit 2-Hydroxy-2-Propanol

Ol aus Betrieb 10, entbleibt:  $O_2$ -rest = 17% Min. +  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $SO_2$   
Also vermutlich Gemisch von nachbehandeltem und unbehandeltem Material.

$V_{20} = 9^{\circ} N$ ,  $Nicht. = 25^{\circ}$ .

Gruppe	Versuchs- Nr.	Behandlung	Verbleibende $O_2$ -Rest bei 10 $^{\circ} N$		
Unser des Kritiums	2679	2,2 kg Ol mit 0,5 g Inh.			
		bei 12 $^{\circ} N$ 2 Std. stehen lassen			
		1/2 Std.	10%	15%	20%
		2 "	10%	14%	18%
		4 "	10%	13%	17%
		8 "	10%	12%	16%
Menge des Inhibitors	2680	Ol mit Inhib. 2 Std. 12 $^{\circ} N$			
		0,5 g Inh.	10%	15%	20%
		0,5 g "	10%	14%	18%
		0,75 g "	10%	13%	17%
		1 g "	10%	12%	16%





Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

den 29. März 1939.

39/3/4

Herren Prof. Martin,  
Dr. Hagemann,  
Dir. Alberts.

002110

Betr.: Katalytische Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. ( I. Teil ).

Die vorliegende Arbeit behandelt ein Polymerisationsverfahren, bei dem der von Ipatieff entwickelte sogenannte feste Phosphorsäurekatalysator angewandt wurde. Zur besseren Übersicht des Gesamtstoffes soll dieser in 3 zusammengefasste Einzelgruppen geteilt werden, und zwar:

- A.) Polymerisation von Kondensatbenzin,
- B.) Polymerisation von Gasol,
- C.) Polymerisation von Kond.B. + Gasol
  - 1) ohne  $C_2H_4$ -Zusatz,
  - 2) mit  $C_2H_4$ -Zusatz.

Zweck des Verfahrens: Herstellung von flüssigen, klopfesten Kohlenwasserstoffen, die innerhalb der Siedegrenzen von Motortreibstoffen liegen, ausgehend von einer niedrigsiedenden Fraktion des Kondensatbensins einerseits oder gasförmigen Olefinen andererseits. Die Miteinbeziehung der Kond.-Benzine gibt die Möglichkeit der Umwandlung dieser niedrigsiedenden leichten Körper in hochsiedende schwere Benzine gleicher oder höherer Oktan-Zahl und damit eine Verbesserung des spez. Gew. der P.T.-Produkte.

Bevor die Unterteilung in Gruppen bei der weiteren Besprechung der Arbeit durchgeführt wird, sollen hier die für die 3 Gruppen gemeinsamen Merkmale der Arbeitsweise vorweggenommen werden. Dies sind:

1.) Die Apparatur: Sie besteht aus 2 je 1000 mm langen Eisrohrren mit einer lichten Weite von 22 mm  $\phi$ , die durch eine starke Kapillare miteinander verbunden sind. Am Anfang und Ende des Reaktionsrohres befindet sich ein Hofer-Ventil zwecks Regulierung der Zufuhr und Abnahme des Reaktionseinsatzes bei konstantem Druck. Jedes Rohr besitzt eine elektrische Beheizung



00823

002111

mit 2 Messstellen für die Temperatur des Aussenmantels. Es war wegen des geringen Durchmessers nicht möglich Innentemperaturmessung mittels eingebauten Thermoelementes durchzuführen. Die Heizstrecke des Ofens betrug ca. 1700 mm, sodass der Inhalt des Reaktionsraumes ca. 650 cm<sup>3</sup> betrug. Der Ofen war mit Katalysator gefüllt (ca. 600 - 700 g).

2.) Durchführung der Versuche. Aus einer Bombe mit Tauchrohr wird der zu polymerisierende Einsatz mittels H<sub>2</sub> in die Apparatur gedrückt und durchströmt die beiden schwach geneigten Ofen. Am Ende des 2. Ofens fließt das entspannte Polymerprodukt durch einen Kühler in eine Mess-Vorlage. Sie besitzt einen Rückflusskühler und ist geschlossen, um nicht kondensierbare Produkte als Gas messen zu können.

3.) Kontakt: Es wurde ein von Ipatieff angegebener Polymerisationsberiehkontakt angewendet. Er hat folgende Zusammensetzung:

60 g Magnesiumchlorid  
50 g Magnesiumoxyd,  
100 g Kieselgur,  
50 g Stärke,  
20 g Tonerde,  
800 g Phosphorsäure 82%ig.

Die angegebene Menge entspricht ungefähr einem halben Liter Kontakt.

4.) Bedingungen der Versuche: Nur die Temperatur wurde für die Hauptversuche bei 200°C gleichgehalten, da sie sich nach einigen Testversuchen für unseren Ofen als Optimum herausstellte. Druck und Aufenthaltsdauer wurden stark variiert, wie sich in folgenden zeigen wird.

5.) Methode: Als Motortreibstoffe sind von den Polymerisaten nur die innerhalb der Siedegrenze von 200°C liegenden anzu-  
sehen. Die Aufgabe war also bei weitgehender Aufarbeitung der Olefine zu flüssigen Polymerisaten die Polymerisation möglichst nicht über die Dimerisierung gehen zu lassen. Es wurde daher als Kennzeichen der Stärke und Güte der Polymerisation ein Verhältnis (K = Polymerisationsverhältnis) eingeführt, das angibt wieviel Volumsprozente über 200° siedende Bestandteile den Volumsprozente der durchpolymerisierten Anteile bei 70°C entsprechen.

Z.B. Bin bis 70° siedendes Kondensatbenzin wird polymerisiert. Die Siedekurve des Polymerisates zeigt bei 70°C 40 Vol.-% und bei 200°C 90 Vol.-% Destillat. In diesem Falle ist:

$$K = \frac{10}{60} = 1 : 6$$

d.h., daß bei einer Polymerisation von 60 Vol.-% bei 70°C, 10% über 200°C sieden. Der Zähler soll bei einer guten Polymerisation demnach möglichst klein, der Nenner möglichst groß sein.

A.) Polymerisation von Kondensatbenzin.

Zur Abtastung des Gesamtgebietes wurde eine Reihe von Vorversuchen in einem stehenden Ofen mit 50 mm lichter Weite und einer Länge von 2500 mm durchgeführt, der ungefähr 1600-1700 g Katalysator fasste. dabei wurde der Druck zwischen 1 at - 10 at, die Temperatur zwischen 150° - 250°C und die Geschwindigkeit des Durchsatzes zwischen 250 ccm - 800 ccm Kondensat/h variiert. Es zeigte sich, daß eine Erhöhung der Temperatur oder des Druckes oder eine Erniedrigung der Durchsatzgeschwindigkeit die Polymerisation vergrößerte. Desh stiegen in demselben Maße auch die Menge der über 200°C siedenden Anteile an, sodaß bei allen Versuchen in dem ersten Ofen das Polymerisationsverhältnis durchschnittlich 1 : 4 war, gleichgültig ob die Polymerisation stark oder schwach war. So zeigt zum Beispiel Versuch 17 bei 200°, 3 at und 400 ccm Kond./h ein  $K = \frac{10,5}{25} = 1 : 4,2$ , während Versuch 19/I bei 200°, 1,5 at und 800 ccm Kond./h ein  $K = \frac{5}{21,5} = 1 : 4,3$  hatte. Es war also im Versuch 17 die Polymerisation doppelt so stark wie im Vers. 19/I, während das Polymerisationsverhältnis bei beiden praktisch gleich war.

Es wurde bei diesen Vorversuchen ein Kondensatbenzin eingesetzt, das folgende Konstanten hatte:

Siedeanfang	= 25°C
Siedende	= 76°C
sp.-Gewicht	= 0,6470
Brechungsind.	= 1,3782
Dampfdruck	= 1,4 at bei 38°C
Olefine	= 84 %

Durchschrift



700825  
002113

Man erhielt daraus hohe Poly.-Benzine, die je nach der Stärke der Polymerisation die Konstanten beispielsweise folgendermaßen geändert hatten:

Rohprod.:	schw. pol. Prod.	stark pol. Prod.
sp.-Gewicht	0,660	0,715
Br.-Index	1,392	1,416
Dampfdruck	1,2	0,8
Olefine	64 %	46 %
Siedeanfang	25°C	32°C
Siedende	250°C	320°C

Die fraktionierte Destillation dieser Produkte von 80 bis zu 200°C ergab ein fast gleichmäßiges Ansteigen der Olefine Brechungsindex- und Spez.-Gew.- Kurve.

Die Analyse der eigentlichen Polymerprodukte (Anteile zwischen 80 - 200°C siedend) ergab folgende Daten:

$d_{20} = 0,7452$	$d_{20} = 0,7430$
$nd_{20} = 1,4255$	$nd_{20} = 1,4246$
Olefine = 78 %	Olefine = 81 %
O.-Z. = 94,5 %	O.-Z. = 94 %

Da das Polymerisationsverhältnis bei Versuchen in einem neuen Ofen mit 20 mm lichter Weite gleich am Anfang bedeutend günstiger lag, wurden die weiteren Versuche nur in dem oben beschriebenen Ofen von 20 mm l.W. durchgeführt.

Zur ersten Versuchsreihe wurde Kondensat-Benzin, bis 80°C siedend, in den neuen Ofen eingesetzt. Auch hier konnte das Ansteigen der über 200°C siedenden Bestandteile bei stärkerer Polymerisation beobachtet werden, wie die folgende Tabelle I an dem sinkenden Polymerisationsverhältnis zeigt.

Vers.	Bedingungen			Volumen-Prozente		K-Polymerisationsverh.
	Temp.	Druck	Geschwindigkeit cm/h	Polym.	über 200°C	
16/1	200°	1at	250	7	-	0 : 7
16/2	"	2at	"	13,5	1,5	1 : 9
16/3	"	4at	"	17	2	1 : 8,5
16/4	"	10at	"	31	8	1 : 4,0

Doch war die Polymerisation bei allen Versuchen gering  
Durchschnitt

100826  
002114

das Polymerisationsverhältnis dagegen bedeutend besser als im ersten Ofen.

Zu der 2. Versuchsreihe wurden als Einsatz eine von 20° - 70° siedende Fraktion eines Vorpolymerisates (5 at, 200°, 400 ccm, K = 1 : 5) verwendet. Dabei wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Während bei den anderen Polymerisationen bis 10 at das Polymerisationsverhältnis fast konstant blieb, wurde es hier bei Anwendung von höheren Drücken immer besser. Wie das Beiblatt I zeigt, überschneiden sich die Siedekurven zwischen 100 - 180°, um bei höherem Druck steiler und schneller anzusteigen. Die nachfolgende Tabelle II gibt das Ansteigen des Polymerisationsverhältnis gut wieder.

Vers.	Bedingungen		Volumen-%			
	Temp.	Druck	ccm/h Polym.	über 200°	K-Poly-Verh.	
20/1	200°	4at	250	22	3	1 : 7,3
20/2	"	10at	"	42	6	1 : 7,0
20/3	"	20at	"	43,5	4,5	1 : 9,7
20/4	"	50at	"	48	4	1 : 12
20/5	"	100at	"	41	2,5	1 : 16,4

Man sieht hier trotz starker Polymerisation eine Verbesserung des Polymerisationsverhältnisses, das besonders auffallend bei hohem Druck ist, wie Versuch 20/5 zeigt. Dies hat seinen Grund darin daß die Polymerisation von Leuchtbenzin bei 200°C bei Anwendung eines Druckes von 100 at nicht mehr in der gasförmigen sondern vollkommene in der flüssigen Phase stattfindet. Eine Anwendung von noch höherem Druck - wir sind bis auf 150 at heraufgegangen - zeigte sich, wie vorher anzusehen war, als zwecklos.

Die Anwendung von hohem Druck wurde nun auch bei der Polymerisation von Kondensatbenzin angewandt. Es war ebenso eine viel stärkere Polymerisation festzustellen und zwar bei einem steigenden Druck v. 10 at auf 100 at von 31 Vol.% Polymerisat auf 58 Vol.%, wobei sich das Polymerisationsverhältnis von 1 : 4 auf 1 : 6,5 verbesserte. Die Vol.% der über 200° siedenden Bestandteile erhöhte sich trotz verdoppelter Polymerisation von 8 nur auf 8,5 Vol.%. Die rote Kurve auf Beiblatt II gibt das Polymerisationsverhältnis gut wieder. Man sieht daraus, daß sie bei einsetzender stärkerer Poly-

merisation (bei 10 at) steil steigt, um nachher trotz weiterer Erhöhung der Polymerisation fast gleich zu bleiben.

Ein weiterer Vorteil des hohen Druckes war die größere Durchsatzmenge und damit verbunden die größere Menge Kondensat pro Stunde, die man bei gleicher Aufenthaltsdauer erhalten konnte. Mit der größeren Durchsatzgeschwindigkeit ging eine weitere Verbesserung des Polymerisationsverhältnisses Hand in Hand. Damit waren die Charakteristika für den weiteren Verlauf der Arbeit gegeben:

1. Hoher Druck
2. Große Durchsatzmengen.

Da in der 2. Versuchsreihe mit einer Fraktion des Vorpolymerisates gute Resultate erzielt werden waren, wurde in die nächste Versuchsreihe ein mit Tonsil in der Kälte behandeltes Kondensatbenzin eingesetzt. Wir glaubten nämlich daß bei der Vorpolymerisation die Gum- und Harz-bildenden Stoffe herausgelöst werden waren und wollten durch das Behandeln mit Tonsil in der Kälte denselben Effekt erzielen. Dies wurde nicht erreicht. Das Polymerisationsverhältnis wurde nicht verbessert und das Siedende sogar noch bis 270° hinausgeschoben. (Tabelle III, graphisch: Beiblatt II) Auch ein olefinarmer Mischensatz - erhalten aus 2 Teilen Kondensat-Benzin und 1 Teil Vorpolymerisat-Fraktion vom 20°-70° - zeigte keine Änderung im Polymerisationsverhältnis. (Tabelle III, graphisch: Beiblatt II)

Aus der beigelegten Tabelle III ist zu ersehen, daß auch bei Anwendung von hohem Druckem eine Veränderung der Temperatur oder der Geschwindigkeit des Durchsatzes eine Verschiebung der Polymerisation nach sich zieht, ohne das Polymerisationsverhältnis stark zu verändern. Dies wird nur günstiger bei Einsatz von vorpolymerisierten Produkten. Wir kamen durch diese Erkenntnis nach Prüfung des Einflusses der Temperatur, des Druckes und der Geschwindigkeit bei der einstufigen Polymerisation zur zweistufigen.

Wir führten die zweistufige Polymerisation zuerst so aus, dass wir in denselben Reaktionsgefäßen wie bei der Hauptpolymerisation bei ganz milden Bedingungen (150°, 1at, 1000 cc) das Einsatzbenzin schwach anpolymerisierten und die Fraktion 20 - 70° des Vorpolymerisates (ca. 90 %) zur Hauptpolymerisation einsetzten. Es zeigte sich dabei, daß eine 2 - stufige Polymerisation und zwar schwache Vorpolymeri-



sation mit starker Hauptpolymerisation nur bei großer  
Durchsatzgeschwindigkeit (2000 cm/h) günstigere Resultate  
zeigte, während schon bei einer Geschwindigkeit von 1000  
cm/h die einfache Polymerisation etwas besser abschneidet.  
Das Beiblatt V stellt die Verhältnisse bei der 2-stufigen  
im Vergleich zur 1-stufigen Polymerisation graphisch dar.

Eine 2. Methode, die als Verpolymerisation angespro-  
chen werden kann, war die Behandlung des Kondensat-Benzins  
mit Granusil in der Dampfphase. In diesem Zwecke wurde das  
Leichtbenzin durch einen Überhitzer in das eigentliche Re-  
aktionsrohr, das mit Granusil gefüllt war, fließen gelas-  
sen. Der Durchsatz geschah bei einer Temperatur von 225°  
und einer Geschwindigkeit von ca. 2000 cm/h.

Da dabei Benzine erhalten wurden, die ein Siedende  
von 195° - 220°C hatten, entstanden in Bezug auf Motorreib-  
stoffe keine Verluste. Beim Anfahren des Ofens erhielt man  
einen geringen Gewichtsunterschied zwischen dem Rückstand und  
dem Endprodukt, der immer kleiner wurde (abnehmende C-Ab-  
scheidung) und nach einigen Litern Benzin-Durchsatz ganz  
aufhörte, sodaß auch in dieser Beziehung, da keine Gesab-  
spaltung stattfand, keine nennenswerten Verluste entstanden.  
Die Konstanten des Produktes vor und nach der Behandlung  
waren:

Siedebeginn	38°C	Siedebeginn	38°C
Siedende	73°C	Siedende	198°C
Gasverlust	8,5 %	Gasverlust	5,5 %
d <sub>20</sub>	= 0,6602	d <sub>20</sub>	= 0,6723
n <sub>D20</sub>	= 1,3871	n <sub>D20</sub>	= 1,3911
Olefine	= 60 %	Olefine	= 77 %

Das verbehandelte Produkt wurde bis 70° abdestilliert  
(es zeigte ein Siedekurve bis ca. 200°, wobei bis 70° ca.  
85 % übergingen) und das Destillat zur Hauptpolymerisation  
eingesetzt. Es wurde dann ein durchschnittliches Polymeri-  
sationsverhältnis von 1 : 10,5 erhalten. (graphisches Bei-  
blatt III). Wie Beiblatt V zeigt liegen bei dieser Kombi-  
nation Granusilbehandlung als schwache Verpolymerisation  
mit nachfolgender starker Phosphorsäurepolymerisation die  
Verhältnisse am günstigsten.

A/S 1000 XI. 28

Wird dagegen das Hauptpolymerisat (Siedende 204°) nach  
DURCHSATZ

100829  
002117

nach der Grummilbehandlung nicht bis  $70^\circ$  abdestilliert, sondern gleich in der Hauptpolymerisation eingesetzt, so fällt das Polymerisationsverhältnis - auch bei Anwendung von verschiedener Durchsatzgeschwindigkeit - wieder auf durchschnittlich 1 : 6. (Graphische Darstellung: Heftblatt IV).

Selbst eine Erhöhung der Geschwindigkeit auf 4500 cm/h, die maximale die wir bei unserer Apparatur erreichen konnten, ergab bei schwacher Polymerisation die Bildung von Produkten, die über  $200^\circ\text{C}$  siedeten. Es muß daher angenommen werden, daß in dem Einsatzbenzin Stoffe sind, die mit viel größerer Geschwindigkeit zu höheren Polymerisaten sich zusammenfinden als die normale Polymerisation verläuft. Daher wird es auch bei starker Polymerisation nicht möglich sein, das Siedende genau bei  $200^\circ\text{C}$  einzuschalten. Bei dem Versuchen mit dem 2-stufigen Verfahren mit Grummil erhielten wir Produkte mit Siedenden, die zwischen  $170 - 220^\circ$  lagen, also praktisch als Motortreibstoffe zu verwenden sind.

#### B. Polymerisation von Gasol.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde, wie schon oben erwähnt, derselbe Reaktionsofen genommen und der Einfluß von Temperatur, Druck und Geschwindigkeit des Durchsatzes systematisch untersucht. Die sachdienliche Zusammenstellung charakteristischer Versuche liegt in Tabelle IV vor. Die wesentlichsten Beobachtungen, die sich daraus ergaben, sollen hier einzeln aufgeführt werden:

Das Einsatzgasol enthält  $60\%$   $\text{C}_3\text{H}_8$  +  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  und  $4,5\%$   $\text{C}_2\text{H}_4$ .

#### Änderung der Geschwindigkeit bei 100 at und 10 at.

In der ersten Versuchsreihe der Tabelle wird bei gleicher Temperatur ( $200^\circ\text{C}$ ) und gleichem Druck (100 at) die Geschwindigkeit des Durchsatzes/h variiert. Man erkennt sehr deutlich den gleichmäßigen Abfall der  $\text{C}_3$  +  $\text{C}_4$ -Polymerisation mit steigender Menge Kondensat/h, während bei der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Polymerisation zwischen 500 und 1000 cm Polymerisat/h eine grosse unregelmäßige Abnahme stattfindet.



Bei niedrigem Druck (10 at) ist eine Geschwindigkeits-  
änderung mit einem grossen Abfall der Gesamtpolymerisation  
verbunden. Die in Versuch 47/III angewandte Geschwindigkeit  
von 600 cm Kond./h war die grösste, die bei diesem Druck  
erreicht werden konnte.

Änderung des Druckes bei 110 cm und 1000 cm Kond./h.

Eine Erhöhung des Druckes bei niedriger Geschwindig-  
keit sieht eine gleichmässig steigende Polymerisation der  
 $C_3 + C_4$  Olefine nach sich, während hier die unregelmässige  
Zunahme der Polymerisation von  $C_2H_4$  zwischen 10 und 50 at  
liegt.

Man ersieht aus der Zusammenstellung gewisse Paralle-  
len zwischen den beiden Gruppen: Änderung der Geschwindig-  
keit und Änderung des Druckes.

Als Beispiel folgen die Daten von 2 erhaltenen Polymerisat-  
tionen (Reinprodukt) aus Gasol:

schwach polymerisiert (48/II) stark polymerisiert (44/1)

spez. Gewicht	= 0,7165	0,7433
Br.-Index	= 1,4164	1,4273
Olefine	= 79 %	70 %
Siedeanfang	= 23°	35°
Siedende	= 252°	261°
Gasverlust	= 7 %	6 %
50% Punkt	= 107°	137°
Bis 200°C	= 91 Vol %	87 %

Die Ortschaft aller Polymerisations aus Gasol liegt  
zwischen 96 - 98 nach der Rosenmund - Methode.

G. Polymerisation von Kondensat - Benzol und Benzol.

1.) Ohne Zusatz von  $C_2H_4$

Es wurde in der Reihe ein Mischungsverhältnis von 1 : 1  
hergestellt. Die Gasanalyse ergibt  $C_2H_4 + C_3H_6 = 43 %$ . Wie  
aus der Tabelle V hervorgeht, findet man genau die selben Er-  
gebnisse wie bei der Polymerisation von Gasol allein.



So z.B. die gleichzeitige Abnahme der  $C_3+C_4$  Polymerisation bei Vergrößerung der Katalysatormenge, bei 100 at der schnelle Abfall bei Änderung der Geschwindigkeit bei niedrigem Druck u.s.w. Auch keine wesentliche Verschiebung des  $200^\circ$ -Punktes ist beim Hinsatz dieser Mischung zu beobachten. Er liegt z.B. bei einer starken Polymerisation (92 %ige Anfarbung) bei 85 Vol %, während er bei einer schwachen Polymerisation (23 %ige Anfarbung der Olefine) auf 93 Vol % ansteigt. Man sieht auch hier die günstigen Resultate bei Anwendung von hohem Druck verbunden mit geringer Durchsatzmenge.

### 2.) Mit Zusatz von $C_2H_4$

Da in dem Gemisch Gasol und Kondensatbenzin der  $C_2H_4$ -Gehalt so niedrig war, daß man den Verlauf der  $C_2H_4$ -Polymerisation nicht exakt messen konnte, wurde zur Klärung dieser Frage - die für die direkte Verarbeitung von Gasolgemischen in der Poly-anlage unter Erhaltung des Äthylens einerseits und zur Klärung der Frage der Möglichkeit der vollständigen Mit-Polymerisation des Äthylens andererseits wichtig erschien - ein Dreier-Gemisch hergestellt. Das Gemisch hat folgende Zusammensetzung:  $C_3H_6 + C_4H_8 = 42,1\%$  und  $C_2H_4 = 22,2\%$ .

Tabelle VI zeigt eine Versuchreihe mit steigendem Druck und zunehmender Durchsatzmenge. Die Polymerisation von  $C_3 + C_4$ -Olefine läuft in dem bekannten Rahmen, während die Polymerisation von  $C_2H_4$  bedeutend geringer ist, aber auch mit zunehmender  $C_3$ -Polymerisation wächst. Bei niedrigem Druck 5 - 10 at ist die praktisch Null, um beim einer 30 %igen  $C_3 + C_4$ -Polymerisation auf 18 % anzusteigen.

Tabelle VII zeigt das Ergebnis der Untersuchung anderer Poly-Benzine aus Gasol und Gasol + Kondensatbenzin in verschiedenen Verhältnissen.

Aus Tabelle IX ist die Klareffektivität der verschiedenen Benzine zu ersehen.

Tabelle I zeigt einige Hauptgasanalysen bei der Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol und Gasol allein.

Tabelle VIII gibt die Eigenschaften einiger Benzine bis  $200^\circ$  geschnitten und der höheren Poly-Produkte wieder.

Erfahrenen mit dem Phosphorsäurekontakt.

Wesentlich für seine Wirksamkeit und lange Haltbarkeit ist die Form in der die Phosphorsäure vorliegt. Die richtige Wahl der Katalysierungstemperatur ist dafür ausschlaggebend. Wir haben ein Optimum bei 230° gefunden. Bei einem Versuch wurde die Temperatur auf 310° ansteigen gelassen. Die Wirksamkeit des Katalysators nahm rapid ab.

Einige Versuche dem Katalysator durch Zugabe von geringen Mengen  $H_2O$  (0,5 - 1 % des Durchsatzes) längere Zeit aktiv zu erhalten, scheiterten bei der geringen L. Weite von 20 mm unserer Ofen nach kurzer Zeit an einem Versagen des Durchganges durch zusammengebackenen Katalysator. Man müsste für diesen Zweck direkt Dampf einleiten oder das  $H_2O$  durch einen Überhitzer schicken. Diese Versuche die zu sehr guten Ergebnissen führten, werden in der folgenden Arbeit über Polymerisation behandelt werden.

Da wir den Reaktionsofen nicht kontinuierlich laufen ließen, wurde er jeden Tag am Ende der Versuche mit Stickstoff bei etwas erhöhter Temperatur ca. 250°  $C_0$  ausgebläut, um ihn von Einsatz ganz zu befreien. Es ist möglich, daß dieser Prozess zugleich eine Art Regenerierung des Katalysators darstellt, denn wir haben den letzten Katalysator bereits die 4. Woche in Gebrauch mit einer Betriebsleistungszahl von 142, ohne daß seine Wirksamkeit abgenommen hat.

Zusammenfassung:

Die Polymerisation von Olefinen mit festem Phosphorsäure-Katalysator ist ein von der U.O.F.G. patentiertes Verfahren. Die Anwendung von hohem Druck zeigt nach unseren Untersuchungen bessere Resultate, da die Polymerisation in flüssiger Phase, eine Überpolymerisation stark zurückdrängt. Ein weiterer Vorteil ist die Steigerung der Durchsatzmenge. Hinsichtlich wird dieses Verfahren der Hochdruckpolymerisation, das von uns selbständig gefunden wurde, von der U.O.F.G. im Grossen angewendet.

Dr. Traugott Spiske



100833

002121

Erklärung zu den einzelnen Zeichnungen:

Zeichnung I, III und IV geben Siedekurven der erhaltenen Polymer-Produkte aus Kondensatbenzin und das erhaltene Polymerisationsverhältnis bei 70°C wieder.

Zeichnung VI zeigt die Siedelage der Poly-Produkte aus dem Gemisch Kondensat-Benzin und Gasol im Verhältnis 1 : 1 mit dem dazugehörigen Polymerisationsverhältnis und dem Wert der C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Polymerisation.

Zeichnung VII veranschaulicht die Siedekurven der Gasol-Poly-Produkte mit Gasanalyse und der C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Aufarbeitung in Vol %.

Zeichnung II stellt das Polymerisationsverhältnis (Vol % über 200°C : Vol % Polymerisation bei 70°C) in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Dampfmenge bei verschiedenen behandelten Kondensat-Benzinen dar. Es ist hier sehr deutlich (an der roten Linie) der Vorteil der Anwendung von hohem Druck bei der Polymerisation zu erkennen. Während bei Punkt P<sub>1</sub> (200°C, 10 at, 250 ccm) auf 31 Vol % Polymerisiert 8 Vol % enthalten über 200°C siedenden Bestandteile entfallen, steigt in Punkt P<sub>2</sub> (200°C, 100 at, 250 ccm), trotz einer Polymerisationserhöhung auf 55 % der Anteil der über 200°C siedenden Produkte nur auf 8,5 %, d.h. bei einer Gesamtsteigerung der Polymerisation um ca. 44 % kommt es nur zu einer 6 fachen Erhöhung der über 200°C siedenden Bestandteile.

Zeichnung V zeigt das Polymerisationsverhältnis in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bei einigen Kondensat-Benzinen in einstufigen und zweistufigen Polymerisationsprozessen. Man sieht das die zweistufige Polymerisation bei einer Grünsilberpolymerisation am günstigsten abschneidet (rote Linie). Bei einer 47 %igen Polymerisation betragen in diesem Falle die über 200°C siedenden Bestandteile nur 4,5 % und erhöhen sich bei einer 63 %igen Polymerisation (d.h. einer vollkommenen Aufarbeitung, da nicht mehr Olefine im Kondensat-Benzin waren) auf 8 Vol %.



Inhaltsangabe der Tabellen.

**Tabelle**

- III: Einstufige Polymerisation von Kond.-Benzin
- IV: Gaselpolymerisation
- V: Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol ohne  $C_2H_4$
- VI: Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol und  $C_2H_4$
- VII: Untersuchung von 3 Poly-Benzinen
- VIII: Eigenschaften einiger Poly-Benzine bis  $200^\circ$  siedend.
- IX: Oktanzahl-Angabe einiger Poly-Benzine.
- X: Restgasanalysen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

700835

002123

Tabelle III.

Zusammenfassung einiger Versuche der einstufigen  
Polymerisation bei verschiedenen Kondensat.-Druck  
und -Temperatur.

Vers.	Einsatz	Bedingungen			Volumen-Frakt.		Verh. K
		Temp. °C	Druck at Kond.	Kond. 200/2h	Polym. 2.200	u. 200	
23/III	Kond.-Benz.	150	100	1000	39	6,5	1 : 6
23/III	"	150	100	250	51	8,5	1 : 6
23/II	"	200	100	1000	52,5	8,5	1 : 6,2
23/I	"	200	100	250	55	8,5	1 : 6,5
20/II	"	200	130	3000	55	8,5	1 : 6,5
20/III	"	250	130	3000	65	10	1 : 6,5
20/IV	"	250	130	4500	59,5	9	1 : 6,6
26/I	Kond.-Benz.	200	100	250	62	10	1 : 6,2
26/II	mit Tensil	200	100	1000	55,5	8,5	1 : 6,5
26/III	kalt behand.	250	100	1000	84	14	1 : 6,0
25/I	Kond.-Benz.	200	100	250	50,5	9	1 : 6,6
25/II	3 Teile u. Frakt. v. 20	200	100	1000	40,5	7	1 : 6,8
25/III	-70° eines Verpolym.	150	100	1000	30,5	5	1 : 6,1



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

700836

002124

**Tabelle IV.**

**Kennwerte einer Versuchsreihe der Gasol-  
Polymerisation.**

Gasol: 60 %  $C_7H_{16}$  +  $C_8H_{18}$ , 4,5 %  $C_2H_4$

Vers.	Bedingungen			Polymerisation v. $C_7H_{16} + C_8H_{18}$	Polymerisation v. $C_2H_4$	Bemerkungen
	Temp.	Druck cm/a	cm/a			
44/I	200	100	250	90 %	61 %	Änderung d. Geschwindig- keit bei 100 at
44/II	200	100	500	84 %	48 %	
44/III	200	100	1000	70 %	16 %	
44/X	200	100	1000	70 %	16 %	
44/III	200	100	1500	63 %	fehlt	
44/II	200	100	2000	56 %	14 %	
47/I	200	5	250	73 %	12 %	Änderung d. Druckes bei 250 cm
47/II	200	10	250	80 %	13 %	
47/III	200	10	600	39 %	0 %	
47/IV	200	50	250	92 %	66 %	
47/V	200	50	1000	46 %	0 %	Änderung d. Druckes bei 1000 cm.
47/VI	200	100	1000	71 %	17 %	
47/II	200	10	250	80 %	13 %	Änderung d. Geschwindig- keit bei 10 at
47/III	200	10	600	39 %	0 %	



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

000837

002125

Tabelle V und VI:

Polymerisation von Kond.-Benzin und Gasol

1.) Ohne Zusatz von  $C_2H_4$

Gasol =  $C_3H_6$  = 43 %,  $C_2H_4$  = 0,5 %

Vers.	Reaktionsbedingungen			Polymerisation v. $C_3H_6$ + $C_2H_4$	Polymerisation v. $C_2H_4$	Bemerkungen
	Temp.	Druck cm/Hg	Zeit min			
49/V	200	100	250	92,5 %		
49/VIII	200	100	500	82 %		Wegen der geringen Menge
49/VI	200	100	1000	65 %		v. 0,5% gemessene
49/VII	200	100	2000	23 %		Messungen nicht
49/II	200	10	1000	5,8 %		möglich.

2.) Mit Zusatz ohne  $C_2H_4$

Gasol:  $C_3H_6$  +  $C_4H_8$  = 42,1%,  $C_2H_4$  = 22,2%

52/I	200	5	150	50 %	0 %	
52/II	200	10	250	55 %	1 %	
52/III	200	50	250	89 %	14 %	
52/IV	200	50	500	72 %	11,5 %	
52/V	200	50	1000	51 %	5,5 %	
52/VI	200	100	250	90,5 %	18,0 %	
52/VII	200	100	500	80 %	14 %	

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Höfen

00838

Tabella VII.

002126

**Untersuchung von 3 Poly-Benzol**

G = Poly-Benzol aus Gasol über Calcium raffiniert, bis 105° abdestilliert.

G<sub>1</sub> = Poly-Benzol aus Gasol u. Kondensat-Benzol (1:1) Mischung von Fraktion 20 - 70° und 70 - 100° im Verhältnis 1:1, über Calcium raffiniert, bis 105° abdestilliert.

G<sub>2</sub> = Poly-Benzol wie G<sub>1</sub>, nur das Mischverhältnis der Fraktionen 1:2

Bezeichnung	G	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	Siedepunkte			
				Vol. %	G	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>
D <sub>20</sub>	0,6871	0,6967	0,7040	5	48	52	56
HD <sub>20</sub>	1,4166	1,4052	1,4022	10	52	56	62
Reid-Druck	0,68/30°	0,47	0,49	20	58	65	71
Olefine (Kettw)	77 %	67 %	57 %	30	67	72	78
Jedzahl	257,5	227,2	229,0	40	74	79	87
x Oktanzahl	Prüfmeter	in Reprimeter		50	81	88	98
x Harz-Test	205,5mg/1000g	15,5	23,5	60	89	102	109
Siedebeginn	36°	38°	40°	70	99	125	136
Siedende	157°	172°	176°	80	112	137	157
Gasverlust	3 %	3 %	3 %	90	127	152	158
50% Punkt	81°	89°	98°	95	146	157	156
95% Punkt	132°	160°	157°				

x Oktanzahl: Motor-Methode

x Harz-Test: Bombentest-Methode, Original + 0,02 g Harz/100 g  
Ind.-Seite: Min. G = 100, G<sub>1</sub> = 240, G<sub>2</sub> = 240.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

100839

002127

**Tabelle VIII.**

Eigenschaften einiger Benzine - bis 200°C geschritten.

Bedingungen d. Vers.	Sat. 200°C, 4000cm/h	Sat. 195°C, 250 cm/h	100 at, 200°C, 250 cm/h	100 at, 200°C, 500 cm/h
Einsatz	Kond.-Benz.	Kond.-Benz. u. Gasol.	Kond.-Benz.	Gasol
$d_{20}$	0,6886	0,6997	0,7270	0,729
$nd_{20}$	1,4005	1,4048	1,4230	1,4190
Reif-Druck 30°C	0,95	0,88	-	-
Olefine %	72 %	66 %	57 %	72 %
Oktan-Zahl	94	89	90	96,5

Die höheren Poly-Fractionen zeigen bei einem Siedeanfang von 220°C und einem Siedende von 270°C folgende Konstanten:

$d_{20}$  = 0,84 - 0,85  
 $nd_{20}$  = 1,47 - 1,48  
 Olefine 86 - 88 %



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

700840  
092128

Tabelle IX.

Zusammenstellung einiger Versuche mit Angabe der  
Oktanzahl (Research):

Vers.	Einsatz	Bedingungen			Fraktion	Oktanzahl
		Temp.	Druck	ccm/h		
4	Kond.-Benz.	200°	5at	400	bis 200°	89,5
15	"	200°	5at	400	Rehprod.	93,5
15	"	200°	5at	400	70°-200°	94
23/I	"	200°	100at	250	70°-200°	94,5
38/III	"	200°	100at	1000	bis 200°	91,5
35/I	2stufige Polym.Kond.- Benzin	200°	100at	1000	bis 200°	89,5
9	Kond.-Benz. u. Gasol	200°	5at	250	bis 200°	89
44/II	Gasol	200°	100at	250	bis 200°	96,5
44/III	Gasol	200°	100at	500	bis 200°	96

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

100841  
002129

**Tabelle I.**  
**Restgas - Analysen**

- A.) Polymerisation von Kondensatbenzin: Keine Gasentwicklung.  
B.) Polymerisation von Gasol: Vers. 44/I. (200°, 100 at, 250 cm/h)

**Einsatzgas:**

CO<sub>2</sub> = 0,2 %  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> = 60,0 %  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4,0 %  
C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> = 35,0 %  
CO = 0,8 %  
H<sub>2</sub> = 0,8 %  
H<sub>2</sub> = 0,8 %

L.G. = 2,1

**Endgas:**

CO<sub>2</sub> = 0,4  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> = 13,3  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 3,4  
C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> = 81,2  
CO = 0,1  
H<sub>2</sub> = 0,0  
H<sub>2</sub> = 1,7

L.G. = 2,2

- C.) Polymerisation von Kondensatbenzin und Gasol: Vers. 49

**Einsatzgas:**

CO<sub>2</sub> = 2,7 %  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 45,0 %  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 0,5 %

L.G. = 2,0

**Endgas:** 49/I (100°, 10at, 250 cm/h) 49/II (100°, 10at, 250 cm/h)

CO<sub>2</sub> = 3,3 %  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 20,0 % (67%ig Polym.) 5,0% (33%ig Pol.)  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 0,7 % (keine Polym.) 0,0% (keine Pol.)

L.G. = 2,04

L.G. = 1,99

- D.) Polymerisation von Gasol und Äthylbenzol: Vers. 54.

**Einsatzgas:**

CO<sub>2</sub> = 0,0 %  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 29 %  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 34,4 %

**Endgas:** I. (200°, 5at, 200 cm) IV. (200°, 50 at, 250 cm)

CO<sub>2</sub> = 0,0 %  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 14,0 (60%ig C<sub>3</sub>-Pol.)  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 34,5 (17%ig C<sub>2</sub>-Pol.)

II. (200°, 5at, 250 cm)

0,0 %  
17,7 (47%ig Pol.)  
36,5 (11%ig Pol.)

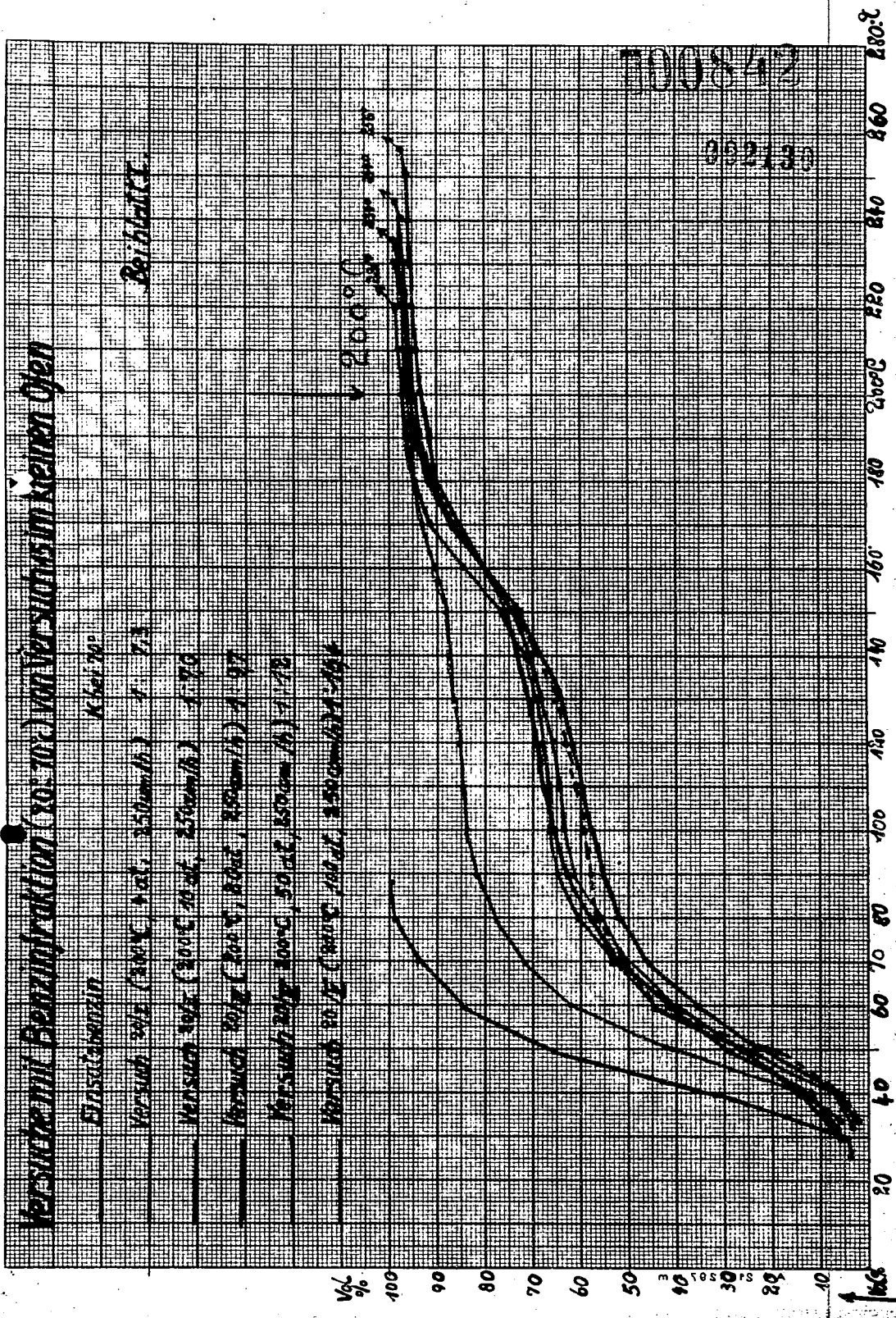
0,0 %  
14,1 (60%ig C<sub>3</sub>-Pol.)  
36,5 (11%ig Pol.)



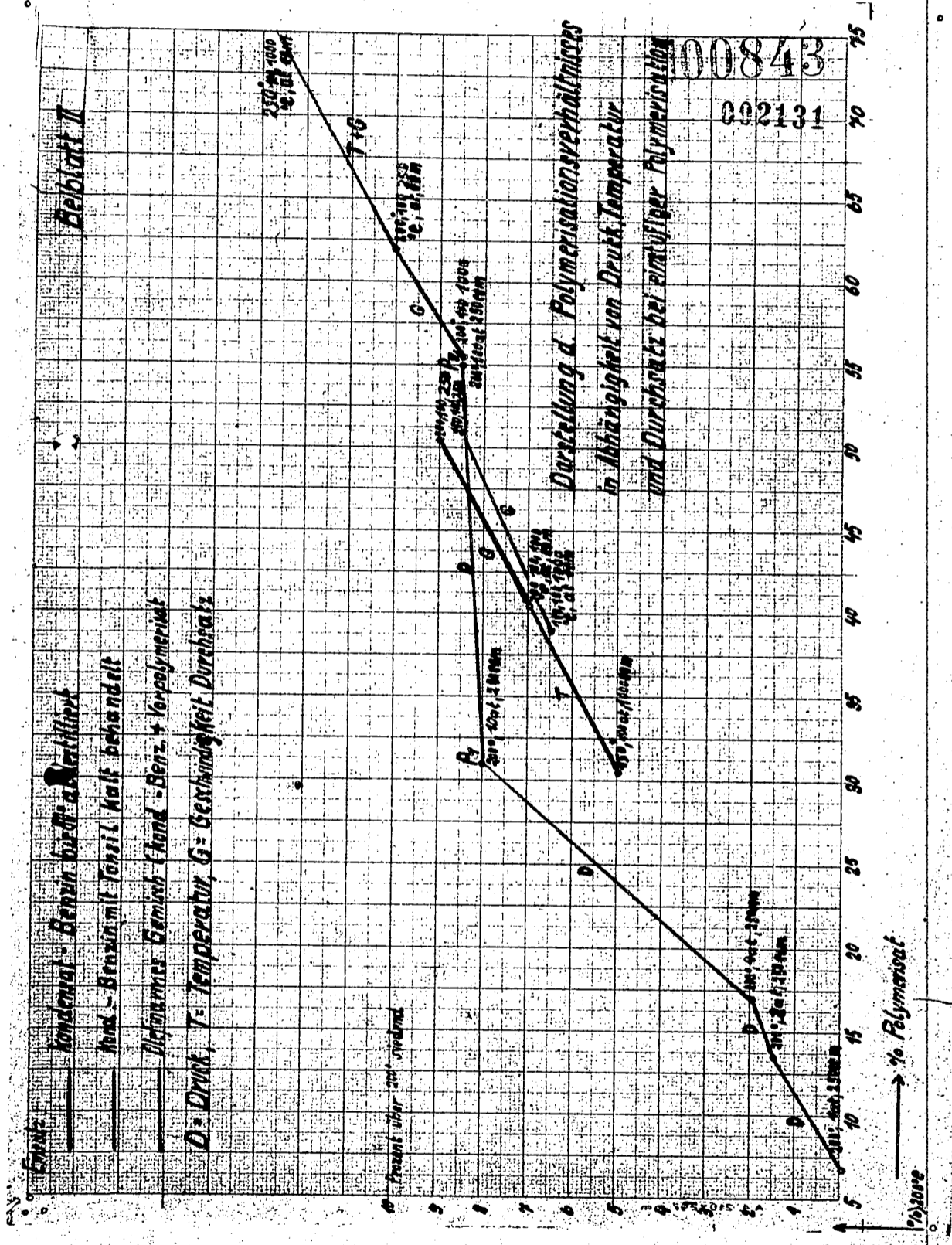
**Versuche mit Benzofraktion (Xo. 10) im Versuchsinstrumenten Ofen**

**Einsatztemperatur** **Kurve No.**  
**Versuch 10/1 (200°C, 100g, 50mm/h) 1-71**  
**Versuch 10/2 (200°C, 100g, 50mm/h) 1-72**  
**Versuch 10/3 (200°C, 100g, 50mm/h) 1-73**  
**Versuch 10/4 (200°C, 100g, 50mm/h) 1-74**  
**Versuch 10/5 (200°C, 100g, 50mm/h) 1-75**

**Beiblatt**



100842  
 002130





Versuche im kleinen Maßstab

1. Versuch: Bestimmung des Kondensationsbereichs (No. 100000000)

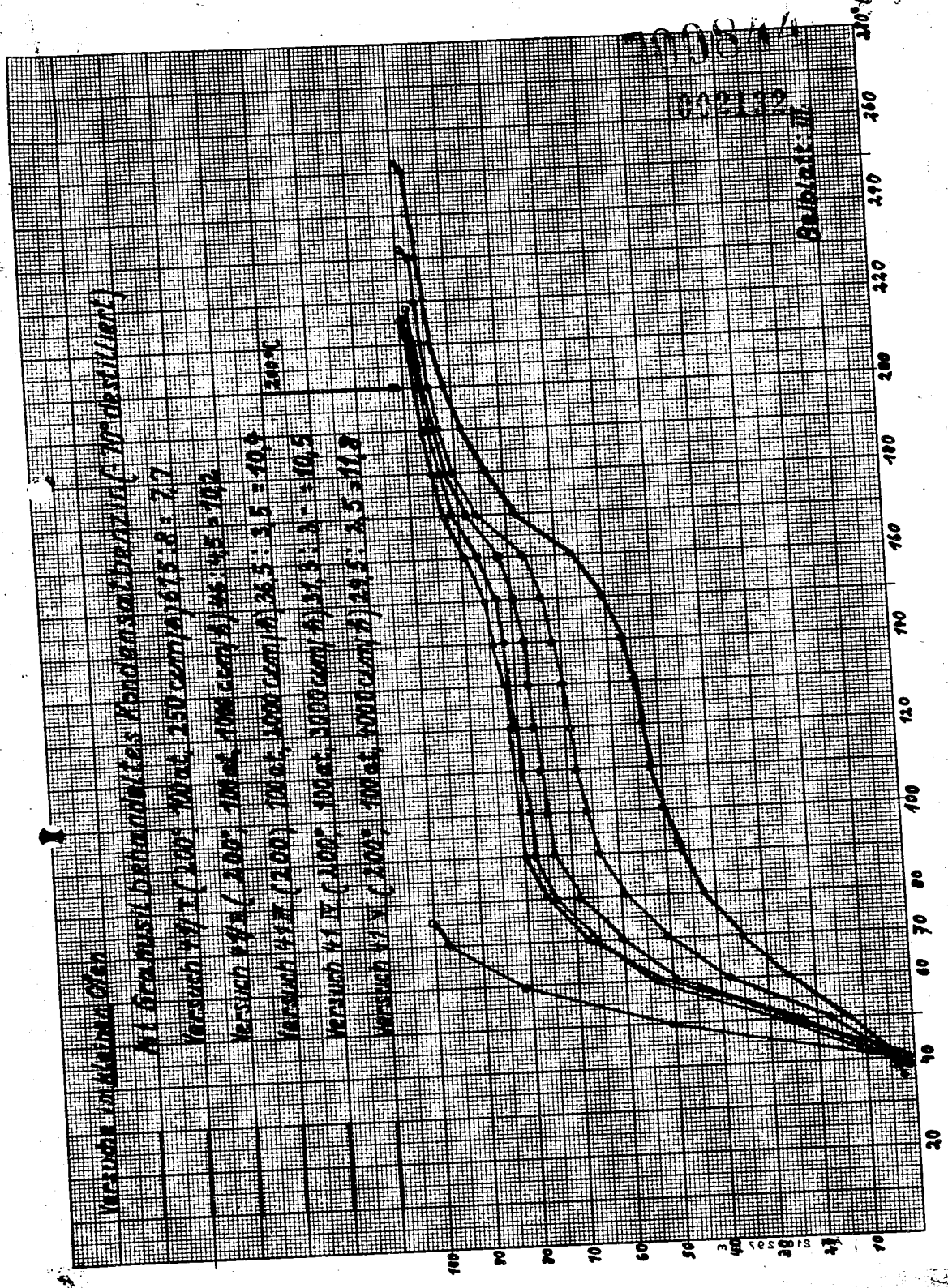
Versuch I/1 (200°, 100 ml, 250 cm³/cm², 3.8. 2.7)

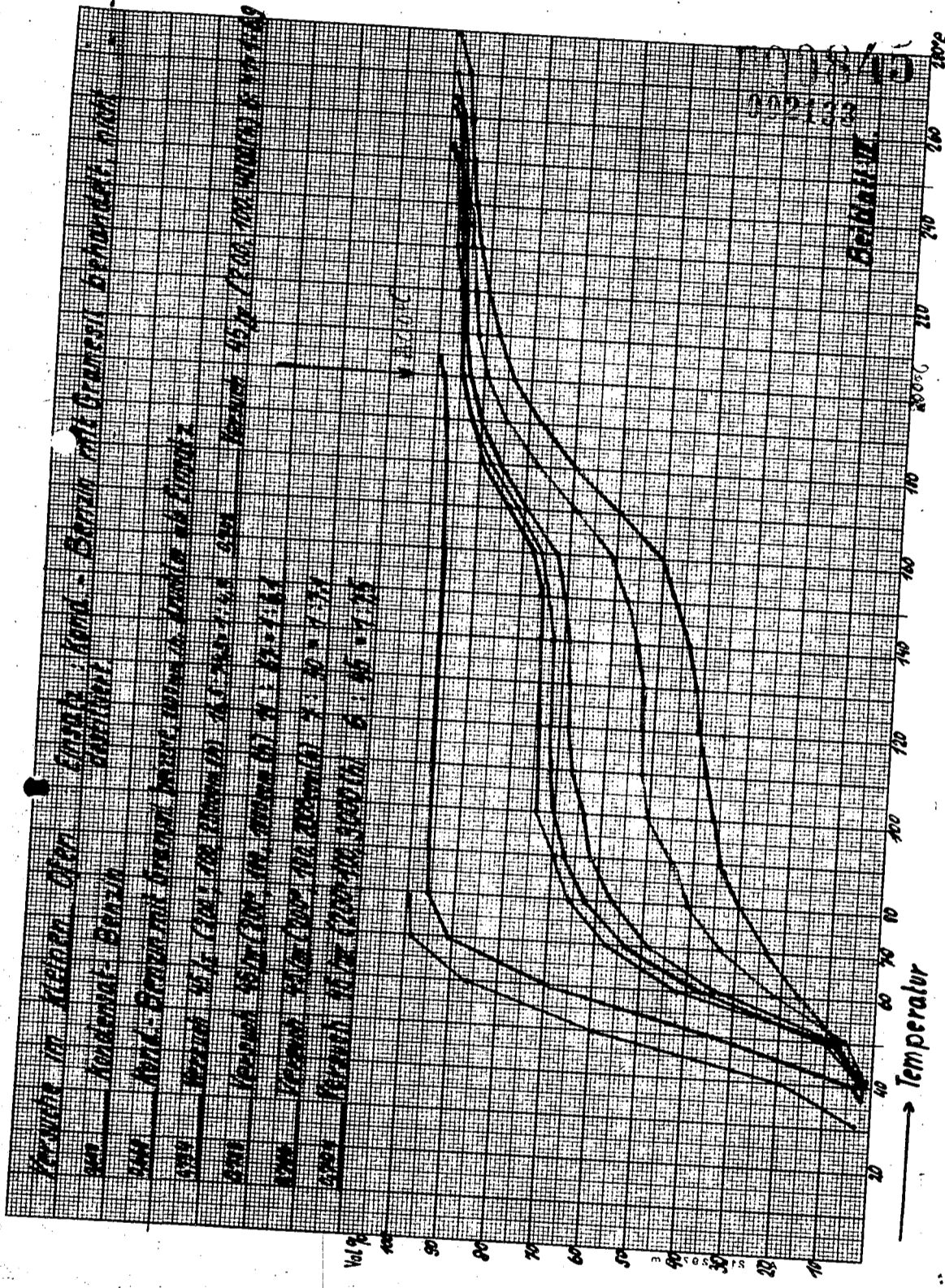
Versuch I/2 (200°, 100 ml, 400 cm³/cm², 4.5. 10.2)

Versuch I/3 (200°, 100 ml, 600 cm³/cm², 5.5. 10.5)

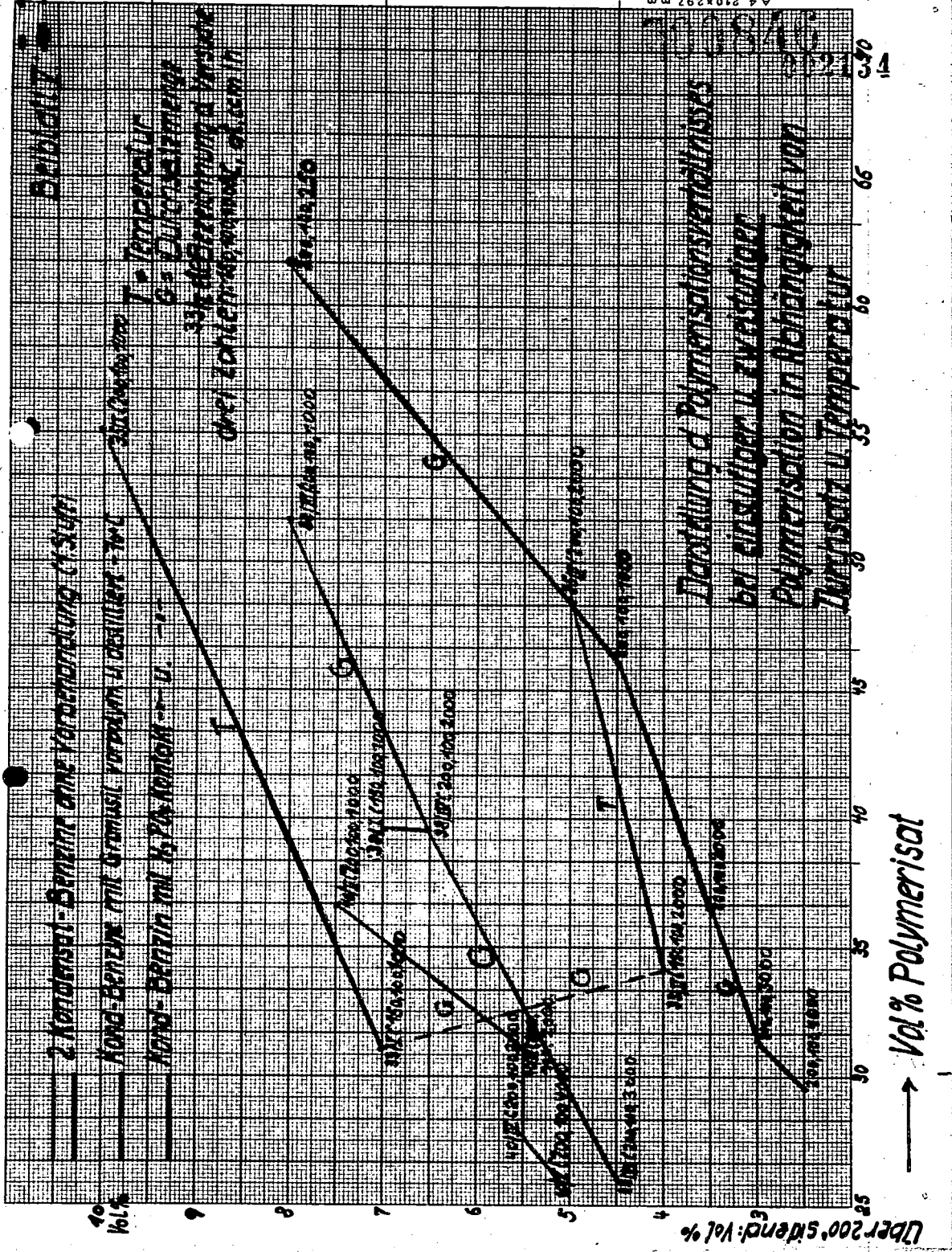
Versuch I/4 (200°, 100 ml, 800 cm³/cm², 6.5. 10.5)

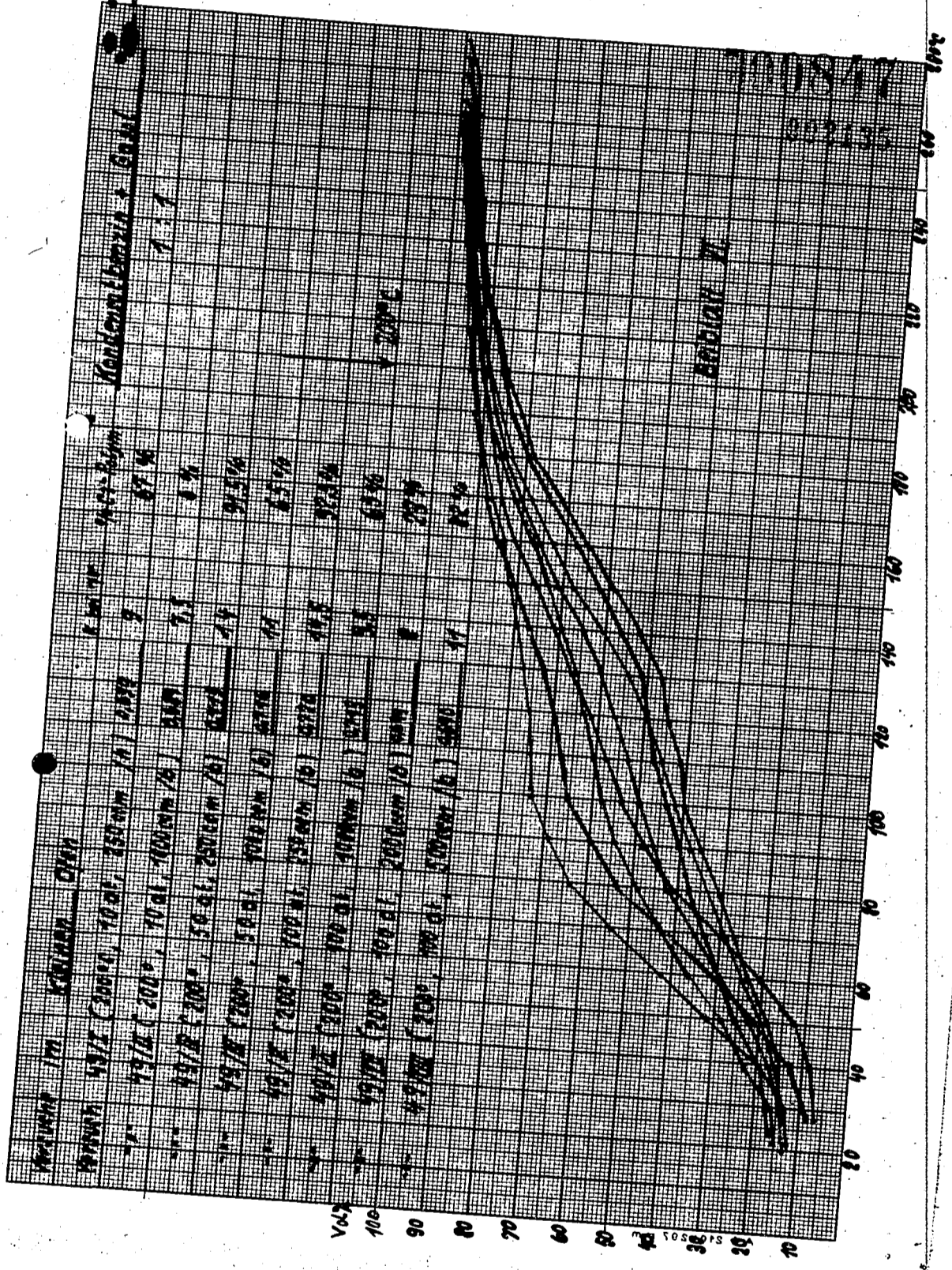
Versuch I/5 (200°, 100 ml, 1000 cm³/cm², 7.5. 11.2)



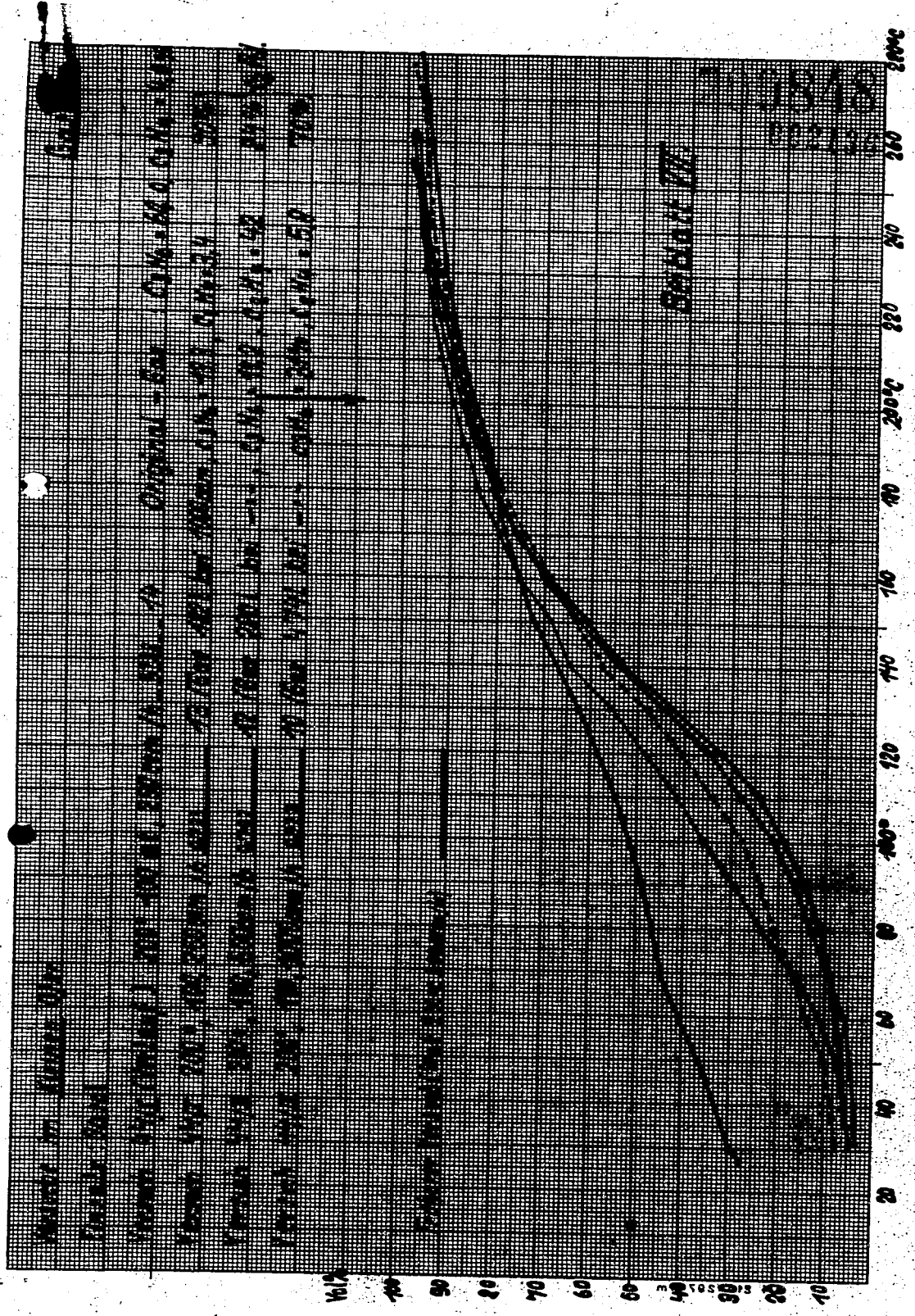












Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL.- De/Ko.

39/3/3

1008493  
den 29. März 1939

002137

Herren: Prof. Martin,  
Dr. Hagemann,  
Dir. Alberts,  
Dr. Velde.

Betr.: Bericht über die Raffination von Polymerbenzin über  
das motorische Verhalten und das "potentialer" motorischer  
Mischungen mit A-Kohle- und T.V.F. Crackbenzin.

Es sollte untersucht werden, wie Ausbeute, Siedepunkt,  
Farbe und Oktanzahl von katalytischem Polymerbenzin sich bei der  
Raffination über aktivierte Hiedsäure verhalten.

Das Polymerbenzin, hergestellt aus Gasol am Phosphor-  
säure-Kontakt, wurde in der Dampfphase über Chromsil raffi-  
niert. Das Benzin wurde mit geringem Überdruck über einen  
Verdampfer zum Kontaktraum ( 1200 cm<sup>3</sup> ) geleitet. Der Durch-  
satz betrug 400 cm<sup>3</sup>/h, die mittlere Aufenthaltszeit 30", die  
Temperatur ca. 230 - 250 °C. Das Benzin wurde anschließend  
bis 210 °C abdestilliert. Die Siedekurven des reinen und raffi-  
nierten Polymerbenzins sind in Abb. 1 dargestellt. Es er-  
gibt sich, dass am Kontakt eine weitere Polymerisation statt-  
findet, andererseits führt die Reaktion aber auch zur Bil-  
dung leichter Produkte; die Siedekurven unterscheiden sich.  
Diese Erscheinung wurde auch früher bei anderen Katalysator-  
versuchen festgestellt. Eine weitere Gasuntersuchung fand  
nicht statt. Das raff. Benzin ist vollkommen essenzartig mit  
schwacher bläulicher Fluoreszenz. Die Raffinationsverluste  
betragen ca. 5 - 7%, davon ca. 1 - 2 in Ofen, 3 - 4 in  
außerhalb des Benzinbereichs zwischen 220 und 330 °C.

Das raff. Benzin wurde mit einer Mischung von 50 %  
A-Kohle-Benzin und 50 % Crackbenzin ( raffiniert ) versetzt.  
Eine 10,20,30% Mischung und die Mischungsbestandteile  
wurden auf ihre motorischen Eigenschaften und auf ihren  
Gehalt untersucht. Die Mischung AK - Crackbenzin hat einen  
O.Z. von 52, nach Zugabe von 10% Polymerbenzin mit O.Z. 70  
erhöht sich diese O.Z. auf 59, bei 20% auf 60 und bei 30%



auf 72. Der Mischoktanzwert des zugesetzten Polymerbenzins liegt also zwischen 90 und 95. Das Polymerbenzin hat eine Dichte von ca. 0,720, daraus ergibt sich eine Verbesserung der Dichte in dem Gemischen; eine 30% Zuzusatzung erhöht das spez. Gewicht auf 0,694. Die Mischungs-Komponente AK-Crackbenzin hat ein spez. Gewicht von 0,683, bedingt durch das niedrige spez. Gewicht des AK-Benzins 0,669.

Der Reiddruck der Gemische lag zwischen 0,5 - 0,6, bedingt durch den hohen Dampfdruck des AK-Benzins 0,77.

Zur Ermittlung der Stabilität der Benzins wurde der "actual und potential gum" bestimmt. Die Abblasrate lag alle normal, d.h. unter 10 mg/100 cm<sup>3</sup>. Bei Anwendung der modif. Egloffsbenzinsmethode (nach B.7. 70°C) sind alle Benzins stabil, die Induktionszeiten liegen über 240', die Abdampfdruckstände liegen unter 20 mg/100 cm<sup>3</sup> mit Ausnahme des reinen Polymerbenzins, das 28 mg Rückstand aufweist. Bei Anwendung der Original-Egloffmethode (100°C) liegen die Induktionszeiten zwischen 30' und 65', die Gumsteste zwischen 360 und 760 mg.

Da die Misch-Oktanzahl von 90 zu niedrig erschien und mit früher ermittelten Werten nicht in Einklang zu bringen war, wurden die vorstehenden Versuche nochmals mit reinem Polymerbenzin durchgeführt. Es stellte sich heraus, das reine Polymerbenzin nur eine O.Z. von 56 hat und eine Misch-O.Z. 55. Das Benzin hatte einige Zeit in einem Faß ohne Zusatz eines Inhibitors gelagert und eine Peroxyzahl von 640. Es wurde daraufhin die ganze Versuchsreihe nochmals mit frischem Benzin durchgeführt. Der Mischwert wurde jetzt mit 70 ermittelt, beim raff. Benzin liegt er etwas niedriger als beim Rohbenzin. Die Bleisempfindlichkeit ist dagegen beim Raffinat etwas größer. Das spez. Gewicht liegt etwas höher als bei den vorherg. Versuchen, da das n. St. aus Gasöl mit höherem C<sub>4</sub> Gehalt hergestelltes Benzin eine Dichte von 0,720 hat. Die O.Z. und Daten der Mischungs-Komponenten und Mischungen sind in den beiliegenden Abbildungen dargestellt.

An Stelle des AK-Benzins wurde auch Primärbenzin mit einem Endiedepunkt von 200° zugesetzt. Bei einer Zuzusatzung von 20% Polymerbenzin und einem Innatz von 0,45 cm<sup>3</sup> Bleitetraäthyl/l wird die O.Z. 74 erreicht, werden noch 50 g Crackbenzin dem Primärbenzin zugesetzt, so wird eine O.Z. von

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 3 -

709851

002139

Se erreicht bei einer Dichte von 0,705.

Soll die O.Z. 74 ohne Blei erreicht werden, so müssen 35% Polymerbenzin zugegeben werden, das spez. Gewicht während auf 0,700 - 0,710 kommt.

Zum Schluss wurde festgestellt, daß auch ganz frisch hergestelltes Polymerbenzin, das sofort nach der Destillation mit einem Inhibitor versetzt wurde, eine Peroxydzahl von 34 aufweist, ohne Zusatz eines Inhibitors war die Peroxydzahl bereits nach einem Tag auf 100 gestiegen, das nicht destillierte frische Benzin wies sogar 340 mg  $O_2/100\text{ cm}^3$  auf. Die Untersuchungen über die Entstehung der Peroxyde in Polymerbenzin und die Möglichkeit zu ihrer Unterdrückung werden s.zt. noch fortgesetzt.

*Dr. Franz Gubler*



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL.-De/Schf.  
39/2/8

den 15. Februar 1939.

100852<sup>B</sup>  
002140

Herrn Prof. Martin,  
Dr. Hagemann.

Betr.: Bericht über die Synthese leichter K.V. - insbes. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> aus CO/H<sub>2</sub> in Kontaktöfen mit kleiner Schicht-

In der Annahme, dass Äthylen als Zwischenprodukt bei der K.V.-Synthese auftritt, wurde versucht durch Unterbrechung der CO-H<sub>2</sub> Reaktion Äthylen zu gewinnen. Es wurde ein Reaktionsraum gewählt, der die oberste ca. 10 mm starke Schicht eines sonst 1 - 2 m langen Ofens darstellt. Die Gangeschwindigkeiten wurden so bemessen, dass sie der sonst üblichen Schichtdicke entsprechen. Das Gas wurde durch die in der Abb. ges. Apparatur im Umlauf geführt, das Kreislaufverhältnis betrug 1:5 - 1:50. Die gebildeten Kohlenwasserstoffe wurden vor jedem Eintritt in den Reaktionsraum durch A-Kohle entfernt. Es ist zur vollständigen Entfernung der K.V. > C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eine dem hohen Kreislauf entsprechende grosse Menge A-Kohle erforderlich. Der Kohle wurde ein Hebefilter, ein CaCl<sub>2</sub>-Turm und z.Tl. ein Natriumkalk-Turm vorgeschaltet, da aus früheren Arbeiten bekannt war, dass C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> durch H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in Gas leicht abgetrieben wird. Die Versuche wurden mit norm. Co-Fa-Kg-Kontakten durchgeführt. Die Temperaturen lagen bei ca. 200 - 250°, das Gas wurde vor dem Eintritt in den Ofen vorgewärmt, da die Aufenthaltszeiten im Ofen nur sehr gering sind. Es wurde ein Umsatz von ca. 60% CO erreicht bei Normaldruck und einer Gasumschlagung von ca. 1 1/2 Co h. Im Reagenz konnte bis ca. 5,5% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nachgewiesen werden, was etwa 20 - 25% der gebildeten K.V. darstellt. Die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Bildung liegt bei ca. 10% CO-Umsatz. In den Kondensationsgefässen fielen neben Wasser nur geringe Mengen K.V. an. Aus der A-Kohle wurden fast nur Gasele neben wenig Leichtbenzin abgetrieben. Das Gasel enthält überwiegend C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> ungesättigte ca. 80%, daneben kleinere Mengen C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und gesättigte K.V. mit C-Zahl ca. 2,5.

Die in Nov. 1938 begonnenen Versuche sollten auch in der Drucksynthese durchgeführt werden. Wegen anderer vorzuziehli-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 2 -

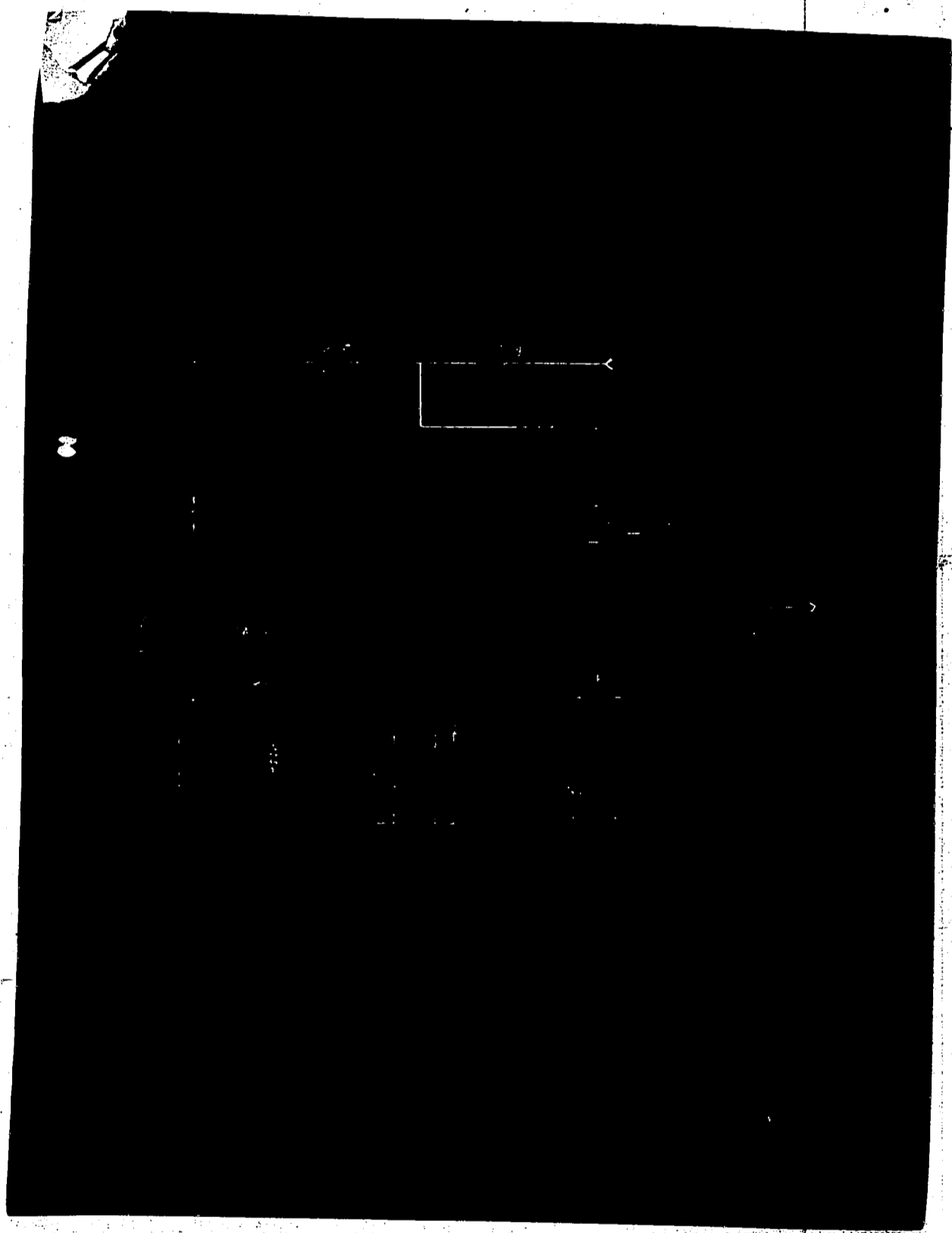
100853

002141

cher Aufgaben konnten obige Vorversuche noch nicht wiederholt werden. Auch soll noch bei gleicher Querschnittsbelastung wie beim hohen Ofen mit steigender Kontaktschichthöhe gefahren werden. In obigen Versuchen wurde lediglich kurze Schicht aber gleicher Kontaktraumbelastung untersucht, während die Durchschnittsbelastung im Verhältnis der Höhen vermindert war.

N. A.





Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL. Cl./Tm.  
39/2/2

Oberhausen-Holten, den 21. Febr. 1939

00854 B  
002143

Herrn Dr. Hagemann,

Vorg.: Ihr Schreiben vom 9.2.39.

Betr.: Raffination des synthetischen Öles mit Schwefelsäure.

Im nachfolgenden Bericht geben wir eine kurze Übersicht der bisher durchgeführten Versuche. - Eine auffallende Eigenschaft der technischen Öle, so wie sie bei der normalen Synthese anfallen, besteht darin, dass sie sich, im Gegensatz zu den guten Mineralölmarken wie z.B. Grünring, in Mischung mit concentrirter Schwefelsäure stark erwärmen und viel Scharsteer abscheiden. Wenn auch bei dem hohen Reinheitsgrad der synthetischen Öleubstans eine Raffination durchaus nicht so notwendig erschien wie bei dem dunkelgefärbten natürlichen Rohöl, so gab doch die beobachtete Erwärmung und Teerabscheidung einen Hinweis auf Reaktionen, die vielleicht eine Stabilisierung des synthetischen Öles ermöglichen. -

Wir haben uns deswegen bereits ab August 1936 mit der Schwefelsäurebehandlung unseres Öles eingehend beschäftigt. Beginnend mit Versuch Nr. 1718 haben wir Typen verschiedener Viscosität, so Transformator-, Auto- und Flugöle mit 85-100 % iger Säure zu raffinieren versucht, eine Arbeit, die zunächst deswegen erhebliche Schwierigkeiten bereitete, weil alle Reaktionen in der sauren wie in der alkalischen Phase der Raffination sehr lebhaft ablaufen und bei der enormen Tendenz zur Emulgierung die Verwendung wässriger Lösungen überhaupt nicht möglich ist. Erst die Erkenntnis, nach Entfernung des Scharsteers statt lange ein Gemisch von fester Soda mit Teeröl zu nehmen, löste das Problem. (Versuche bis Dez.36.)

Der Ablauf der Raffination vollzieht sich bei synthetischen Ölen anders als bei Naturölen. Werden dagegen erstere, z.B. mit Granoöl, vorbehandelt, dann verschwinden alle diese durch übersteigerte Reaktionsfähigkeit bedingten Erscheinungen wie starke Erwärmung, kräftige Bildung von Scharsteer, hohe Emulgierungseignung u. dgl.; die Raffination geht dann gleich von statten und führt schließlich einem klaren, hellen Öl.



( Versuch 2592 u. 2594 v. 3. und 4. Febr. 39.).

Zu der damaligen Zeit diente die air min. Methode als Wertmesser für die chemische Stabilität des Öles. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure sank im allgemeinen die Eindickung des Öles bei der künstlichen Alterung ( $200^{\circ}\text{C}$ ), mitunter sogar unter + 100 %. Die sonstigen Analysenwerte wurden nicht verbessert. Interessant war die Beobachtung, daß bei der air min. Methode entstandenen Ölkondensate nach der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Raffination Alkali-frei waren ( vgl. air min. Bericht v. 8.6.37.).-

Als es 1937 galt, die thermische Stabilität unserer Öle zu verbessern, wurde ebenfalls die Einwirkung von Schwefelsäure zu Hilfe genommen, jedoch blieb der Effekt, gemessen durch die Aluminiumblechmethode, aus (vgl. Bericht v. 18.10.37. Anl. 10).-

Wenn trotz dieser negativen Ergebnisse die Versuche im April 1938 wieder aufgenommen wurden ( Vers.Nr. 2316, 2321, 2324, 2327), so geschah dies in Zusammenhang mit der Behauptung des Bessel-Verbandes, synthetische Öle würden sich durch eine Behandlung mit gleichmäßig verteilter Schwefelsäure stabilisieren lassen. Die zur Nachprüfung von uns durchgeführten Versuche sind aus der Anl. 1 zu ersehen. Der im Frühjahr 38 angetestete  $\text{O}_2$  Test  $140^{\circ}$  diente zur Beurteilung. Er zeigte, daß die Raffination mit conc. Säure bei  $25 - 60^{\circ}\text{C}$  für die Sauerstoffbeständigkeit wirkungslos bleibt. Auch die einfache Säuerung des Öles ohne nachfolgende Neutralisierung (Anl. 2) ist nutzlos.

In analoger Weise liessen wir 85 und 90 % ige Säure bei  $35 - 70^{\circ}\text{C}$  auf Öle einwirken, die zuvor schon mit  $\text{AlCl}_3$  kontaktiert nachbehandelt waren. Die Aufbesserung des  $\text{O}_2$  Testes wird rückgängig gemacht, die Filmrückzahl sinkt von 100 auf 200. ( Versuche 2316, 2337).-

Zur Zeit angesehene Versuche (2592, 2594) ergeben für Stromöl folgende Feststellungen:

1) Durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Behandlung wird der bei der Lagerung bald einsetzende Rückgang der Oxydationsbeständigkeit nicht aufgehalten. ( 2592/4).

2) Diese Behandlung vermag demnach auch nicht zurückgegangene Öle wieder zu stabilisieren. (2594/1).

Nach dem bisherigen Versuchen ist die Raffination unserer Öle mit Schwefelsäure zwecklos.

Chemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

1856  
982145

Einwirkung von Schwefelsäure auf techn. Öl.

O<sub>2</sub> = Sauerstofftest 140°

Vers.Nr. Anzahl	Einwirkung	Untersuchung
2316 1	Probe Benzol-Verband: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Terrana bei ca.35°	O <sub>2</sub> =in 52 Min. + 20,-°
2316 4	Eigene Versuche: 8,3 er Öl mit 1-6,7% 90%iger Schwefelsäure, auf Tonsil oder Kieselgur ver- teilt, 15 Min. bei 35-60°C rühren, neutralisieren.	O <sub>2</sub> Ausgang= 25 M.+18,8° O <sub>2</sub> der Produkte=in 25 Min.+ 13,3 bis 16,3°C.
2321 3	8,3er Öl mit Benzin, Petrol- äther, n Heptan verdünnen, dazu 90 %ige Schwefelsäure +Tonsil 10 Min. 25°C, neutralisieren.	O <sub>2</sub> =in 25 Min.+16,2 bis 19,2°C
2325 1	8,3er Öl mit 3% 96%iger Schwe- felsäure auf Tonsil 30 Min. bei 60°C rühren, neutralisieren.	O <sub>2</sub> Ausgang=in 25 M.+18,8° O <sub>2</sub> Produkt=in 40 M.+19,4° Filmdruck sinkt von 250 auf 200
2327 3	Zugabe von 3% 80%iger Säure auf Terrana zum techn. Öl, 1/2 Std. bei 50°C rühren, neutra- lisieren, Verschiedene Terra- nasorten.	O <sub>2</sub> = in 26 bis 39 Min.+19,8°

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 2

Einwirkung kleiner Mengen Schwefelsäure  
auf techn. Öl.

002146

Zur besseren Einwirkung wurde 96 % ige Schwefelsäure (  $d_{20} = 1,84$  )  
auf feingemahltem Quarzsand verteilt und so bei Zimmertemperatur  
in techn. Öl (  $v_{50} = 8^{\circ} E$  ) eingetragen. Es folgt ein 2 stündiges  
Rühren, dann eine vorsichtige Klärung mit 5 % Tonsil bei  $50^{\circ} C$ ,  
jedoch keine alkalische Nachbehandlung.

Vers. 2427 Sept. 1938

Nr.	Zusatz Schwefelsäure	Farbe des Öles	O <sub>2</sub> Test 140°	Bemerkungen
1	0,2 %	klar, goldgelb	in 50 Min. +24,7°	HZ = 0,01 VZ = 0,10
2	0,5 %	trübe, braun	in 50 M. +22,8°	-
3	1 %	trübe, dunkel	in 70 M. +21,8°	riecht nach SO <sub>2</sub>

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL. Cl./Tm.

39/2/1

Oberhausen-Holten, den 27. Februar 1939

100858/1  
002147

Herrn Professor M a r t i n,

Betr.: Zugabe eines I.G. Inhibitors Typ "BS" zu synthetischen  
Ölen. Unser Bericht vom 16. Februar 1939.

Die in Ihrem Schreiben vom 14. Febr. 39. über den Inhibitor "BS 100" gestellten Fragen beantworten wir auf Grund unserer Versuche (Anlage 1) wie folgt: Es wurde der Kupfertest des Inhibitors bei 150° und 120° bestimmt, wenn man ihn

- 1) unverdünnt erhitzt
- 2) in einem neutralen Medium verdünnt
- 3) einem Mineralöl zuzügt.

Es zeigte sich, daß der Körper bei höheren Temperaturen unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Diese Aufspaltung beginnt bereits bei 120°C und ist bei 150° sowohl bei der reinen wie bei der stark verdünnten Substanz so erheblich, daß der Kupferstreifen mehr oder weniger zerstört wird.

D.H. nach der nach unserer Meinung kasserst strengen B.V. Methode (150°, 24 Stdn.) auf Grund deren wir die S-Nachbehandlung aufgeben mußten, ist B.S. 100 als völlig ungeeignet anzusprechen. Das sagt natürlich nichts über die motorische Brauchbarkeit dieses Inhibitors aus.

K. Klar

Ddr. Hagemann

Anlage

A 5 6000 XI.38

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 1

100859

Kupfertests mit Inhibitor " BS 100 "

002148

In einem geschlossenen Glasrohr wurden 30 cm<sup>3</sup> Öl etc. nach Zugabe eines Kupferstreifens 10 x 50 mm auf 150° bzw. 120° C erhitzt.

261c.

	1 Inhibitor für sich	2 Inhib.in neu- traler Lösung	3 Inhib. zu Mineralöl
Ausgangsmaterial	BS 100 un- verdünnt	Zusatz von 0,3% BS 100 zu Paraf- finnliquidum	Zusatz von 0,3 % BS 100 zu Valvo- line
1) 150° 24 Std. BV Rohr Aussehen des Cu- streifens	Streifen fällt aus- einander, da stark zer- fressen	grau-violetter Grund, darauf irisierende Fläche	stahlblau, darauf irisierende Ringe
Skalenteil (obis 6)	6	4	4,5
2) 120° 24 Std. BV Rohr Aussehen des Cu- streifens	tiefschwarz, blättert ab	goldgelbe Ober- fläche	gelbe Flecke
Skalenteil (obis 6)	6	2	2,5

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. HL - Cl./Pk.

40/12/5

19. Dezember 1940

20036

Herren Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dr. Goethel  
Dr. Schaub

2749

Betrifft: Alterungsfestigkeit von unbehandeltem synthetischem Öl.

Wir bestimmten die Alterungsfestigkeit der Öle in der Weise, dass 175 g mit 15 l Sauerstoff/h 6 Std. lang auf 140° bzw. 160° erhitzt wurden. Zur Untersuchung kamen Proben aus dem Betrieb HB sowie aus Synthesversuchen des Versuchslaboratoriums;  $V_{50} = 8$  bis 10<sup>2</sup> l. Das bisher ermittelte Zahlenmaterial ist auf den beigefügten Anlagen Nr. 1 (140°) und Nr. 2 (160°) zusammengestellt. Erst wenige Betriebsproben wurden untersucht; es erscheint also notwendig, das Zahlenbild durch regelmäßige, weitere Alterungsuntersuchungen zu ergänzen. Nach Versuch 2961 Anl. 1 scheint bei der kontinuierlichen Arbeitsweise eine Verminderung des Durchsatzes d.h. eine Verlängerung der Polymerisationsdauer die Alterungsneigung zu verbessern; dementsprechend sinken die Werte für Eindickung, HZ und in schwachem Umfang auch für die VZ mit der Synthesedauer. Ähnliches gilt für die Versuchsreihe 2964 Anl. 1. Hier bezieht sich die Verbesserung allerdings nur auf die Eindickung.

*Pauw* *Blaw*

Anlagen.



...tiengesellschaft  
...ausen-Holten

Anlage 1

002150

Alterung unbehalteter Rückstände mit 0,6 Bz. bei 140°C

1) Betriebsproben

Vers.Nr.	Oltyp	V <sub>50</sub>	Ein- dickg. %	NZ	VZ	Conradson %
2763	F 451 Juli 1939	8,-	117	16,5	40,6	-
3002	4.12.40 200 1 Probe	8,3	85	9,6	27,6	0,08/0,74
3009	4.12.40 2 1 Probe	7,4	120	15,3	45,4	0,07/0,53
"	agl. Wiederholung	7,4	108	10,5	35,5	0,07/0,30

2) Versuchsproben Labor

2918/2-4	Überlauf 1 Topf	8,3	77	9,6	28,3	-
" /6-7	"	8,3	72	8,2	30,-	-
" /9-12	"	8,-	82	8,3	27,4	-
" /14-16	"	8,2	78	8,2	23,9	-
2961	Überlauf 3 Röpfe:					
" /8-12	2 1/2 AlCl <sub>3</sub> 3 Std. 95°	7,9	111	10,9	28,1	-
" /2-6	2 1/2 AlCl <sub>3</sub> 6 "	8,-	94	10,4	28,9	-
" /20-24	3 1/2 " 6 "	8,-	86	8,8	27,9	-
" /14-18	2 1/2 " 9 "	10,-	40	8,7	26,8	-
2964/7,8	normal 3 Std. 95°	8,-	104	12,1	31,9	-
" /4-6	" 6 "	8,2	99	11,4	35,8	-
" /1-3	" 11 "	8,4	88	13,4	39,3	-

W.B.A. J. 21678 0/0752

Durchschrift

Aktiengesellschaft  
Ghansen-Holten

Anlage 2  
100863

002151

Alterung unbehandelter Hochspannungsisolatoren mit O<sub>2</sub> & SO<sub>2</sub> bei 160°C

1) Betriebsproben

Vers.Nr.	Ort	V <sub>50</sub>	Min- dickg.	IE	VE	Gerund- ung
2763	F 451 Juli 39	8,7	214	22,8	41,1	-
2889/90,92	F 1996 Mehr.40	10,7	70	10,5	32,1	-
"	agl. Wiederholung	10,6	68	10,5	32,2	-
3009	4.12.40 2 l Probe	7,4	137	15,4	44,1	0,07/1,2

2) Versuchsproben Labor

2896/4	7 Std. 95°	8,4	137	14,7	44,5	-
2969	11 Std. 95°	7,9	103	9,3	27,9	-
"	11 " 95°	"	166	12,6	34,9	-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. KL - Tr/Ma.

40/11/7

20. November 1940.

700865 B  
092152

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts

In der heutigen Besprechung über den Ausbau der  
KB wurde auch über die Dehydratisierung sowie den Produkten  
der Wassergasdruckkreislauf-Synthese enthaltenen Alkohole  
zu den entsprechenden Olefinen diskutiert. In Ergänzung zu  
den gemachten Ausführungen möchte ich mitteilen, daß bereits  
Versuche über die Dehydratisierung mit flüssiger Phosphor-  
säure in Rahmen der Vorbehandlung der Benzine für die Schmier-  
ölsynthese durchgeführt worden sind, und zwar wurde Phosphor-  
säure verwendet und über der Phosphorsäure das Benzin ab-  
destilliert. Die Indicattemperatur betrug  $200^{\circ}$ . Die Synthese  
wurde in üblicher Weise mit 5 % Aluminiumchlorid durchgeführt.  
Es wurde festgestellt, daß die OH-Zahl, die im Ausgangsbenzin  
30 betrug, durch die Phosphorsäurebehandlung auf 0 zurückge-  
gangen war. Die Kontaktbildung war normal, der Kestolefin-  
gehalt betrug 6 %, die Ausbeute an Ethylbenzol betrug 40,8%.  
Die Viskositätszahl der Öle betrug 2,01. Weitere Versuche  
sind angesetzt. Ebenso haben Versuche über  $P_2O_5$  aufgetragen  
auf Nistomerde, günstige Ergebnisse gehabt. Auffallend ist,  
daß die aus der Phosphorsäurebehandlung stammenden Öle, wie  
das beifolgende Muster zeigt, fast vollkommen sind.

Gleichzeitig überreiche ich noch Vorschlag für eine  
Vorbehandlung. Versuchsdaten sind ca. 90 000 Liter, d.h.,  
bei 8 000 Stunden ca. 6 t Benzin pro Stunde. Bei der Wassergas-  
druckkreislauf-Synthese ohne Benzinscheidung fallen 15 %  
der Primärprodukte als AL-Benzin, 71 % als Endbenzol an.  
Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß die  $C_{11}$ -Kohlenwasser-  
stoffe, bezogen auf die  $C_6$ -bis  $C_{11}$ -Kohlenwasserstoffe, nur  
ca. 3,7 Mol.% sind, d.h., bei  $100^{\circ}$  haben die  $C_7$ -KV. nur noch  
einen Dampfdruck von ca. 25 mm Hg. Nach den vorliegenden

- 2 -



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

100800

- 2 -

002153

Dampfdruckkurven ist unter diesen Verhältnissen  $C_{17}$  bereits verdampft. Bei dieser Regelung ist nicht einmal berücksichtigt, daß die  $C_{12}$ -bis  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffe gleichfalls noch eine gewisse Flash-Wirkung auf die  $C_{17}$ -Kohlenwasserstoffe ausüben. Der Vorschlag, in der beifolgenden Skizze näher erläutert, geht dahin; das AL-Domkorn aus dem Behälter 1 und das Kondensat-Cl aus dem Behälter 2 werden gemeinsam über den Vorwärmer 3 und den Hochdruckdampfheizkörper 4 in die Flash-Kammer 5 gegeben. Hier scheiden sich je nach den gewählten Temperaturen und Dampfdrücken die schwerer als  $C_{17}$  siedenden Kohlenwasserstoffe flüssig ab und werden durch den Kühler 6a und die Pumpe 5b fortgedrückt. Die dampfförmigen Produkte  $C_6$  bis  $C_{17}$  werden in der Reaktionskammer 6 mit Phosphorsäure bzw. Einkhlorid behandelt. Durch den Dampfinjektor 7 ist der Druck einstellbar. Die abgesaugten Dämpfe gehen in Wärmeaustausch durch den Wärmeaustauscher 3 mit dem ankommenden Produkt in den Kondensator 8. Nach Vorschlag von Herrn Dr. Hagemann kann G.F. ebenfalls in 8 kondensiert werden und das leichtere Material durch den Kondensator 9 und den Abscheider 10 über die Pumpe 11 zwecks Erhöhung der Flash-Wirkung in dem Kreislauf eingeführt werden. Der Dampfverbrauch dürfte für die Verarbeitung in der Größenordnung von ca. 1 - 1,5 t pro Stunde liegen. Der Dampfverbrauch im Injektor ist von mir noch nicht abgeschätzt worden; bei den verhältnismäßig schwachen Vakua, das verlangt wird, dürfte er aber nicht sehr groß sein. Sollte der Einbau des Dampfinjektors an dieser Stelle Schwierigkeiten machen, so besteht auch die Möglichkeit, ihn nach dem Kondensator 8 einzuschalten. Die abzusaugende Dampfmenge wird dann etwa an der Stelle 11 wesentlich kleiner und der Dampfverbrauch entsprechend geringer.

Dr. Heidem  
Schuff  
v. Inboth

*P. Baum*

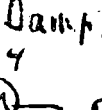
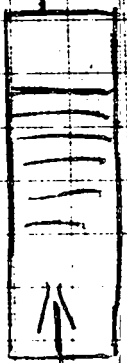
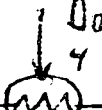
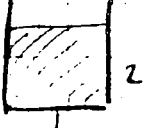
sh. 22154

Dampfrijel 700867

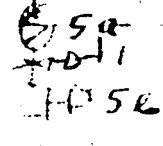
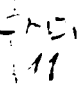
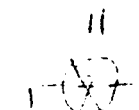
$\rho = 0.409 \text{ mm}$   
abstalt

A.K. B.

Kond. Öl



A.R.



27/4.10

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL - Tr/Ka.  
10/12/40

200864 <sup>K6</sup>  
Hagen  
27. Dezember 1940.

002155

Herrn Dr. H. A. S. H. A. R. D.

Bei der Besprechung mit Herrn Dr. Widmaier vom  
Forschungsinstitut für Kraftfahrwesen und Fahrzeugmotoren an  
der Technischen Hochschule Stuttgart wurde folgendes vereinbart:

Für die Versuche an Vergasermotoren mit Selbst-  
sündung sollen je 400 l Gesamtprodukte vom Siedebeginn bis  
300° a) der Niederdruck, b) der Mitteldrucksynthese zur  
Verfügung gestellt werden. Dieser Kraftstoff dürfte sich auf  
Grund bisher vorliegender Resultate gut bewähren und ist für  
ein normales Synthesewerk ohne Nachverarbeitung leicht in  
großer Ausbeute herstellbar. Es wird dabei lediglich die Frage  
zu prüfen sein, ob man wegen der Stockpunkteigenschaften  
bei 300° Siedepunkt verbleiben darf.

Herr Dr. Widmaier hat Versuche laufen, um den Ein-  
fluß von Brennstoffen auf Schmieröle zu klären. Diese Frage  
interessiert uns im Rahmen des Versuchsprogramms stark. Für  
diese Versuche möchte Herr Dr. Widmaier je 20 l Ger, 14er und  
20er Öl haben. Ich würde vorschlagen, diese Öle einmal be-  
handelt und einmal unbehandelt zur Verfügung zu stellen.  
Herr Dr. Widmaier war mit dieser Regelung einverstanden.

Weiterhin ergab die Diskussion der Arbeit Dr. Wida-  
maiers in der Automobiltechnischen Zeitung über die Beziehung  
zwischen Cetanzahl und Oktanzahl, daß es wünschenswert ist,  
nach Versuche mit Oktan, Nonan, Dekan, Undekan und Tridekan  
als Sumischkomponente zum Cetan bzw. Methylnaphthalin durch-  
zuführen. Herr Dr. Widmaier hat hier um Zurverfügungstellung  
von je 20 l der genannten Produkte.

Ich bitte höflich um Mitteilung, ob wir die 800 l  
Benzin, 60 l Schmieröl und 100 l gesättigte Kohlenwasserstoffe  
zur Verfügung stellen können.

je 20 l Ger, 14er, 20er Öl

17/IV  
Kilch  
1906 SVA  
1575 G 0733

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

002156

700868

*gut B*

Abt. KL - 22/111.

20. November 1940

40/11/8

*Beitrag ist nicht  
herausgegeben  
by*

Herrn Dr. Hagenmann

Nach Rücksprache mit Herrn Dr. Hagenmann soll auf Wunsch des Reichsluftfahrtministeriums die von der Ruhrchemie zu liefernden Flugbenzine nicht nur in der bisher vorgesehenen Weise aromatenhaltig geliefert werden, sondern auf Wunsch auch aromatenfrei. Es ist sehr wünschenswert, dass die aromatenfreien Benzine dem Versuch beherrschbar werden.

Herrn Dr. Hagenmann hatte den Wunsch, die dem zu liefernden Iso-Oktaenderivate so hochwertig wie möglich zu gestalten. Die einzigen Komponenten des Flugbenzins in der bisherigen Mischung waren strom des C<sub>9</sub>-Polymerisat und andererseits die verhältnismäßig große Menge katalytisches Spaltbenzin höherer Siedhöhe. Bei der vorliegenden Neubearbeitung wurden folgende Forderungen erfüllt:

- 1.) Die Aromatisierung HMK betrieblich aus. Sie wird auch nicht gebaut. Es werden lediglich alle primären Verarbeitungsprozesse sowohl als auch alle konstruktiven Durchbildungen der katalytischen Vorstufenanlage (K.V.A.) so gesteuert, dass jederzeit unter Ausschaltung der Aromatisierung weitergefahren werden kann. Nicht Vernicht ist notwendig, da die Anlage allen Schwankungen in der Beurteilung gewachsen sein muss, dass bei der stofflichen Entscheidung der Flugbenzine die Flugbenzinkomponenten sowie Iso-Oktaenderivate ausgesetzt sind. Die K.V.A. wird also in einer ersten Aufbaustufe nur für katalytische Spaltung errichtet werden. Gegenüber dem vollen Ausbau würde damit eine geschätzte Ersparnis von ca. 600 000 RM eintreten, die aufzuwenden waren für die Realisierung der I-Erweiterung, die beiden einigigen für den vollen

*Ddr. Martin  
Albert  
Schiff  
v. G. Hoff  
Tapp  
Kellner  
Schulz*

A/B 8000 10 40 0: 2173 0.073

Durchschrift

- auf katalytische Spaltung und Aromatisierung berechneten Anbau erforderlichen wesentlichen Elemente.
- 2.) Für die katalytische Spaltenlage muss für den vollen Jahresbetrieb ein geeignetes Einsatzprodukt geschaffen werden, denn durch die Forderung des Fortfalles der  $C_7$ -Polymere als Nebenprodukte für Flugzeugbenzin müssten entsprechend größere Mengen iso- $C_4$  und iso- $C_5$ -Kohlenwasserstoffe als Äquivalent geschaffen werden. Diese Forderung ist in vorliegendem Schema erfüllt worden durch Einsatz von schwerverflüchtigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen nach der Gmsynthese, die einen guten Knochstock für katalytische Aufarbeitung bilden. Der Rohöl-Anlage, wie in der früheren Planung 21.600 Jats erzielt, werden nur noch 11.100 Jats zugeleitet, und zwar Produkt aus der Paraffinanlage, also hochwertiges Einsatzmaterial für die Synthese von Schmierölen mit Polhöhen von 1,5 bis 1,6. In Übrigen wird der Bedarf der Öl-Anlage aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der  $C_6$  bis  $C_{10}$ -Fraktion der Kreislaufsynthese gedeckt. Bemerkenswert ist, dass von der Rohöl-Anlage außer den  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen, die in die Polymerisation gehen, noch etwa 1000 T leicht siedende Produkte über die Hochdruckflucht ins Autobenzin gegeben werden, so dass auch von dieser Seite alles getan ist, um extreme Polhöhen zu schaffen.
- 3.) Die  $C_7$ -Kohlenwasserstoffe müssen selbstverständlich getrennt von den  $C_8$ -Kohlenwasserstoffen polymerisiert werden, das würde bedeuten, dass eine gemeinsame Aufreinigung der primär in der Hochdruck- und in der Wassergas-Kreislauf-Synthese ferner in der Schmelze in der Rohöl-Anlage und in der katalytischen Spaltung anfallenden  $C_7$ ,  $C_8$ -Fraktionen in die  $C_7$ -Komponente einseitig und  $C_8$ -Komponente einseitig vorgenommen werden muss. Die Polymerisationen für die beiden Komponenten sind getrennt zu fahren. Als dritte Polymerisation ist getrennt zu fahren die  $C_9$ -Anlage. Alle drei

x) mit Ausnahme von wenigen 100 t

- 3 -

Polymerisationen behaupten etwa den gleichen Jahresumsatz von ca. je 12 000 t. Als Aufarbeitung würden wir vorschlagen, das  $C_7$ -Polymerisat in eine eigene Stabilisation zu geben, das  $C_7$ ,  $C_8$ -Polymerisat gemeinschaftlich in eine zweite Stabilisation zu geben. In den Stabilisationen werden die gesättigten  $C_7$ - bzw.  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Das  $C_7$ ,  $C_8$ -Polymerisat geht weiter durch eine Destillation und wird hier in ein Kopfprodukt, das direkt ins Autobenzin geht, in ein Seitenprodukt, das über die Hydrierung ins Fliegerbenzin geht, und in ein Bodenprodukt getrennt. Dieses Bodenprodukt geht gemeinsam mit dem Bodenprodukt von der  $C_7$ -Stabilisation in einem Nass-Turm. Der Boden von diesem Nass-Turm, bestehend aus über  $100^\circ$  siedendem thermallymerisiertes Produkt kann in die katalytische Spaltanlage wieder eingespeist werden, während das Kopfprodukt in das Autobenzin geht.

- 4.) Das Autobenzin muss besser sein. In vorliegendem Falle wird die Oktanzahl des Autobenzins um 67 gesenkt. Sie ist gegenüber der Oktanzahl Mill 7 um etwa 5 Punkte zurückgegangen. Außerdem ist natürlich das spez. Gewicht zurückgegangen und beträgt  $\rho$  Hier wirkt nun der fehlende Einfluss der Aromatisierung.

Zusammenfassend kann man also sagen:

- a) Die Aromaten sind wünschig aus ausgeschaltet
- b) Das mit Schreiben vom 13.11.40 überreichte Anlagen-Anfall und Hauptmaßnahmen zu Mill 7 bleibt (weil der völlig veränderten Anforderung bestehen bis auf die schon in den genannten Schreiben für wahrscheinlich erforderlich erwähnte erwünschte Notwendigkeit der Trennung der  $C_7$ - und  $C_8$ -Polymerisationen.
- c) Die Überindufähigkeit des iso-paraffinischen Fliegerbenzin-Grundstocks ist wesentlich verbessert worden. Die Menge dieses iso-paraffinischen Stocks ist dabei um 4 000 t vermindert worden.



- d) Die Dabbe-Anlage ist entlastet und hat damit eine grosse Reservemöglichkeit für ein zeitweises Versagen der katalytischen Anlagen.
- e) Es ist die Möglichkeit geschaffen worden, einen Teil der Ölprodukte als sehr hochwertiges Öl herzustellen.
- f) Die Autobenzinmenge ist um ca. 5 000 t vermehrt und die Qualität ist verschlechtert worden.
- g) Die Treibgasmenge ist um ca. 1 300 t erhöht.

Stellungnahme zum Fortfall der Aromatisierung.

Am günstigsten würde man nach unserer Auffassung fahren, wenn man ruhig nach dem am 13.11. überreichten Schema arbeiten würde und die Arbeitsweise vielleicht nur insofern ändern würde, als man die Aromatisierung schwächer belastet, und zwar um die für die Fliegerbenzinherstellung notwendige Teilmenge. Man kann dann die katalytische Spaltung unter Entlastung der Dabbe-Anlage etwas stärker fahren und entweder durch Herauslassen eines Teiles des G<sub>2</sub>-Polymerisates die 17 200 t Fliegerbenzin halten unter einer kleinen Verbesserung der Qualität oder man kann unter Aufrechterhaltung der Qualität die Fliegerbenzinmenge auf 18 400 t, d.h. auf der Menge halten, die in dem vorliegenden Schema einschliesslich Teilmol genannt ist. Es sich der Betrieb der Aromatisierung pro Std. gerechnet billiger stellt als der Betrieb der katalytischen Spaltung, die Endprodukte aber, wie oben angegeben, geldlich höher bewertet sind, falls man die Aromatisierungsbilanz, heißt man oben mit Aromatisierung ca. 18 000 t Fliegerbenzin und 30 000 t Autobenzin macht, während man ohne Aromatisierung 14 000 te, allerdings technisch hochwertiges aber nicht höher bezahltes Fliegerbenzin herstellt und dafür entsprechend ca. 4 - 5 000 t mehr Autobenzin macht, wobei aber die ganze Menge des Autobenzins qualitativ sehr viel mässiger wird. Rechnet man, dass die Betriebskosten in beiden Fällen praktisch gleich sind, so ergibt sich ein geldlicher Schaden bei der Anfertigung eines Aromatisierungs in Höhe von ca. 800 000 RM. Da wir oben die Höchstgrenze für den

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

002160

300072

- 5 -

Ansatz der Amortisierung auf 600 000 RM geschätzt haben, würde das bedeuten, dass dieser Ansatz sich bereits in 9 Monaten amortisiert haben würde. Sollte es allerdings möglich sein, für das wesentlich höherwertige Fliegertennis einen Mehrerlös von ca. 800 000 RM pro Jahr zu erzielen, über die bisher genannten 50 Pfg. hinaus, so wäre die Massnahme der Verbesserung des Fliegertennis durchaus so zu beantworten.

*H. H. H.*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL - Eg/Am.

40/11/6

002161  
18. November 1940.

Sig  
K

Herren Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dipl.-Ing. von Asboth  
Dr. Rottig

Betrifft: Laborversuche zur Prüfung der Schädigung von  
Aromatisierungskontakt durch Wasserdampfeinwirkung.

Im folgenden soll kurz über einige in März ds. Jrs.  
in Zusammenhang mit den halbertechnischen Versuchen in der  
LT-Anlage im Laboratorium durchgeführte Aromatisierungs-  
versuche berichtet werden, in denen im wesentlichen die in  
den LT-Versuchen festgestellten Schädigungen der Kontakt-  
aktivität durch Wasserdampfeinwirkungen (vgl. Bericht vom  
30. April 1940) im Laboratoriumsmaßstab nachgeprüft werden  
sollten.

Der Anlaß zu den Versuchen war zunächst eine  
Laborversuchsreihe, in der untersucht werden sollte, ob statt  
der Stickstoff- oder Rauchgasweicheblase vor- und nach  
der Luftbehandlung auch evtl. eine kurzzeitige Ausblaspung  
des Kontaktraumes mit überhitztem Wasserdampf möglich wäre,  
ähnlich wie sie bei der katalytischen Spaltung durchgeführt  
wird. Bei einer normalen Versuchsanordnung, wie wir sie im  
Laboratorium benutzen, wurde statt der sonst üblichen  $N_2$ -  
Ausblasungen auf Reaktionstemperatur vorgewärmer Wasserdampf  
mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 - 20 cm/sec.  
verwendet. Dabei zeigte sich, in mehreren Versuchsreihen  
reproduzierbar, ein sehr starkes Absinken der Kontaktaktivi-  
tät. Der Aromatengehalt des Flüssigproduktes fiel beispiels-  
weise von 57 Vol.% schon in der ersten Reaktion nach der  
Wasserdampfblase auf 26 Vol.% und in der zweiten Reak-  
tion sogar bis auf 18 Vol.% ab. Wurde anschließend wieder  
unter "normalen" Bedingungen, d.h., in der üblichen Weise  
mit  $N_2$ -Ausblase, weitergefahren, so erholte sich die Kon-  
taktaktivität im Laufe von 6 - 7 Reaktionen zunächst wieder  
bis zum alten Wert. Interessant ist der Vergleich der Aus-

- 2 -

Durchschrift



200874

002162

Anteilszahlen bei einem normalen Versuch und einem wasserdampfgeschädigten Versuch:

	Temp.	Vol.-% Kinetis	Vol.-% Aromaten	Gew.-% Flüssig- anteile	Crack- gas	H <sub>2</sub>	CH
Normale Bedingungen	400°	20	37	67	6	5	2
Mit Dampf geschädigt	400°	20	21	91,5	4	2	2,5

Man erkennt, daß die Kohlenstoffbildung trotz des erheblich geringeren Aromatengehaltes sogar noch etwas erhöht ist. Durch Temperatursteigerung konnte bei Beibehaltung der Wasserdampfeinwirkung der Aromatengehalt erhöht werden:

	Temp.	Vol.-% Kinetis	Vol.-% Aromaten	Gew.-% Flüssig- anteile	Crack- gas	H <sub>2</sub>	CH
Mit Dampf 1.-10. Reak.	500°	20	35	61	11	3	5
geschädigt 18.-30."	500°	20	24	83	11	3	3

Die Anteilszahlen wurden dabei aber noch schlechter, und zwar wurde hier nicht nur eine im Vergleich zu normalen Versuchen bezogen auf den gleichen Aromatengehalt wesentlich überhöhte CH-Bildung, sondern auch eine gesteigerte Crackgasbildung des durch Wasserdampfeinwirkung geschädigten Kontaktes beobachtet. Nach insgesamt 30 Reaktionen mit Wasserdampfeinwirkung bei einer Reaktionstemp. von 500° wurde der Versuch erneut unter normalen Bedingungen weitergeführt:

	Temp.	Vol.-% Kinetis	Vol.-% Aromaten	Gew.-% Flüssig- anteile	Crack- gas	H <sub>2</sub>	CH
Normale Bedingungen:	500°	20	40	87	7	4	2

Der Aromatengehalt stieg etwas an, die CH- und Crackgasbildung verringerte sich, die ursprüngliche Aktivität konnte jedoch auch nach vielen Reaktionen nicht wieder erreicht werden, der Kontakt hatte zwar noch einen geringeren...

Die in diesen Versuchen gemachten Beobachtungen trugen wesentlich zur Klärung der damals bei den LT-Versuchen auftretenden Schwierigkeiten bei. Wie auch schon in Bericht vom 30. 4. 40 dargelegt, konnte nämlich die schlechte Aktivität und die erhöhte CH- und Crackgasbildung bei dem im Reaktor der LT-Anlage eingefüllten Kontakt durch die Verwendung von feuchtem Wasserstoff zur Reduktion erklärt werden. In diesem Falle wird, wie in dem Bericht vom 30. 4. näher erläutert ist, die Reduktion des Kontaktes stark gehemmt und nur unvollkommen durchgeführt. Bei der anschließenden Reaktion geht dann die Reduktion weiter, es entstehen bei der Reaktion selber größere Mengen Wasser, die die Aktivität des schon schlecht reduzierten Kontaktes noch weiter herabsetzen.

In Laboratoriumversuchen sollte dieser Effekt reproduziert und gleichzeitig festgestellt werden, ob eine Trocknung des feuchten Wasserstoffs von 20° Dampf-sättigung (18 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>) auf 0°-Sättigung (5 g H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>), die technisch in verhältnismäßig einfacher Weise noch durch Tiefkühlung des Wasserstoffs durchgeführt werden könnte, genügt. Die Ergebnisse von 3 Versuchsreihen sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß die Versuche zwar nicht streng reproduzierbar sind, daß aber in jedem Falle ein deutliches Absinken der Kontaktaktivität bei Verwendung von feuchtem Wasserstoff eingetreten ist. Dabei zeigt sich, daß die erhaltenen Aromatengehalte bei dem Versuchen mit bei 0° dampfsättigtem Wasserstoff höher liegen als bei dem Versuchen mit bei 20° dampfsättigtem Wasserstoff, daß aber ein wesentlicher Unterschied nicht besteht. Ebenso ist bei derartig feuchtem Gas ein Unterschied bei der Anwendung verschiedener Strömungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs (10 cm/sec bzw. 30 cm/sec) nicht erkennbar. Die untere Grenze des Feuchtigkeitsgehaltes, bei der noch keine Schädigung der Kontaktaktivität eintritt, wurde in diesen Laborversuchen nicht festgestellt, da die Versuche aus Zeitmangel abgebrochen werden mußten. Sie ist aber auch für den praktischen Betrieb nicht mehr so interessant, da die Trock-

nung nach üblichen Verfahren wie mit Silicagel oder durch Glykolväsche leicht bis zu welchem Grad getrieben werden kann, daß Schädigungen der Kontaktaktivität nicht mehr eintreten. (Vgl. einen demnächst folgenden Bericht über die weiteren Versuche in der LT-Anlage.)

In der folgenden Tabelle sind die Crackgas- und CH-Werte der in Abb. 1 dargestellten Versuche zusammengefaßt. Die unterstrichenen Zahlen stammen aus den Versuchen mit trockenem Wasserstoff.

Versuchsreihe	Vol.-% Aromaten	Gew. % Crackgas	CH
I	35	4,2	2,8
	35	4,2	2,3
	<u>42</u>	<u>3,2</u>	<u>2,8</u>
	30	3,6	3,3
	<u>21</u>	<u>2,7</u>	<u>2,7</u>
	42	6,1	3,1
II	<u>46</u>	<u>7,5</u>	<u>2,0</u>
	30	4,6	3,6
	<u>40</u>	<u>2,8</u>	<u>2,2</u>
	29	4,2	3,6
III	<u>46</u>	<u>2,0</u>	<u>1,2</u>
	31	3,7	2,7

Die Crackgas- und CH-Werte unterscheiden sich kaum, wenn man die entsprechenden Aromatengehalte vernachlässigt. Berücksichtigt man aber, daß bei einem Versuch mit feuchtem Wasserstoff mit nur 30 % Aromatengehalt dieselbe Kohlenstoffbildung wie bei einem normalen Versuch mit 50 % Aromatengehalt auftritt, so erkennt man das völlig andere Verhalten des Kontaktes. Bedenkt man ferner, daß man bei so geschädigten Kontakten zur Erlangung eines höheren Aromatengehaltes, beispielsweise von 45 - 50 Vol.%, wie es für manche Zwecke erforderlich ist, die Temperatur steigern oder den Einsatz verringern müßte, also bei schlechteren Bedingungen fahren müßte, was ein Anwachsen der Crackgas- und CH-Verluste zur Folge hätte, so versteht man die schlechten



Resultate der ersten halotechnischen Versuche in der LT-Anlage, die gegenüber den normalen Laborversuchen ja wesentlich höhere Crackgas- und CH<sub>4</sub>-Werte ergeben hatten.

Bei den Versuchen in der LT-Anlage war damals bei Verwendung von trockenem Wasserstoff zur Reduktion statt des bei 20° dampfgesättigten Kreislaufwasserstoffs zunächst noch keine vollständige Besserung der Resultate erreicht worden. Weiterhin fiel während der Reaktion Wasser an. Die Reduktion war also immer noch nicht genügend weit durchgeführt. Zufriedenstellende Resultate wurden erst erzielt, als die nur 5 Min. dauernde H<sub>2</sub>-Behandlung mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec. auf ca. 15 Minuten ausgedehnt wurde. Auch diese Beobachtung sollte durch Laborversuche erhärtet werden. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit trockenem Wasserstoff bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10 cm/sec. und 30 cm/sec. und bei verschiedenen Reduktionsdauern durchgeführt. In Abb. 2 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist nicht immer sehr schön, doch lassen sich ohne weiteres folgende Ergebnisse ablesen, die in Einklang mit dem in der LT-Anlage erhaltenen Resultaten stehen:

- 1.) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm/sec. genügt sogar noch eine Reduktionszeit von 2 Min.,
- 2.) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec. sind zur Aufrechterhaltung der gleichen Kontaktaktivität schon mehr als 8 Min., vielleicht etwa 15 Min. erforderlich, bei 8 Min. oder nur 4 Min. Reduktionszeit tritt eine deutliche Verringerung der Aromatenbildung ein.

Dies ist zunächst nicht recht verständlich, da z.B. auch bei 4 Min. Kontaktzeit mit 10 cm/sec. die zur Reduktion des Kontaktes tatsächlich verbrauchte Wasserstoffmenge nicht einmal 10 % der durchgeschickten Menge ausmacht. (Aus dem Wasseranfallsmengen gerechnet). Eine Erklärung kann vielleicht so gegeben werden: Bei der Reduktion entsteht Verbrennungswasser, das den in die unteren Schichten des Kontaktes eintretenden Wasserstoff anfeuchtet. Der Feuchtigkeitsgehalt

des Wasserstoffs ist aber, wie wir schon oben gesehen haben, ausschlaggebend für den Grad der Reduktion des Kontaktes. Wird also der Wasserstoff mit großer Strömungsgeschwindigkeit durch den Kontakt geblasen, so ist sein Feuchtigkeitsgehalt kleiner als bei der Behandlung mit nur geringerer Strömungsgeschwindigkeit und daher die Zeitdauer der Reduktion des Gesamtkontaktes verschieden. Ob bei Anwendung noch höherer Strömungsgeschwindigkeiten als 30 cm/sec. oder gar selbst bei 30 cm/sec. noch geringere Zeiten als 2 Min. ausreichen würden, wurde in den Laborversuchen nicht mehr untersucht. Praktisch ist diese Frage auch ziemlich belanglos, da, vorausgesetzt, daß die Reduktion des gesamten Kontaktes in einer kürzeren Zeit als 2 Min. durchgeführt werden könnte, was sehr unwahrscheinlich ist, Unterschiede von 1 Min. in der Blaszeit keine Rolle spielen würden.

Im Anschluß an die obigen Versuche wurden noch einige weitere Laborversuche angeführt, um die Auswirkungen des zur Ausbläsung vor und nach der Luftregenerierung in der IX-Anlage benutzten feuchten Rauchgases kennenzulernen. Einmal wurde zu diesem Zweck statt des sonst verwendeten trockenen Stickstoffs bei 20° wasserdampfgesättigter Stickstoff angewendet. Eine Änderung der Resultate konnte in keiner Weise festgestellt werden, es sei denn, daß nach der H<sub>2</sub>-Blasung kurz vor der Reaktion feuchter Stickstoff über den Kontakt gegeben wurde, was sofort ein starkes Absinken der Kontaktaktivität verursachte. Ferner wurde zur Klarstellung einer evtl. durch den CO<sub>2</sub>-Gehalt des Rauchgases bewirkten Schädigung statt Stickstoff Kohlendioxid zur Zwischenbläsung benutzt. Auch in diesem Falle trat praktisch keine Änderung der Aromatenbildung ein. Wurde jedoch kurz vor der Reaktion mit CO<sub>2</sub> geblasen, so konnte ebenso wie bei den früheren Versuchen mit CO<sub>2</sub> als Trägergas bei der Reaktion ein sehr deutliches Nachlassen der Kontakt-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 7 -

7008.902167

aktivität beobachtet werden. Bei anschließenden normalen  
Bedingungen stieg die Aktivität auch nur langsam wieder an.

*Handwritten signature* Müller

A/S 8000 10 40 G. 21073 G 0752

Durchschrift



AKS 2

1. Bestimmung

Stützpunkte

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

1. Punkt 1000 m über Meeresspiegel (1000 m)

1000 m

8

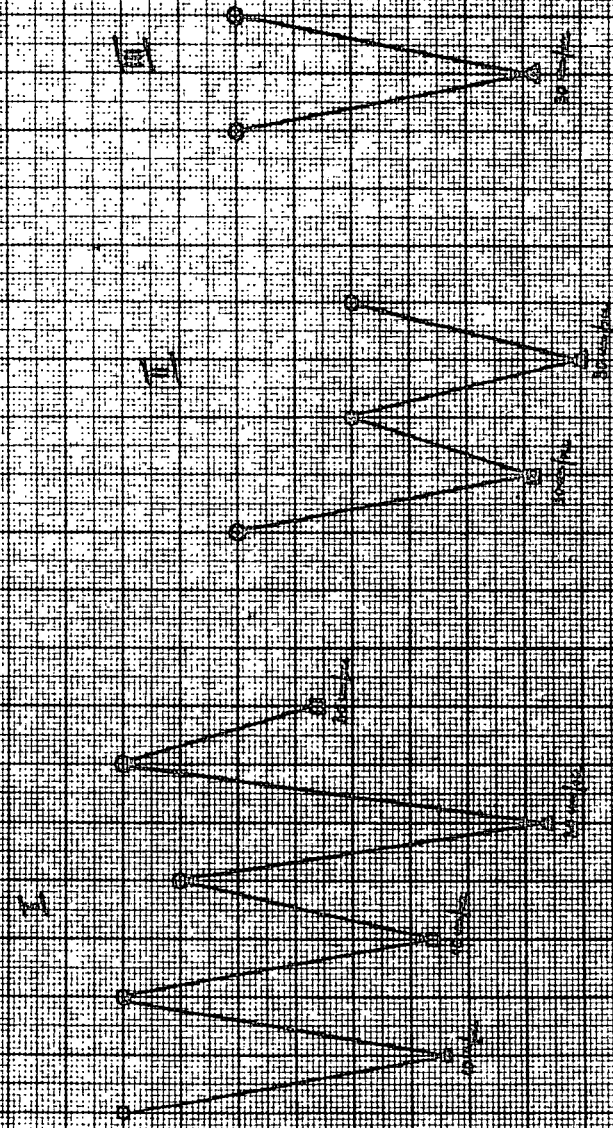
2169  
 210X202 M

APP 1

- Teacher Consistency
- No. of hours per class per consistency
- △ No. of hours per year per consistency

0.10  
 0.05  
 0.025

0.79 0.78 0.77 0.76 0.75 0.74



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. Hl- Cl./Fr.

40/11/5

13. November 1940

000882

K  
K B

002170

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagenann

Anfertigung von gebräuchtem Kontakttüble mittels Kalk.

In unserem Bericht vom 22.4.40 machten wir den Vorschlag, ausgebrachte Kontakttüben in folgender Weise aufzubereiten: Man wäscht sie mit Wasser, das etwas kohlensaure Kalk zugesetzt wurde, destilliert die abgetrennte flüssige Schicht von dem asphaltartigen Kontaktblei in Vakuum ab, reinigt, bzw. holt das schwarze Kontaktblei durch eine Nachbehandlung mit  $AlCl_3$  bei  $150^\circ$  auf und wäscht dann noch in der üblichen Weise mit Zinkoxyd und Sodalösung ab.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Martin (Scheitler vom 7.5.) wurde nachstehende Versuchsreihe durchgeführt, die die Frage behandelt, ob es möglich ist, durch Verkohlen des Kontakttübles mit  $CaCl_2$  und Zinkoxyd mit  $CaCl_2$  auf einfachere Weise unmittelbar, also ohne Destillation und Nachbehandlung, zu einem brauchbaren, Glanz-schwarz zu gelangen.

Die Versuche sind auf Anlage 1 und 2 zusammengefasst. Der Gedanke lag nahe, die Umsetzung der noch  $AlCl_3$  enthaltenden Kontakttüben lediglich mit Calciumverbindungen wie Carbonat oder Hydroxyd, ohne Aufschmelzung im Wasser, vorzunehmen, um so die Bildung von Kontaktblei zu verhindern. Die Durchführung scheiterte jedoch an der plastischen, dickflüssigen Beschaffenheit der umgewandelten Kontakttüben. Es musste ein Wasser vorgelegt werden. In Hinsicht auf beobachteten wir:

- 2 -



**Anlage 1. Versuche von Kalkverfälschungen.**

In 1 ltr. Wasser, versetzt mit Kalkverbindungen, wurden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen und genügend lange bei 95° erhitzt. Hierbei zeigte sich das Carbonat dem Hydroyd überlegen, da es sich viel besser von der öligen Schicht abtrennte und die Kalkverfälschung geringer geschah. Wir haben deswegen von den gesamten 7 Versuchsversuchen nur 1 mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durchgeführt. Die ölige, obere Schicht wurde mehrfach im Scheidetrichter abgetrennt und bei verschiedenen Temperaturen (100 bis 120°) mittels Kalkverbindungen entschlert. Auch hier erwies sich das Hydroyd als wenig geeignet, da bei dem Aufheizen ein heftiges Schäumen einsetzte, sodass nach 2 Std. die Temperatur nicht über 100° hinaus gesteigert werden konnte. (Vers. 1). Die störende Schaumbildung trat bei Verwendung von  $\text{CaO}$  nicht auf. Ingegen war in allen Fällen eine Abtrennung des Öls von den festen Bestandteilen, durch Filtration in ansehnlicher Zeit, nicht möglich. Ob das Hydroyd oder Gupf verwendet waren, ob die abgetrennte Ölschicht mit Schwefelsäure gewaschen und alsdann getrocknet wurde, ob man Wasser als Verdünnungsmittel setzte, immer dauerte die Filtration der aus 600 g Kontaktöl anfallenden kleinen Mengen Sogelang. Der Entschlerungsgrad der ersten vier Versuche war unzulänglich: Nach den Zahlen der Anl. 1 enthielten sie Alle noch über 1400 mg  $\text{Cl}_2/\text{kg}$ . -

**Anlage 2. Versuche von Sulfid mit  $\text{CaO}$ .**

Um den Entschlerungsgrad zu verbessern, wurde ebenfalls dem  $\text{CaO}$  noch Sulfid beigelegt und ausserdem die Temperatur auf 240° gesteigert. Trotzdem machte die Filtration wiederum eine erhebliche Schwierigkeit; offenbar sind diese durch die physikalischen Eigenschaften des ansehnlichen Öls begründet, denn bei der üblichen Entschlerung mittels Zinkoxyd + Sulfid (Vers. 7) traten sie ebenfalls auf.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 3 -

700384

002172

Was den Chlorgehalt betrifft, so bleibt auch nach dem  
Zusatz von Granozil der Entchlörungsseffekt unbefriedigend.

Der Chlorgehalt sinkt bei:

Nr. 5 = 2 %  $\text{CaO}$  + 10 % Granozil 4 Std.  $240^\circ$  auf 725 mg  $\text{Cl}_2/\text{kg}$

Nr. 6 = 5 % " + 10 % " " " "  $240^\circ$  = 1099 "

Die Chlorgehalte liegen also noch viel zu hoch. Aber auch  
nach der Behandlung dieses eigenartigen Öles mit  $\text{NaOH}$  +  
 $\text{KNO}_3$  verbleibt noch ein  $\text{Cl}_2$ -Gehalt von 220 mg/kg. Das ist  
fast das 10-fache normaler Öle.

Die Entchlörung des aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach  $\text{KNO}_3$ -Zusatz abdestillierten  
Öles mittels  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaO}$  + Granozil lässt sich  
nicht durchführen.

*M. Clow*

Anlagen.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 1

100885

002173

Forschung von Kontaktöl und Entchlörung des Öls

- a) Herstellung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalkeisen, werden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.
- b) Abtrennen des Öls: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.
- c) Entchlören des Öls mit Kalkeisen in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.
- d) Untersuchung des entchlörten Öls.

	1	2	3	4
<b>a) Herstellung</b>				
GE CO <sub>2</sub>	5 %	8 %	8 %	8 %
Ca(OH) <sub>2</sub> (Ktöl = 100)	3 %	-	-	-
Destillat	2,8 %	2,3 %	3,8 %	3,5 %
<b>b) Abtrennen des Öls:</b>				
reinigen	-	mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> waschen, mit CaCl <sub>2</sub> trocknen	mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> waschen, mit CaCl <sub>2</sub> trocknen	-
<b>c) Entchlören des Öls:</b>				
Anteil Öl im Ktöl	Emulsion	68 %	62 %	66 %
entchlört mit (Öl = 100)	5 % Ca(OH) <sub>2</sub>	5 % Ca(OH) <sub>2</sub>	5 % CaO	5 % CaO
erhitzen	in 2 Std. auf 101°, höher heizen, nicht mögl.	in 40 Min. auf 100°	in 1 Std. auf 100°	in 1 Std. aufheizen 3 Std. auf 100°
Schlumen	sehr stark	sehr wenig	nicht	nicht
Die Filtration war meistens nicht durchführbar, stets mehr schlammig, selbst nach Verdünnung mit Benzol.				
<b>d) Untersuchung des entchlörten Öls:</b>				
mg Cl <sub>2</sub> /kg	1422	1530	1579	1630



Versuchung von Kontaktöl und Entchlorkung des Öls.

- a) Zersetzung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalksalz, werden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.  
 b) Abtrennen des Öles: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.  
 c) Entchlorken des Öles mit Kalksalz in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.  
 d) Untersuchung des entchlorkten Öles.

	5	6	7
<u>a) Zersetzung</u>			
CaCO <sub>3</sub>	8 %	8 %	5 %
Ca(OH) <sub>2</sub> (Ktöl = 100)	-	-	3 %
Destillat	3,2 %	3,3 %	1,1 %
<u>b) Abtrennen des Öles</u>			
reinigen	mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> waschen, mit CaCl <sub>2</sub> trocknen	-	-
<u>c) Entchlorken des Öles</u>			
Anteil im Ktöl	65 %	66 %	-
entchlort mit (Öl = 100)	10 % Granoil + 2 % CaO	10 % Granoil + 5 % CaO	5 % Granoil + 3 % CaO
erhitzen	in 1 1/2 Std. auf- heizen, 4 Std. 240°	in 1 1/2 Std. auf- heizen, 8 Std. 240°	in 6 Std. aufheizen 3 Std. 180°
Schäumen	wenig	wenig	sehr stark
Die Filtration war ausserordentlich erschwert, auch bei Nr. 7 sehr behindert.			
<u>d) Untersuchung des entchlorkten Öles</u>			
mg Cl <sub>2</sub> /kg	725	1009	220

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
A/8 8000 18 - 27/12  
40/12/2

002175  
100887

B

19. November 1940.

Herrn Dr. P. P. P.

Herr Direktor Albert G. ...  
vom 13.12.1940 betreffend ...  
ich besuche, das ich Ihnen bei dem ...  
habe, das die ...  
nach Mitteilung von Herrn ...  
Spaltung auf Grund ...  
unvollständigen ...  
Klasse gegenüber ...  
verringerte Menge ...  
von ...  
wäre. Es besteht ...  
trotzen ...  
Verfahren ...  
entsprechend zu ...

Wegen der ...  
Mitteilung ...  
Sicherungen, die die ...  
In den ...  
gibt ...  
den ...



Herrn Dr. P. P. P.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. III - Zf/III.  
40/12/4

002176 B  
100888  
20. Dezember 1948

DR. FRIEDRICH HARTIG.

Schriftl. Verfahren zur Raffination von Treibgasen von Urben.

Urben beschreibt ein Verfahren zur Raffination von Treibgasen, die mit organischen Schwefelverbindungen verunreinigt sind, durch oxydierende Behandlung der Treibgase in verflüssigten Zustände über Rieselkontakt. Nach dem Verfahren sollen Rehtreibgase mit 4 mg Schwefel/100 g bei 15 atm und 40° und einer Geschwindigkeit von 2 t/h über 1 m<sup>2</sup> einer festen stützen aus Eisenoxyd bestehenden Rieselkontakt geleitet werden. Dabei sollen 900 l Luft zugegeben werden. Bei dieser Behandlung soll sich elementarer Schwefel bilden, der durch Destillation abgetrennt wird, während das Rückstand aus dieser Destillation ein verkaufsfertiges Treibgas mit unter 0,1 mg organischen Schwefel/100 g darstellt. D.h., der Schwefelgehalt würde bei diesem Treibgas vollkommen auf gewöhnlichen Größe liegen, wie in feingerinigten Fischer-Tropschgasen.

Es ist unverständlich, warum eine so hohe Reinheit notwendig ist. Wir haben bei Herdströmungsgas mit Schwefelgehalten bis ca. 1 %, d.h., bei Schwefelgehalten, die fast 4 Kohlenpotenzen höher liegen, gute Fahrsergebnisse gehabt. Dementsprechend Treibstoffe enthalten etwa 0,1 bis 0,01 % Schwefel. Selbst bei Flugkraftstoffen wird nur ein Schwefelgehalt unter 0,05 % verlangt. Ich halte daher die Ausführung der verflüssigten Rehtreibgase in dieser Hinsicht für falsch. Lediglich die Vorschriften des Dieselverfahrens verlangen einen hohen Reinheitsgrad, der aber, soweit ich weiß, s.St. aus verkehrstechnischen Gründen eingesetzt werden ist.

In Amerika sind Schwefelreinigungsmethoden bekannt, bei denen Benzine, die den Schwefel in Form von Kohlenwasserstoffen enthalten, durch Behandlung mit Luft über Rieselkontakt oxydiert werden. Hierbei wird der Schwefel allerdings nicht

- 2 -



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Hohen

400889

- 2 -

002177

frei, sondern die Mercaptane werden zu Disulfiden oxydiert. Diese Disulfide bilden keinen aktiven Schwefel und können daher in Benzol verbleiben. Die Verfahren wurden beispielsweise von der U.O.P. entwickelt. Ich halte es auch bei diesen Verfahren für möglich, daß bei der vorgeschlagenen Behandlung die vorhandenen Schwefelverbindungen polymerisiert werden und dann bei der Destillation in Destillationsrückstand verbleiben. Falls Versuche durchgeführt werden sollen bitte ich um entsprechende Nachricht.

pfr.Br.Hlk.

*Hein*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Abt. III - Cl. / VZ.

40/1115

15. November 1940

802178

V1  
K

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann

Aufarbeitung von verschlachten Kontaktscheiben mittels HCl.

In unserem Bericht vom 22.4.40 machten wir dem Vorschlag, ausgebrauchte Kontaktscheiben in folgender Weise aufzubereiten: Man versetzt sie mit Wasser, das etwas kohlensaure Kalk zugesetzt wurde, destilliert die abgetrennte flüssige Schicht von den asphaltartigen Restbestandteilen im Vakuum ab, reinigt, bzw. holt das schwarze Destillat durch eine Nachbehandlung mit  $AlCl_3$  bei  $180^\circ$  auf und wäscht dann noch in der üblichen Weise mit Zinkoxyd und Sodalösung ab.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Martin (Schreiben vom 7.5.) wurde nachstehende Versuchsreihe durchgeführt, die die Frage behandelt, ob es möglich ist, durch Verkochen des Kontaktöles mit  $CaCl_2$  und Behandeln mit  $Ca(OH)_2$  auf einfachere Weise unmittelbar, also ohne Destillation und Nachbehandlung, zu einem brauchbaren, Chlor-armen Öl zu gelangen.

Die Versuche sind auf Anlage 1 und 2 zusammengefasst. Der Gedanke lag nahe, die Zersetzung der noch  $AlCl_3$  enthaltenden Kontaktmassen lediglich mit Calciumverbindungen wie Carbonat oder Hydroxyd, ohne Aufschlammung im Wasser, vorzunehmen, um so die Bildung von Emulsionen zu vermeiden. Die Durchführung scheiterte jedoch an der plastischen, dickflüssigen Beschaffenheit der ausgebrauchten Kontaktmassen. Es musste als Wasser vorgelegt werden. In mehreren beobachteten wir:

- 2 -



Anlage 1. Versuche von Kalkverbindungen allein.

In 1 ltr. Wasser, versetzt mit Kalkverbindungen, wurden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen und genügend lang bei 95° erhitzt. Hierbei zeigte sich das Gerüst des Hydroyd überlegen, da es sich viel besser von der öligen Schicht abtrennte und die Emulsionsbildung geringer ausfiel. Wir haben deswegen von dem gesamten 7 Versuchsversuchen nur 1 mit  $\text{Ca(OH)}_2$  durchgeführt. Die ölige, obere Schicht wurde nunmehr in Scheidetrichter abgetrennt und bei verschiedenen Temperaturen (100 bis 120°) mittels Kalkverbindungen entchlort. Auch hier erwies sich das Hydroyd als wenig geeignet, da bei dem Aufkochen ein hartes Schäumen einsetzte, sodass auch nach 2 Std. die Temperatur nicht über 101° hinaus gesteigert werden konnte. (Vers. 1). Die störende Schaumbildung trat bei Verwendung von  $\text{CaO}$  nicht auf. Dagegen war in allen Fällen eine Abtrennung des Öls von den festen Bestandteilen, durch Filtration in ausreichender Zeit, nicht möglich. Ob das Hydroyd oder  $\text{CaO}$  verwendet waren, ob die abgetrennte Ölfraktion mit Schwefelsäure gewaschen und abgedampft wurde, ob man Essigsäure als Verdünnungsmittel setzte, immer dauerte die Filtration der aus 600 g Kontaktöl anfallenden kleinen Mengen ungenügend. Der Entchlorationseffekt der ersten vier Versuche war unzulänglich. Nach den Zahlen der Anal. 1 enthielten die Älle noch über 1400 mg  $\text{Cl}_2/\text{kg}$ .

Anlage 2. Versuche von Smacil mit  $\text{CaO}$ .

Um den Entchlorationseffekt zu verbessern, wurde ebenfalls dem  $\text{CaO}$  noch Smacil beigelegt und außerdem die Temperatur auf 240° gesteigert. Trotzdem machte die Filtration wiederum eine erhebliche Schwierigkeit, offenbar sind diese durch die physikalischen Eigenschaften des sehr reichen Öles begründet, denn bei der üblichen Entchlörung mittels Zinkoxyd + Smacil (Vers. 7) treten die ebenfalls auf



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

- 3 -

000502  
002180

Was den Chlorgehalt betrifft, so bleibt auch nach dem Zusatz von Granosil der Entchlorationseffekt unbefriedigend.

Der Chlorgehalt sinkt bei:

Nr. 5 = 2 % CaO + 10 % Granosil 4 Std. 240° auf 735 mg Cl<sub>2</sub>/kg

Nr. 6 = 5 % " + 10 % " 8 " 240° = 1089 "

Die Chlorgehalte liegen also noch viel zu hoch. Aber auch nach der Behandlung dieses eigenartigen Öles mit Tonasil + ZnO verbleibt noch ein Cl<sub>2</sub>-Gehalt von 220 mg/kg, das ist fast das 10-fache normaler Öle.

Eine Entchlörung des aus Kontaktöl nach Verätzung abstramten Öles mittels Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO oder CaO + Granosil lässt sich nicht durchführen.

*M. Clav*

Anlagen.

Anlage 1 332181

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Zersetzung von Kontaktöl und Entchlörung der Ölschicht

- a) Zersetzung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalksalzen, werden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.  
 b) Abtrennen des Öles: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.  
 c) Entchlören des Öles mit Kalksalzen in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.  
 d) Untersuchung des entchlörten Öles.

	1	2	3	4
<u>a) Zersetzung</u>				
Ca CO <sub>3</sub>	5 %	8 %	8 %	8 %
Ca(OH) <sub>2</sub>	3 %	-	-	-
(Ktöl = 100)				
Destillat	2,8 %	2,3 %	3,8 %	3,5 %
<u>b) Abtrennen des Öles:</u>				
reinigen	-	mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> washen, mit CaCl <sub>2</sub> trocknen	mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> washen, mit CaCl <sub>2</sub> trocknen	-
<u>c) Entchlören des Öles:</u>				
Anteil Öl in Ktöl Emulsion		68 %	62 %	66 %
entchlort mit	5 % Ca(OH) <sub>2</sub>	5 % CaO	6 % CaO	5 % CaO
(Öl = 100)				
erhitzen	in 2 Std. auf 101°, höher nicht mögl.	in 40 Min. auf 100°	in 1 Std. aufheizen, 3 Std. 180°	in 1 Std. aufheizen 3 Std. 180°
Schäumen	sehr stark	sehr wenig	nicht	nicht
Die Filtration war meistens nicht durchführbar, stets sehr schlecht, selbst nach Verdünnung mit Benzin.				
<u>D) Untersuchung des entchlörten Öles:</u>				
mg Cl <sub>2</sub> /kg	1422	1550	1579	1630

002182

Jhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 2

Zerlegung von Kontaktöl und Entchloration der Ölschicht.

- a) Zersetzung: In 1 Ltr. Wasser, versetzt mit Kalksalzen, werden allmählich 600 g Kontaktöl eingetragen. Man rührt 2 1/2 Std. bei 95°C.
- b) Abtrennen des Öles: Die obere, ölige Schicht wird im Scheidetrichter abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt.
- c) Entchloration des Öles mit Kalksalzen in der Hitze, dann filtrieren, soweit möglich.
- d) Untersuchung des entchlorten Öles.

	5	6	7
<u>a) Zersetzung</u>			
CaCO <sub>3</sub>	8 %	8 %	5 %
Ca(OH) <sub>2</sub> (Ktöl = 100)	-	-	3 %
Destillat	3,2 %	3,3 %	1,1 %
<u>b) Abtrennen des Öles</u>			
reinigen	mit verd. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> waschen, mit CaCl <sub>2</sub> trocknen	-	-
<u>c) Entchloration des Öles</u>			
Anteil im Ktöl	65 %	66 %	-
entchlort mit	10 % Granosil + 2 % CaO	10 % Granosil + 5 % CaO	5 % Tonsil + 5 % ZnO
(Öl = 100) erhitzen	in 1 1/2 Std. auf- heizen, 4 Std. 240°	in 1 1/2 Std. auf- heizen, 8 Std. 240°	in 6 Std. aufheizen 3 Std. 180°
Schäumen	wenig	wenig	sehr stark
Die Filtration war ausserordentlich erschwert, auch bei Nr. 7 sehr behindert.			
<u>d) Untersuchung des entchlorten Öles.</u>			
mg Cl <sub>2</sub> /kg	725	1089	220

A/5 5400 10 40 0 21673 G 002

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL - Cl./Pk.

40/11/4

26.11.40

000183

TZL

VK

K

Herrn Professor Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Hpl.-Ing. v. Asboth  
Dr. Schuff  
Dr. Velde  
Dr. Coethel

Über die Herstellung von Olen aus Friedkrucken der  
Benzin-Bruchwasse (1. Fortsetzung).

Die erste Zusammenfassung über unsere, in der obigen  
Richtung durchgeführten Versuche geben wir am 31. Oktober  
ds. Jrs. Aus diesem Bericht ist ersichtlich, dass sich für  
die Vorbehandlung des durch eine hohe OH Zahl gekennzeichneten  
Benzins folgende Mittel gut bewähren:

- a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann Natrium
- b) Siliciumtetrachlorid,  $\text{SiCl}_4$
- c) Mit  $\text{HgCl}_2$  aktiviertes Aluminium.

Unterlassen sind die Vorbehandlungs- und Synthese-Versuche  
in der am Schluss des ersten Berichtes skizzierten Rich-  
tung weiter fortgesetzt worden. Sie ergeben weitere inter-  
essante Möglichkeiten, die OH-Zahlen im Benzin zu senken  
und praktisch das gesamte olefinische Material in ein  
Schmieröl von vernünftiger Polhöhe umzusetzen. Das ent-  
sprechende Zahlenmaterial ist in den beigefügten Anlagen  
1 bis 5 enthalten.

1.) Olen 2. J. Füllung Niederdruck. Benzol-  
lauf 1 + 2. 4/5/10.40 (Anl. 1)

Das vorliegende Niederdruck-Benzin hat eine überaus  
tiefe OH-Zahl = 2,5, steht also einem normalen Gasbenzin  
so nahe, dass es einer intensivierten Vorbehandlung nicht  
bedarf. In der Tat liefert es auch nach Schütteln mit

- 2 -

00846  
002184

Chloroolefin unter reichlicher Kontaktwirkung eine hohe Olefinausbeute, die durch Abdampfen des Benzins über aktivierten Al oder über  $\text{NiCl}_2$  bis  $200^\circ$  nicht weiter gesteigert werden konnte. Die Folhöhe der 3 Vergleichsstufe liegt bei 1,75%

2.) Offen 10. 10. Milliar Mitteldruck. Versuchs-Kreislauf  
1 + 2. 2./3.10.40 (Anl. 2.)

Es handelt sich um eine spätere Produktion aus der gleichen Ofenfüllung, über die wir am 31.10.40 unter Punkt 2 und 6 berichteten. Untersucht wurden verschiedene übereinanderliegende Destillationsstufen, lediglich nach Schütteln mit  $\text{CaCl}_2$ . In Anl. 2 nehmen mit steigender Siedehöhe die Olefingehalte ab, die OH Zahlen dagegen zu:

<u>Fraktion</u>	<u>Olefin nach</u> <u>Distillat</u>	<u>OH-Zahlen</u>
bis $150^\circ$	63 %	15
150 - $220^\circ$	50 %	34
220 - $275^\circ$	33 %	36,3

Wie ersichtlich, erfahren diese OH Zahlen durch die Wirkung des  $\text{CaCl}_2$  nur eine geringfügige Senkung; bei der Synthese bildet sich daher kein Kontaktöl, und die Ausbeute an n-OH bleibt niedrig. Der Versuch, das Benzol durch Silberleitern als Gas über Kupferkatalysator bei  $200^\circ$  zu verestern, brachte keinen Erfolg.

3.) Offen 10. 10. Milliar Mitteldruck. Versuchs-Kreislauf  
1 + 2. 14./15.10.40 (Anl. 3.)

Ein unter gleichen Bedingungen wie 2.) hergestelltes, nur später gewonnenes Benzol gab nach Veresterung, noch einmal die guten Ergebnisse mit  $\text{NiCl}_2$ -aktiviertem Al bzw. mit

$\text{SiCl}_4$  zu bestätigen. Mit beiden Substanzen sinkt die OH Zahl auf Null. Die nachfolgende Synthese ergibt gute Glanznoten, liefert reichlich Kontaktöl und erfasst alle Glättung. Bemerkenswert ist, dass die Jodzahlen der Öle eine Senkung erfahren, wenn das Ausgangsmaterial anstelle von  $\text{SnCl}_2$  mit aktiviertem Al oder  $\text{SiCl}_4$  behandelt wurde:

	Bericht 31.10.		Bericht 31.10. dieser Periode	
	Anl. 4	Anl. 5	Anl. 4	Anl. 5
$\text{SnCl}_2$	62	57	60	
$\text{SiCl}_4$	50	22	34	
aktiv. Al	49	15	20	

4.) 300 l aus Ofen 9 und 10. St-Destill. Mittelfrakt und Niederfrakt (Anl. 4 und 5)

Eine umfangreiche, noch nicht abgeschlossene Reihe befasst sich mit der Verarbeitung eines Nischproduktes, das aus den Ofen 9 und 10 stammt. Als Ausgangsmaterial diente stets das bis  $200^\circ$  abdestillierte Resin. In es war in erster Linie wichtig erschien, grundsätzlich die verschiedensten Möglichkeiten einer wirksamen Resin-Verarbeitung abzugreifen, haben wir unter Berücksichtigung einer für den Betrieb geeigneten Methode zunächst die behandelten Resine einfach von dem betreffenden Resin bis  $200^\circ$  unter Normaldruck abdestilliert. Es bedeutet dies also, dass die niedrig siedenden Anteile des Resins verhältnismäßig zu geringen der Mischung der Resine beigemischt waren und dass die Mischungsenergie mit steigender Siedetemperatur zunahm. Anlage 4 bringt die wirksamen, Anlage 5 die unwirksamen bzw. unbefriedigenden Resultate.

Erfolgreiche Versuchsreihe (Anl. 4). Es bekehrten sich neuer dem mit Sublimat aktiviertem Aluminium nach



982186  
100898

Zinkchlorid  $ZnCl_2$   
Phosphorpentachlorid  $PCl_5$   
Säuretetrachlorid  $SnCl_4$

Bei allen diesen Substanzen bewirkt sich die einwirkende Reaktion durch eine starke Erwärmung des Reaktions. In der grossen Linie gesehen, laufen Ölansichte und Mischung in der Konzentration der Restolefine miteinander parallel.

Substanz	Ansichte n-Cl	Ölansichte im Reaktions
aktiv. Al	49,3 %	3 %
Zn $Cl_2$	49,4 %	6 %
$PCl_5$	42,8 %	7 %
$SnCl_4$	42,7 %	15 %

Günstig erscheint, dass bei aktiv. Al das getriebene Kontakt-Öl sich offenbar wiederholt verwenden lässt. (3024/3). Nach der Literatur zeigt Zinkchlorid besonders leicht zur Verschiebung der Doppelbindung. Bei dem gewöhnlichen Reaktions ist dieser Gefahr begegnet; dass das so hergestellte Öl hat eine unveränderte günstige Polhöhe von 1,02. - Bei  $PCl_5$  beobachtet der hohe Gesamtverlust von 0,90 %. Die Werte für  $RI = 1,75$  und  $VI = 3,55$  weisen auf die Bildung von Phosphorsäureverbindungen im Öl hin. Diese lassen sich jedoch durch eine erhöhte Gabe von Zinkoxyd & Zinnchlorid vermeiden. An wenigsten kommt für die betriebliche Verwendung wohl die Zinkverbindung in Frage; denn derselbe ist wie oben beschrieben, meistens destilliert sie bei dem niedrigen Siedepunkt des  $SnCl_4 = 114^\circ C$  leicht mit über.

Bestimmte Verhältnisse (Anl. 5). Hier sind zu nennen die aktivierten Metalle wie Fe, Cu, Zn, Al, Oxide des Fe, Cu, Fe, auch  $SnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnCl_2$ . In allen Fällen bildet sich kein Kontaktöl und bleibt die Konzentration der Ölfine hoch.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien

- 5 -

752187

700899

Zusammenfassung

Nach unserem ersten Bericht vom 11.10.49 führt die  
Verbehandlung des unter Druck hergestellten Benzins mit  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  zu einer wesent-  
lichen Steigerung der Glanzanteile unter gleichzeitiger  
Bildung von Korkteil. Nach der vorliegenden Arbeit sind  
fernerhin  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{SnCl}_2$  für die bessere Verbehand-  
lung des Benzins geeignet. Durch diese Verbehandlung werden  
auscheinend Benzinkontaminante von Alkoholen, die die  
Glykose stören, durch Alkoholbildung, Aufspaltung  
in Glycerin und Wasser u.ägl. entfernt. Es sind noch eine  
Reihe Verbehandlungen des Benzins durchgeführt worden,  
über deren Ergebnis wir nach Abschluss berichten werden.  
Auch lag es nahe, eine Aufspaltung der Alkohole durch Kup-  
fer zu bewerkstelligen, dass man die Produkte der Benzinkontaminant-  
abspaltung bei geeigneter Temperatur über Silicagel, Sauer-  
stoff oder Wasser leitet. Bei der Behandlung  
des ersten Kontaktes fiel ein Öl mit einer Viskosität von  
2,49 mm. Es war also Verlagerung der Hauptfraktion oder  
Isomerisierung zu vorerhitzten Ketten eingetreten. Das Kup-  
fer über Silicagel lässt sich durch  
auscheinend wenn nicht zur Erhöhung der Glanzanteile, so doch  
für die Verbesserung der Klappertauglichkeit von Benzins mit-  
tels Isomerisierung verwenden.

*Heinrich Klar*

*Klar*

A/S 5000 10 40 G. 2175 0 074

Durchsicht

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

490900  
002188

Chem. P. L. Willing Nachf., Hermann-Friedrich-Str. 1, 1.  
A/1.10.49

Vers.-Nr.	Vorbearbeitg.	Fraktion Analyse	Synthese AlCl <sub>3</sub> KCl Zusatz	Koublilag. Katalysat.	Ergebnis Ausbeute Analyse
2999/1	mit 5 % CuCl <sub>2</sub> 10 Std. schmelzen Selen	bis 200° 66 % Cl <sub>2</sub> OHZ=2,7	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95°	10,5 % KCl 1 % Katal.	31,1 % V <sub>25</sub> = 17,6 V <sub>75</sub> = 1,74 Sohn 30
2999/2	10 % HgCl <sub>2</sub> - aktiviert bis 200° destillieren	bis 200° 74 % Cl <sub>2</sub> OHZ=2,5	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95°	13,1 % KCl 4 % Katal.	40,5 % V <sub>25</sub> = 22,6 V <sub>75</sub> = 1,77 Sohn 12
2999/3	5 % HgCl <sub>2</sub> bis 200° ab- destillieren	bis 200° 67 % Cl <sub>2</sub> OHZ=2,5	5 % AlCl <sub>3</sub> 11 Std. 95°	7,4 % KCl 1 % Katal.	31,5 % V <sub>25</sub> = 19,7 V <sub>75</sub> = 1,73 Sohn 12

A/S 5000 10 40 0. 21673 0 052

Durchschrift



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Anlage 2 **100901**  
002189

**Stm 10. 10. 1950**

Vorm.Nr.	Vorbereitung	Proben Analyse n)	Stärke Alk. 200 KOH	Verhältnis KOH/KOH	Stärke KOH
2990/1	mit 5 % Glycerin 10 Stk. schick- lein	bis 150° 65 % Glycerin Gehalt v. 13 Gehalt v. 20	5 % Alk. 11 Stk. 10° ab. Gehalt geringer	0 KOH	150° 100° 100°
2990/2	"	150 - 200° 50 % Glycerin Gehalt v. 14 Gehalt v. 20	5 % Alk. 11 Stk. 10° ab. Gehalt geringer	0 KOH 20 % Katal.	150° 100° 100°
2990/3	"	200 - 275° 75 % Glycerin Gehalt v. 15 Gehalt v. 20	5 % Alk. 11 Stk. 10° ab. Gehalt geringer	0 KOH 175 Katal.	175° 100° 100°
2990/4	Carbonsäure über 200°	bis 150° 65 % Glycerin Gehalt v. 13	5 % Alk. 11 Stk. 10° ab. Gehalt geringer	0 KOH 20 % Katal.	150° 100° 100°

n) v. = vor der Vorbereitung  
n. = nach der Vorbereitung



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Arbeits-Nr.  
100902  
2790

Chem. 10. 16. Füllung Mittelteil. Versuchsaufstellung  
24./11.19.48.

Vers.-Nr.	Vorbereitung	Fraktion Analyse	Substanz Menge, KGM Menge	Verhältnis Mittelteil	Verhältnis Mittelteil Menge
3013/1	mit 5 % $\text{CaCl}_2$ 10 Std. schmelzen tein	bis 200° 65 % Gief. GHE = 17	5 % $\text{AlCl}_3$ 10 Std. 95°	0 KGM 40 % Mittelteil	37,6 % GHE = 17,7 GHE = 1,77 GHE = 0
3013/3	10 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ - Schmelze bis 200° ab- destillieren	bis 200° 65 % Gief. GHE = 0,-	2,5 % $\text{AlCl}_3$ KGM 2999/2 10 Std. 95°	0,1 KGM 1 % Mittelteil	40,0 % GHE = 10,4 GHE = 1,78 GHE = 0
3013/2	4 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ bis 200° ab- destillieren	bis 200° 60 % Gief. GHE = 0,-	5 % $\text{AlCl}_3$ 10 Std. 95°	15,0 % KGM 2 % Mittelteil	30,0 % GHE = 12,6 GHE = 1,78 GHE = 0



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

300993 02191

Verfügbare Produktionskapazität  
des 1. und 2. und 3. und 4. und 5. und 6. und 7. und 8. und 9. und 10. und 11. und 12. Monats

Stufe Produktion des 1. bis 12. Monats

Vers.-Nr.	Produktions- Stufe	Produktions- Menge	Produktions- Kosten	Produktions- Erlös	Produktions- Gewinn
3014/3	Stufe 1 Stufe 2 Stufe 3 Stufe 4	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t
3014/5	Stufe 5 Stufe 6 Stufe 7 Stufe 8	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t
3014/12	Stufe 12 Stufe 13 Stufe 14 Stufe 15	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t
3014/14	Stufe 16 Stufe 17 Stufe 18 Stufe 19	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t	10 t 10 t 10 t 10 t



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Aktien-Nr. 002192  
100904

Vorbereitung

200 g. Substanz 1 und 20 g. Substanz 2, 200 g. Substanz 3

Stoffe Funktion wie 200

Vorbereitung	Substanz	Stoffe	Stoffe	Stoffe	Stoffe
2014/5	Stoff 10 g. Substanz 1 aktiv. bis 200 g. Substanz 2	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	5 g. Substanz 1 20 Substanz 2	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2
2014/5	Stoff 10 g. Substanz 1 aktiv. bis 200 g. Substanz 2	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	-	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2
2014/11	mit 10 g. Substanz 1 (OH) <sub>2</sub> + 200 g. Substanz 2	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	-	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2
2014/4	mit 10 g. Substanz 1 bis 200 g. Substanz 2	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	-	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2
2014/1	Stoffe	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	-	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2
2014/16	Stoff 10 g. Substanz 1 bis 200 g. Substanz 2	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	-	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2
2014/15	Stoff 10 g. Substanz 1 bis 200 g. Substanz 2	65 g. Substanz 1 Substanz 2 = 24	-	0 Substanz 1 20 g. Substanz 2	24 g. Substanz 1 20 g. Substanz 2



Rohrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Arbeitsprotokoll  
11/19/55  
2.19.2

Vorbereitung	Re-Analyse	Synthese 100.000 mg	Reinigung Verfahren	Wasser %
3014/10 über 10 % Br(OH) <sub>2</sub> bis 200° abdest.	02 % Gluc. OH = 37	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 000.00	0 200 10 % Destill.	100 % V <sub>20</sub> = 100%
3014/1 mit 5 % OH <sub>2</sub> 0 000. 000- 100	02 % Gluc. OH = 15	5 % AlCl <sub>3</sub> 10 000.00	0 200 10 % Destill.	100 % V <sub>20</sub> = 100%
3014/7 Saugrohr 200° über 20 Minuten = 14	02 % Gluc. OH = 14	-	0 200 10 % Destill.	100 % V <sub>20</sub> = 100%
3014/13 über 5 % OH <sub>2</sub> trocknet 100.00 bis 200° dest.	02 % Gluc. OH = 15	-	0 200 10 % Destill.	100 % V <sub>20</sub> = 100%
3014/9 über 10 % OH <sub>2</sub> destilliert bis 200° destill.	02 % Gluc. OH = 12	-	0 200 10 % Destill.	100 % V <sub>20</sub> = 100%

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

40/11/3

N 500906 B  
2194

Herrn Dr. Wimmer.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. TB. Asb./Wad.

40/11/3

Oberhausen-Holten, den 11. Nov. 1940<sup>B</sup>

100907

002195

Notiz

Betr. Reise nach Frankreich vom 26.10. bis 31.10.1940  
Houdry-Prozess.

Ich hörte an mehreren Stellen, dass bei der Raffinerie de Berre, die der Gruppe St. Gobain gehört, eine Anlage an der Rhône-Mündung in Berre errichtet wird, die in Größe und allgemeiner Anordnung der Anlage in Neapel gleicht. Diese soll aufgrund der dort gewonnenen Erfahrungen noch etwas moderner ausgebaut werden sein. Die Montage ist soweit fortgeschritten, dass die Apparate und das zur Anwendung gekommene Material gut zu erkennen sind.

Durchschrift

A/S 50000 10. 40 11 21673 07123

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

700908

Oberhausen-Holtten, den 11. Oktober 1940

2196

Betr.: Besichtigungareise zu den Raffinerien an der unteren  
Seine.

In der Zeit vom 30.9. bis 6.10. wurden vier Raffinerien an  
der unteren Seine in folgender Reihenfolge besichtigt:

- 1.) Die Anlage Soc. des Pétroles Jupiter von der Royal Dutch  
(Shell) in Petit Couronne in der Nähe von Rouen.
- 2.) Die Anlage Standard Française des Pétroles von der Stan-  
dard Oil Comp. in Fort Jérome.
- 3.) Die Anlage Cie. Industrielle des Pétroles von der Vacuum  
Oil Comp., ebenfalls in Fort Jérome.
- 4.) Die Anlage Cie. Française de Raffinage, die mit 35 % staat-  
licher Beteiligung erbaut worden ist, in Confréville.

Der Zweck der Studienreise war, evtl. vorhandene katalytische  
Spaltanlagen zu studieren und vor allem festzustellen, ob Teile  
dieser Raffinerien für den beabsichtigten Ausbau der Ruhr-  
benzin Verwendung finden könnten.

Die Raffinerie Soc. des Pétroles Jupiter in Petit Couronne  
hat eine Jahreskapazität von 800 000 t Rohöl. Die Tanklager  
und die Rohrleitungen dieser Anlage waren fast vollständig  
zerstört, die Anlagenteile selbst, wie Destillations- und Crack-  
anlagen dagegen durchweg unbeschädigt.

Von der Werkeleitung war nur Herr Raout, der Leiter der Werk-  
stätten, anwesend, der uns fabrikationstechnisch nur ungenü-  
gende Auskünfte geben konnte.

Das Werk macht einen veralteten Eindruck und ist auch in Ge-  
samtanbau im Vergleich zu den später besichtigten Raffinerien  
unweckmäßig angelegt.

Anlagenteile, die evtl. für uns verwendungsfähig wären, sind  
eine Stabilisation für Straight-Run-Benzin, sowie eine Stabi-  
lisation für Crack-Benzin mit  $C_3$ - $C_4$ -Kolonnen und zugehörigen  
Kompressoren.



Die Anlage Standard Francaise des Pétroles in Port Jérôme

hat einen jährlichen Rohöl-Einsatz von 1.200.000 t. Tanklager und Rohrleitungen waren ebenfalls durch Sprengkommando der Engländer fast restlos zerstört. Dagegen waren auch hier die einzelnen Stationen der Anlage durchweg unbeschädigt.

Von der Werkeleitung war Herr Dubois, der Betriebsleiter der Crack-Anlagen, anwesend, der uns bereitwillig Auskunft gab. Die gesamte Raffinerie macht einen vorzüglichen Eindruck. Vor allem fällt die großzügige und übersichtliche Planung und Anordnung der Tanklager und der einzelnen Stationen besonders auf, die einen neuseitlicheren Eindruck als bei der Anlage in Petit Couronne machen.

Für uns verwendungsfähig sind vielleicht folgende Anlagenteile:

eine Ölwanne mit Abtreiber,  
eine Stabilisierung mit  $C_3$ - und  $C_4$ -Kolonnen,  
eine Re-Run-Destillation für Benzin,  
zwei Ammoniak-Kompressoren, einige Filterpressen und Zentrifugen in der Tri-Chlor-Äthylen-Anlage.

Die Anlage Cie. Industrielle des Pétroles von der Vacuum-Comp.

ebenfalls in Port Jérôme, setzt jährlich 350.000 t Rohöl ein. In dieser Anlage werden hauptsächlich Schmieröle erzeugt, während das anfallende Benzin nur Nebenprodukt ist.

Wie in den beiden anderen Werken, waren auch hier die Tanklager restlos zerstört, dagegen Crackanlagen und Destillationen fast unbeschädigt.

Von der Werkeleitung war keiner zu erreichen. Über die Crackanlage und die Destillationen konnte uns Ing. Bourgeois, der in der Crackanlage tätig war, einige Auskunft erteilen.

Im Gegensatz zu der Anlage der Standard Oil erschienen uns die Destillationen und die Crackanlage der Vacuum Oil veraltet. Eine Verwertung der in den Crackgasen enthaltenen Gase, die in den beiden erstgenannten Werken erfolgte, wurde auf der Vacuum-Oil nicht durchgeführt. Geplant war der Bau einer katalytischen Spaltanlage nach Houdry. Mit irgendwelchen Bemerkungen



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

300910

- 3 -

002198

beiten war aber noch nicht begonnen worden.

Für uns verwendungsfähig wäre evtl. eine Stabilisation für Krackbensin, eine Re-Run-Destillation für Öl, einige Ammoniak-Kompressoren in der Dewaxing-Anlage und verschiedene Weir-Pumpen.

Die Anlage Cie. Française de Raffinage in Confréville

hat einen jährlichen Rohöl-Einsatz von 1.500.000 t.

Wie in den anderen Anlagen, waren auch hier die Tanklager und die Rohrleitungen zerstört, wurden aber zum Teil schon wieder instand gesetzt. Die einzelnen Stationen der Anlage waren bis auf wenige Ausnahmen unbeschädigt.

Von der Werkeleitung waren anwesend die Direktoren Lachaux und Lepetit, die uns den Aufbau der Anlage zeigten.

Die Anlage ist großzügig aufgebaut, hat ähnlich wie die Anlage der Standard eine übersichtliche Planung, vor allen Dingen fallen die guten feuerschutztechnischen Maßnahmen auf.

Die Destillations-Einrichtungen für die Herstellung von C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Fraktionen aus den Krackgasen waren fertig montiert, aber noch nicht in Betrieb genommen worden. Von einer geplanten Polymerisationsanlage; einer Anlage zur Isomerisierung von C<sub>4</sub>-Fraktion, waren bisher nur Fundamentarbeiten durchgeführt worden.

Wie uns Herr Hauptmann Hanken von der vorgesetzten militärischen Behörde, den wir auf seinen Wunsch in Confréville bei Bolbé aufsuchten, mitteilte, soll das Werk in Confréville in der allerersten Zeit wieder voll in Betrieb genommen werden, um Rohöl-Vorräte, die in der Gegend von Cherbourg sichergestellt werden konnten, aufzuarbeiten. Daher kommt nach Ansicht des Hauptmann Hanken ein Ausbau von Teilen dieser Anlage für unsere Zwecke nicht in Frage. Dagegen ist die Ausschleuchtung der beiden Anlagen in Port Jérôme geplant, wobei zu bemerken ist, daß die in Wien geplante Raffinerie für den Ausbau einzelner Anlageteile bevorzugt behandelt werden soll.

I. Soc. des Pétroles Jupiter in Petit Couronne.

Die Anlage in Petit Couronne wurde nur kurz besichtigt, da nur wenige Teile dieser Anlage für unseren Zweck verwendbar erschienen und da die Anlage ziemlich veraltet ist. Der Aufbau der Anlage ist kurz folgender:

Das Rohöl wird in einer großen Destillationskolonne, die einen stündlichen Einsatz von etwa 100 t hat, destilliert. Diese Kolonne hat eine Höhe von ca. 30 m und einen Durchmesser von 4 - 5 m. Außerdem sind neben dieser Kolonne folgende Seitenkolonnen angeordnet: eine Kolonne mit 3 m  $\varnothing$  und 18 m Höhe, zwei Kolonnen mit 2 m  $\varnothing$  und 15 m Höhe und vier Kolonnen mit 1 m  $\varnothing$  und 12 m Höhe. Für die Vorwärmung der Produkte waren insgesamt 7 Öfen vorhanden mit je etwa 90 Vorwärmerohren von ca. 110  $\varnothing$  und 5 m Länge und 15 Rohren für Dampferhitzung.

Das Straight-Run-Bensin wird in einer Kolonne von ca. 18 m Höhe und ca. 800 mm Durchmesser stabilisiert. Die Stabilisierungsanlage enthält außerdem zwei Kompressoren mit einer Motorleistung von 100 PS. Die Kompressoren wurden von der Firma Ateliers et Chantiers Maritime du Sud-Ouest et de Basalen Royet Réunion gebaut, Baujahr 1932. Interessant ist die Anordnung der nicht explosionsicher geschützten Motoren getrennt von dem Kompressor im Freien. Nach der Pumpengröße zu urteilen, hat die Stabilisierkolonne eine Durchsatzmenge von 8 bis 10 m<sup>3</sup> stündlich.

Für die Destillation der Schmieröle sind eine größere und eine kleinere Anlage derselben Bauart vorhanden. Die größere Anlage besteht aus 7 teilweise hintereinander geschalteten Kammern von etwa 2 m  $\varnothing$  und 10 bis 12 m Höhe. Die Vacuum-Erzeugung erfolgt durch Expansionsmaschinen. Die einzelnen Kammern arbeiten bei zunehmendem Vacuum.

Die in der Rohöl-Destillation anfallenden Gasol- und Naphta-Fractionen werden in einer Crackanlage, die von der U.O.P.C. erbaut war, weiter verarbeitet. Die Cracking ist eine Dampf-Phasen-Spaltung, und zwar erfolgt das Cracken und Reformieren in zwei getrennten Öfen, von denen der erste bei 30 Atm. und

70912  
002200

450°, der zweite bei 30 Atm. und ca. 550° gefahren wird. Die Produkte von beiden Öfen gehen gemeinsam in eine Reaktionskammer, die etwa bei 15 Atm. und 430° Austritts-Temperatur arbeitet, dann in einen Skrubber mit Absaug für Rückstandsöl und anschließend in eine Fraktionierkolonne.

Das Spaltbenzin und die Spaltgase werden in einer Stabilisation mit C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kolonnen weiter verarbeitet. In dieser Anlage waren drei zweistufige Gasol-Kompressoren liegender Bauart mit nebeneinander angeordneten Zylindern der Stufe 1 und der Stufe 2 aufgestellt, die konstruktiv einen sehr guten Eindruck machten, von der Firma Ateliers et Chantiers Maritime du Sud-Ouest et de Bacalan Réunis erbaut waren und eine stündliche Ansaugleistung von ca. 800 m<sup>3</sup> besitzen. Die Destillationskolonnen sind alle etwa 20 m hoch, die Stabilisierkolonne hat etwa 1,5 m Ø, die C<sub>4</sub>-Kolonne etwa 1,2 m Ø und die C<sub>3</sub>-Kolonne etwa 0,7 m Ø. Zu bemerken ist noch, daß die Böden sämtlicher Kolonnen weder durch Mannlöcher noch durch Handlöcher zugänglich sind. Die Anlage enthält außerdem zwei stehende Butan-Behälter mit halbkugelförmigen Böden von ca. 300 m<sup>3</sup> Inhalt und etwa 3 atü Betriebsdruck. In der Nähe der Anlage stehen auf der anderen Straßenseite noch vier weitere C<sub>4</sub>-Behälter mit je ca. 300 m<sup>3</sup> Inhalt und 3 atü Betriebsdruck.

In der Raffinerie von Petit Couronne sind ferner noch folgende Verarbeitungsbetriebe vorhanden:  
mehrere Anlagen für die Bleichung von Schmierölen und eine kleine Edelenau-Anlage.

Lageskissen der für uns evtl. verwendbaren beiden Stabilisationen mit zugehörigen Kompressoren liegen in der Anlage bei. Durch einen hohen Drahtzaun von der übrigen Anlage getrennt ist eine Versuchsanlage für katalytische Spaltung im Bau. Über die näheren Einzelheiten dieser Versuchsanlage wird demnächst berichtet.



## II. Standard Francaise des Pétroles in Port Jérôme.

Diese Anlage wurde eingehender besichtigt. Sie hat etwa folgenden Aufbau:

Das Rohöl wird in zwei Destillationen derselben Größe verarbeitet. Jede dieser Destillationen hat einen atmosphärischen und einen Vacuum-Teil. Die Schaltung und Abmessungen der Destillationen sind aus Skizze 1) ersichtlich. Die Einsatzmenge beträgt bei Verwendung von kolumbiischem Öl  $90 \text{ m}^3/\text{h}$ , bei Verwendung von Iraköl  $140 \text{ m}^3/\text{h}$ . Das Straight-Run-Bensin wird je nach der Verwendung als Autobensin oder als Fliegertensin bis zu einem Endpunkt von  $195^\circ$  bzw.  $135^\circ$  geschnitten. Die drei Seitenkolonnen des atmosphärischen und des Vacuum-Teiles sind in die Hauptkolonne eingebaut. Die Vacuum-Erzeugung erfolgt in zwei großen und zwei kleinen Dampf-Injektoren, die einen absoluten Druck von 15 mm Quecksilber erzeugen. Die Einsatzpumpen sind mit 15 Atm. ausgelegt.

Die in der Rohöl-Destillation anfallenden Naphta- und Gasöl-Fractionen werden in von der Standard Development errichteten Flüssigphasen-Krackanlagen verarbeitet. Insgesamt sind drei Crackeinheiten vorhanden, von denen eine als Reforming-Anlage, eine als Crackanlage für Gasöl und eine als Rückstände-Crack-Anlage arbeitet. Nach Angabe von Herrn Dubois können die Anlagen aber auch wahlweise gefahren werden. Die Abmessungen und die Schaltung der Crackanlage sind aus Skizze 2) zu erkennen.

Als Einsatzpumpen dienen zwei Dampf-Duplex-Pumpen von Worthington, als Heizpumpen eine Dampfpumpe mit Schwungrad und eine elektrisch angetriebene Pumpe, beide von Worthington, die je eine Leistung von  $60 \text{ m}^3/\text{h}$  besitzen und meist zusammenarbeiten.

Die Anzahl der Crack-Rohre in der Konvektionszone beträgt 67 Rohre, in der Strahlungszone 48 Rohre. Die Rohrzahl in der Strahlungszone kann entsprechend der Bauweise des Ofens um etwa 40 % vergrößert werden. Die Rohre sind 9 - 10 m lang und haben einen inneren Durchmesser von 4" bei etwa  $1/2$ " Wandstärke. Die letzten Rohre haben einen inneren Durchmesser von  $4\frac{1}{2}$ ". Der für die

Rohre in der Strahlungszone verwendete Stahl enthält 18 % Chrom und 8 % Nickel und ist von einer französischen Firma geliefert worden. Die ersten Rohre in der Konvektionszone sind als Rippenrohre ausgebildet. Die Rohre in der Konvektionszone sind eingewalzt, während in der Strahlungszone Rohre mit aufgestauchten Bunden Verwendung finden, die durch einen geteilten Ring in den Umkehrkrümmern gehalten werden. Auf diese Art sind Wälstellen im Gebiete hoher Temperaturen vermieden worden. Es sind zwei Arten von Abdichtungen angewandt:

- 1.) Abdichtung durch Eisendichtung,
- 2.) Linien-Abdichtung durch den Umkehr-Krümmern auf dem Rohr selbst.

Genauere Einzelheiten sind aus der Skizze 3) ersichtlich.

Die Kreck-Bedingungen sind bei der Reforming-Anlage 70 atü und 520°, bei der Kreckung von Gasöl 70 atü und 490°, bei den Rückstandskracken 70 atü und 460°. Bei der Spaltung von Gasöl beträgt der Frischeinsatz in der Spaltenanlage ca. 40 m<sup>3</sup>/h, der Gesamteinsatz ca. 90 m<sup>3</sup>/h. Die dabei erzielten Ausbeuten sind 65 Gewichtsprozent Benzol mit einer Oktanzahl von 64 - 66, 24 % Rückstandsöl und 13 % Gas. Bei der Verarbeitung von Naphta-Fraktion aus Irak-Öl beträgt der Frischeinsatz ca. 54 m<sup>3</sup>/h und der Gesamteinsatz ca. 60 m<sup>3</sup>/h. Die Ausbeute an Benzol mit einer Oktanzahl von ca. 66 ist 85 - 86 Gewichtsprozent. Bei der Verarbeitung von Naphta-Fraktion aus kolumbischem Rohöl ist bei einem Frischeinsatz von 46 m<sup>3</sup>/h und einem Gesamteinsatz von 60 m<sup>3</sup>/h die Benzol-Ausbeute bei Herstellung eines Benzins von einer Oktanzahl von 76 ca. 80 - 82 Gew.%. Auf unsere Frage nach den Rücklaufverhältnissen machte Herr Debois auf folgende Kalkulation aufmerksam:

Die Standard muß zur Herstellung eines Heizöles mit niedriger Viskosität das Rückstandsöl mit Gasöl blenden. Dazu eignet sich aber das Recycle-Gasöl wesentlich besser als das Gasöl aus der Rohöl-Destillation, sodaß man bei der Kreckung lieber mit kleinerem Rücklauf-Verhältnis fährt, also dementsprechend größere Mengen Gasöl von der Rohöldestillation verarbeitet, und entsprechende Mengen Recycle-Öl aus Blenden verwendet. Infolge der höheren Benzinausbeute bei Verwendung von Gasöl als bei

Verwendung von Recycle-Öl kann auf diese Weise eine beträchtliche Mehrausbeute an Benzin erzielt werden.

Die Betriebszeit der Crackanlage ist nach Angabe von Herrn Dubois etwa 500 Betriebsstunden. Nach dieser Zeit hat sich in der Reaktionskammer eine etwa 3 - 4 cm dicke Kokserschicht abgesetzt. Sofort nach Abstellen der Anlage wird bei noch heißen Ofen drei Stunden lang Dampf durch die Crackrohre in die Anlage geblasen und anschließend werden die Rohre geöffnet und gestäubert. Das Reinigen der Kammer geschieht mit einem ähnlich dem Rotary-Verfahren ausgebildeten Bohrwerkzeug und erfordert nur etwa drei Stunden. Der gesamte Stillstand der Anlage soll nach Aussagen des Herrn Dubois nur etwa 18 Stunden betragen.

Das in der Anlage anfallende Crackgas geht unter einem Druck von 6 Atm. zu einer bei 4 Atm. arbeitenden Ölwäsche (ca. 5 - 10.000 m<sup>3</sup>/h). In diese Ölwäsche wird außerdem das bei der Rohöl-Destillation anfallende Gas, das in drei Kompressoren mit je ca. 300 m<sup>3</sup> Leistung vorher auf denselben Druck komprimiert worden ist, eingegeben. Die Abmessungen und Betriebsdaten der Ölwäsche und des zugehörigen Abtreibers sind aus Skizze 4) zu ersehen. Als Waschmittel wird eine Naphta-Fraktion bzw. eine Schwerbenzin-Fraktion von der Crackanlage verwendet, und zwar wird mit ca. 30 - 40 m<sup>3</sup> Waschmittel pro Stunde gewaschen. Die Abtreiberkolonne ist zweimal vorhanden.

Das in der Abtreiberkolonne anfallende Leichtbenzin und Gasöl wird gemeinsam mit dem in der Fraktionierkolonne der Spaltanlage anfallenden, bis 80° siedenden Leichtbenzin in einer Stabilisierkolonne stabilisiert. Die Stabilisierkolonne hat eine Gesamthöhe von ca. 20 m, einen Durchmesser von 1,8 m und enthält 30 - 35 Böden. Die Einsatzmenge beträgt 15 - 25 m<sup>3</sup> stündlich. Sie arbeitet bei einem Druck von 15 Atm. Für das bei der Stabilisation anfallende Gasöl sind eine C<sub>4</sub>- und eine C<sub>3</sub>-Trennkolonne vorhanden. Beide Kolonnen haben etwa 15 m Höhe und 950 mm Ø. Die Einsatzmengen betragen bei der C<sub>4</sub>-Kolonne ca. 10 m<sup>3</sup>/h C<sub>3</sub> + C<sub>4</sub>, bei der C<sub>3</sub>-Kolonne ca. 3 m<sup>3</sup>/h C<sub>3</sub>. Die C<sub>3</sub>-Kolonne hat eine Rückflussmenge von 5 - 10 m<sup>3</sup>/h. Sowohl die C<sub>3</sub>- als auch die C<sub>4</sub>-Kolonnen können gemäß Schaltung auch als Stabilisierkolonnen gefahren werden. Alle drei Kolonnen besitzen



Handlächer. Die bei der Anlage vorhandenen Pumpen sind Worthington-Pumpen. Die Anordnung und die genauen Angaben über die Leistung der Pumpen sind aus den Anlagen zu entnehmen. Bei der  $C_3$ - und  $C_4$ -Kolonne sind je zwei Druckbehälter für Butan und Propan mit einem Fassungsvermögen von 20 - 25 m<sup>3</sup> vorhanden. Die  $C_3$ -Behälter sind für ungefähr 90 Atm. ausgelegt. Sämtliche vier Behälter sind stehend angeordnet und sind gemietet.

Außerdem ist für die  $C_4$ -Lagerung ein Kugelflasch-Behälter mit ca. 300 - 500 m<sup>3</sup> Inhalt vorhanden, der aber nur einen Betriebsdruck von 2 - 3 Atm. hat und daher für unsere Zwecke wohl keine Verwendung finden kann.

Zur Benzol-Nachbehandlung dient eine Schwefelsäure-Refinierung und eine Sweetening-Anlage. Beide Anlagen arbeiten derart, daß in Rohr-Mischern Schwefelsäure bzw. Natrium-Fluorid-Lösung mit Benzol gemischt wird und die Mischung dann in Absetzstank von 20 - 30 m<sup>3</sup> Inhalt getrennt wird. Die Nachbehandlung mit Soda und Wasser geschieht in ähnlicher Weise.

Nach der Nachbehandlung kann das Benzol in einer Re-Ruß-Destillation nochmals geschnitten werden. Die Re-Ruß-Destillation hat eine Höhe von ca. 10 m mit 10 - 12 Böden und einen Durchmesser von 2 1/2 m. Die Einsatzmenge beträgt etwa 15 - 20 m<sup>3</sup> / h.

Wie uns Herr Dubois mitteilte, wird zur Herstellung von normalen Autobenzin Straight-Ruß-Benzin mit Krackbenzin gemischt, während zur Herstellung von Esso nur Krackbenzin verwendet wird.

In der Standard-Anlage werden außerdem kleinere Mengen Fliegerbenzin hergestellt. Zu diesem Zweck wird das in der Rohöl-Destillation mit 135° Siedepunkt geschnittene Straight-Ruß-Benzin aus kolumbischem Rohöl nochmals in einer Destillation auf einen Siedepunkt von 30° gebracht. Das so erhaltene Benzol wird nach dem Sweetening-Prozess nochmals destilliert und hat eine Motor-Oktan-Zahl von 68, die mit 0,8 Kleinsatz auf 85 - 87 heraufgeht. Der Olefingehalt dieses Fliegerbenzins beträgt nach Angabe von Herrn Dubois 10 - 30 %.

Zur Öl-Nachbehandlung sind auf der Standard-Refinerie folgende Anlagen vorhanden:

Eine Phenol-Anlage, eine Anlage zur Behandlung mit Bleich-  
erden, zu der eine Vacuum-Destillation mit einem Einsatz  
von 30 - 40 m<sup>3</sup>/h gehörte, und eine Tri-Chlor-Aethylen-De-  
waxing-Anlage. Diese Anlagen wurden nicht näher besichtigt, da sie  
für uns kein größeres Interesse haben. Bemerkenswert waren in  
der Tri-Chlor-Aethylen-Anlage zwei Ammoniak-Kompressoren mit  
Verdampfungs- und Verflüssigungsbehältern. Die Kompressoren  
waren von der Firma Ateliers et Chantiers Maritime du Sud-Ouest  
et de Basalan Réunis gebaut. (Baujahr Bordeaux 1935). Die Kom-  
pressoren haben zwei Stufen, einen Synchron-Motor mit 300 Volt,  
144 Amp. und 250 U/Min. Zwischen Synchron-Motor und Kompressor  
ist eine Übersetzung. Die stündliche Leistung jedes Kompressors  
wird auf etwa 30.000 WE geschätzt. Ferner befinden sich in der  
Tri-Chlor-Aethylenanlage zwei Sweetlandpressen, die etwas klein-  
er als die Dehne-Pressen auf der Filterbühne in unserer  
Schmierölanlage sind, 1 kleine Kammerpresse und etwa 20 Lokal-  
Zentrifugen mit ca. 500 mm Trommeldurchmesser.

Die Standard-Raffinerie hat eine Kraftzentrale, bestehend aus  
fünf Kesseln mit je 20 t ständlicher Dampferzeugung, von denen  
vier für den Betrieb erforderlich sind. Es wird Dampf von 12  
Atm. Spannung erzeugt, der in Turbinen auf 8 Atm. reduziert  
wird. Der 8 Atm.-Dampf wird für Pumpen, Vorwärmer und Wärmeha-  
aufkoher in den Anlagen verwendet. 2 Atm.-Dampf dient zur  
Heizung der Tanks.

Die für uns evtl. verwendbaren Anlagenteile: Ölwäsche mit Ab-  
treiber, Stabilisierkolonnen, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Kolonne, Re-Ein-Destilla-  
tion für Bensin, Ammoniak-Kompressoren, Filterpressen, Zentri-  
fugen usw. in der Tri-Chlor-Aethylen-Anlage, sind in be-  
gefügten Lagekissen und Zeichnungen erläutert.



Cie. Industrielle des Pétroles von der Vacuum Oil Comp. in  
Fort Jérome.

Die Anlage hat etwa folgenden Aufbau:

Das Rohöl wird in zwei Rohöl-Destillationen der gleichen Art destilliert. Jede dieser Destillationen hat einen atmosphärischen und einen Vacuum-Teil. Im Vacuum-Teil wird ein Nachlauf von 50 mm Hg mit 2 zweistufigen Dampf-Einheiten gehalten. Der Nachlauf in jede der beiden Anlagen beträgt nur 20 m<sup>3</sup>/h, bei einem Nachlaufverhältnis von 1:4. Die Schaltungen und die Abmessungen der Kolonnen sind aus Skizze 5 zu ersehen.

In Zusammenhang dieser Anlagen sind V.R.I.R.-Pumpen vorgesehen, die als Dampf-Synplex-Pumpen gebaut sind und einen verstellbaren Hindruck machen. Der Hauptunterschied im Vergleich zu Pumpen anderer Bauart besteht darin, dass die Ventilpaare in Schraubventile von ca. 35 mm  $\phi$  unterteilt sind. Nach Aussagen von Herrn Bourgeois soll sich diese Bauart sehr gut bewährt haben. Zu bemerken ist noch, dass die Kolonnen für einen wesentlich höheren Durchsatz geeignet sind. Der Apparat in dieser Anlage ist in dem Ofen, die von derselben Bauart wie der Ofen unserer Wilke-Fraktionierung sind. Die Umrührer sind ebenfalls derselben Bauart wie in unserer Wilke-Anlage. Der Rohölstrom beträgt nur 20. In der Anlage zum Nachlauf liegt Lagerbehälter mit Pumpenanlagen der V.R.I.R.-Pumpen dieser Rohöl-Destillationen bei.

Die in der Rohöldestillation anfallenden Petroleum- und Gashol-Fractionen werden in einer von der Anlage gebundenen Kesselanlage weiter verarbeitet. Die Kesselanlage macht einen verstellbaren Hindruck und arbeitet nach, wie Herr Bourgeois mitteilt, nach dem Friedenthaler-Prinzip. Die Schaltung und Abmessungen, sowie die Leistungen und Einbauten sind aus der Skizze 6 zu ersehen.

Die Anbauten wurden mit 35 - 60% Wasser, 10 - 15% Gas und 15% Gas angetrieben. Der Reaktor war von Herrn Bourgeois als Reaktor sowie Strubber haben ähnliche Ausmaße wie die unserer T.V.F.-Anlage. Der Förderung der beiden Reaktoren, die schweren Gasöl und leichtes Gasöl, dienen zwei Reaktoren, die bei 350° bzw. 250° arbeiten, eine Pumpenanlage...



200 m<sup>3</sup>/h haben und von der Firma Worthington gebaut waren. Bemerkenswert bei dieser Bauart ist, dass zur Überwindung der hohen Punkte die Pumpen mit Schwungrad ausgerüstet sind, wobei eine dieser Pumpen bei sehr geringer Drehzahl arbeitet. Die Frischeinsaugpumpe für den Reforrier-Ofen war von der Soc. Alsocienne gebaut und war als Hochdruckpumpe ausgelegt, da sie gleichzeitig als Saug-Pumpe benutzt wurde. Die Pumpe für den Frischeinsatz von Gasöl war eine Barton-Dampf-Duplex-Pumpe.

Das in der Spaltenanlage anfallende Krackbenzin geht in eine Stabilisierkolonne, die einen Durchmesser von 975 mm, eine Höhe von ca. 20 m hat und bei 10 atm Betriebsdruck arbeitet. Die Durchsatzmenge beträgt ca. 10 m<sup>3</sup>/h. Als Einströmpumpe ist eine Barton-Dampf-Duplex-Pumpe, als Rückflusspumpe ebenfalls eine Barton-Dampf-Duplex-Pumpe von der Firma Soc. Alsocienne mit einer Leistung von etwa 10 m<sup>3</sup>/h vorhanden. Die Kolonne hat keinerlei Durchlässigkeit zu den Böden. Lagerklasse dieser Kolonne liegt bei.

In unmittelbarer Nähe der Fraktionierkolonne der Krackanlage ist eine Ra-Rau-Destillation für das Benzol nach der Standardbehandlung aufgestellt; diese Destillation besteht aus einem atmosphärischen Teil von etwa 2 m  $\phi$  und ca. 12 Böden und einem Vakuum-Teil, der bei 50 mm Hg arbeitet, mit einer Durchmesser von 2,5 m und etwa 15 Böden. Die für die Verdampfung dienenden Schlangen sind in einem der Kracköfen mit eingebaut. Beide Kolonnen haben einen in die Kolonnen eingebauten Re-Boiler, der mit 6 atm. Dampf gespeist wird. Die Durchsatzmenge für die Ra-Rau-Destillation beträgt etwa 8 - 10 m<sup>3</sup>/h.

Zur Aufarbeitung des in der Ra-Rau-Destillation enthaltenen Schweröles sind in der Vakuum-Oil-Raffinerie folgende Anlagen teilweise vorhanden:

- 1.) eine Phenol-Propen-Anlage,
  - 2.) eine Anlage zur Behandlung mit Mischbenzol,
  - 3.) eine Benzol-Anlage, die mit Benzol-Fraktion von ca. 140° arbeitet und
  - 4.) eine Ra-Rau-Destillation für den letzten Schritt der Aufarbeitung.
- Die Nachbehandlungsanlagen werden nicht näher beschrieben.



Bemerkenswert sind in der Pumping-Anlage zwei Ansaugkompressoren liegender Bauart mit nebeneinanderliegenden Stufen, Stufe 1 und 2, die von der Firma Als-Thom, Valence de Rhodan in Lizenz von Sulzer gebaut waren. Jeder der Kompressoren hat eine geschätzte Kälteleistung von ca. 25 000 - 30 000 kWh.

Die zuletzt genannte Ho-Vak-Destillation für Öl war von Puotter-Wheeler gebaut worden und besteht aus einem Absaugabscheider und einem Vakuum-Teil. Der Vakuum-Teil arbeitet bei 30 mm Hg. Das Vakuum wird mit 2 zweistufigen Dampf-Injektoren erzeugt. Abmessungen und Schaltung dieser Destillation sind aus Anlage 7 zu erkennen. Die Hinströmung beträgt etwa  $11 \text{ m}^3/\text{h}$ . Über die Durchstrommenge dieser Anlage gilt das bei den Reaktionsbedingungen festgelegt. Die Daten der zur Destillation gehörenden Pumpen (Bauart V.R.I.R.) gehen aus den dem Bericht beigefügten Anlagen hervor.

Die Anlage Vakuum-Öl hat zur Krafterzeugung drei Turbinen mit je 500 kWh, die mit 50 atm Dampf, der auf 0,2 atm entspannt wird, gespeist werden. Außerdem ist eine Dampf-Hotwater-Station von 30 atm auf 2 atm zur Speisung der Turbinen, Vierzehnstufen- und Vorwärmer vorhanden.



Die Prozesse in Raffinerie in Saarlouis.

Die Raffinerie in Saarlouis verarbeitet das Rohöl aus Rumänien, Gasöl, Heizöl und Tefelparaffin, Schmieröl welches nicht hergestellt.

Das Rohöl wird zunächst in eine Verdampfung eingeleitet. Die Verdampfung hat einen Durchmesser von ca. 1,5 m und einer Höhe von 15 m. Bei einem Einsatz von 4.500 t pro Tag wird etwa 500 t Leichtbenzin abgezogen. Der Zweck dieser Verdampfung ist die Befreiung des Rohöls von Wasser.

Der in der Verdampfung anfallende Rückstand kann entweder in der Destillation I oder in der Destillation II weiterverarbeitet werden. Die Destillation I besteht aus zwei hintereinander geschalteten Kolonnen, von denen die erste einen Durchmesser von ca. 3 m und eine Höhe von 25 m, die zweite ebenfalls einen Durchmesser von 3 m und eine Höhe von 15 m hat. In der ersten Kolonne wird am Boden Rückstandsöl, am Kopf in die Kolonne eingebauten Seitenströmern Petroleum- und Gasfraktionen abgezogen. In der zweiten Kolonne fällt am Boden eine Gasfraktion von 170 - 200° und am Kopf eine Leichtbenzinfraction mit 170° Siedepunkt an. Der Einsatz in die Destillation I beträgt 2.000 t pro Tag.

Die Destillation II besteht aus zwei gleichen Anlagen mit je einer Kolonne von 3,5 m Durchmesser und 27 - 30 m Höhe. Der Einsatz in jede dieser Anlagen ist 1.500 t pro Tag. Es werden folgende Fraktionen abgezogen: Benzin, Petroleum, das zur Lampenpetroleum weiterverarbeitet, das Teil in der Destillation I eingesetzt wird, Gasöl mit 360° Siedepunkt, Tefelparaffin, das einer Siedung von 250° hat und welches bis 360° übergehen und Rückstand. Das Gasöl wird als Rohölteil verkauft, das kleine Teil gewaschen. Das Benzin wird, wie später noch angegeben, zur Paraffinherstellung zur Aufarbeitung des in der Rohöldestillation anfallenden Rückstandes bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder kann das Benzin in einer Vakuum-Destillation nochmals weiterverarbeitet werden, wobei Destillate, die zur Erzeugung eingesetzt werden, und Rückstand mit einer Dichte über 1, das gewaschen wird.



stunden der Crackanlage als Heizöl verkauft wird, anfallen. Für die Aufarbeitung besteht außerdem eine gemeinsame Reaktionsanlage, die als eine Kombination von Viertesit-Receiver und Crackanlage aufgefaßt werden kann. Die Anlage, die von der Lummus-Comp., New-York, gebaut worden war, ist in der Skizze 8 mit Abmessungen, Fließschema und Betriebsdaten dargestellt. Es werden aus dem Rückstand ca. 5 % Gas, 20 % Benzol mit einem Endpunkt von 200°, 40 % Gasöl und 35 % Rückstandsöl erzeugt. Der Einsatz beträgt je nach dem Ausgangsprodukt 1.000 - 2.000 t/Tag.

Gasöl und Petroleum-Fractionen werden in drei von der Kollogg erbauten Crackeinheiten verarbeitet. Zwei Einheiten dienen zur Gasölspaltung und sind mit liegenden Reaktionskammern ausgestattet; eine Einheit dient zur Reformierung der Petroleum-Fraktion und arbeitet ohne Reaktionskammer. Das Fließschema, die Abmessungen und die Betriebsdaten sind aus Skizze 9 zu ersehen. Der Einsatz in die Crackanlage beträgt 400 - 500 t pro Tag, der Einsatz in die Reforming-Anlage 250 t pro Tag. Als Ausbeutesahlen bei der Crackung von Gasöl wurden angegeben ca. 50 % Benzol, bis 200°, ca. 40 % leichtes Heizöl, ca. 10 % Gas.

Das Material für die Crackrohre in der Strahlungszone ist Chrom-Molybdän-Stahl, zum Teil französischer, zum Teil amerikanischer Herkunft.

Die Laufzeit der Anlage soll 3 Wochen bis 3 Monate bei der Crackung von Gasöl, etwa 4 Wochen bei der Reformierung betragen. Die in der Crackanlage benötigte Heizölpumpe ist eine W.E.I.R.-Zentrifugalpumpe mit 11 Stufen, die 7 Jahre ohne Störung in Betrieb gewesen sein soll und eine Leistung von ca. 90 m<sup>3</sup>/h bei einem Maximaldruck von 100 atü hat. Als Antrieb dient eine mit 35 atü Dampf gespeiste Dampfmaschine.

Jede Crackanlage besitzt eine Stabilisierkolonne, von etwa 1 - 2 m Ø und 17 m Höhe.

Zur Nachbehandlung des Benzins ist eine Schwefelwasserstoffabzugsanlage und eine Re-Nun-Destillation vorhanden.

Die Aufarbeitung des in der Rohöldestillation II anfallenden

Destillatparaffins geschieht in einer Paraffinanlage, die eine jährliche Maximalerzeugung von 5 000 t Tafelparaffin hat. Die Anlage arbeitet in der üblichen Weise. Zunächst sind Schwitzkammern vorhanden. Das dort anfallende Schwitzöl wird in der vorher betriebenen Reduktionsanlage aufgearbeitet. Der Göttsch wird mit Bleicherde behandelt und anschließend über drei große Filterpressen filtriert. Diese Pressen, die von der Firma Soc. Alsacienne gebaut waren, sind als Rundpressen mit etwa 1,2 m  $\varnothing$  und 18 - 20 m Länge ausgebildet. Das erzeugte Paraffin kann dann in vier großen Plattenpressen fertiggegossen werden und gelangt anschließend zur Verpackung.

Die Anlage in Confréville besitzt ein sehr schön eingerichtetes Kesselhaus mit Kraftstation. Es sind drei Kessel mit 30 t Dampf/h Maximalleistung und ca. 23 t Dampf pro Stunde Normalleistung, ein Kessel mit 75 t Dampf/h Maximalleistung und 60 t Dampf/h Normalleistung aufgestellt. Der dort erzeugte 38 atü-Dampf wird in drei Turbinen, von denen zwei eine Leistung von 2.000 kWh, eine eine Leistung von 1250 kWh hat auf 7 atü entspannt. Der 7 atü-Dampf dient zum Betrieb der in der Anlage vorhandenen Pumpen und zur Beheizung der Re-Boiler.

An allgemeinen Werkseinrichtungen wurden folgende bemerkenswerten Beobachtungen gemacht: die gesamten Crack- und Destillationsöfen arbeiten mit Gas- bzw. Ölföuerung. Die Ölföuerung dient jedoch nur zum Anfahren der Öfen. Bei der Gasföuerung ergeben sich, wie die Herren mitteilten, große Schwierigkeiten, die zum Teil durch folgende Anordnungen ausgeglichen werden konnten: das gesamte Crackgas wird in drei 75 m<sup>3</sup>-Behältern von 5 atü Betriebsdruck gespeichert. Die Entspannung in die einzelnen Brenner erfolgt erst direkt vor dem Ofen.

Nur Wiedergewinnung der in die Kühlwasser gelangenden Produkte wird das gesamte Kühlwasser der Anlage in einem großen Betonwassersammelbehälter von 80 x 25 m aufgefangen.

Das Feuerlöschwesen der Anlage ist sehr großzügig ausgebaut. Es bestehen vier verschiedene Löschsysteme:

- 1.) ein Wassersystem,
- 2.) ein Dampfsystem,
- 3.) ein Rauchgasystem, das mit Abgasen des Kesselhauses ge-



100923  
2211

Destillatparaffins geschieht in einer Paraffinanlage, die eine jährliche Maximalerzeugung von 5 000 t Tafelparaffin hat. Die Anlage arbeitet in der üblichen Weise. Zunächst sind Schwitzkammern vorhanden. Das dort anfallende Schwitzöl wird in der vorher betriebenen Reduktionsanlage aufgearbeitet. Der Ölschlamm wird mit Bleicherde behandelt und anschließend über drei große Filterpressen filtriert. Diese Pressen, die von der Firma Soc. Alsacienne gebaut waren, sind als Rundpressen mit etwa 1,2 m Ø und 18 - 20 m Länge ausgebildet. Das erzeugte Paraffin kann dann in vier großen Plattenpressen fertiggegossen werden und gelangt anschließend zur Verpackung.

Die Anlage in Gonfrville besitzt ein sehr schön eingerichtetes Kesselhaus mit Kraftstation. Es sind drei Kessel mit 30 t Dampf/h Maximalleistung und ca. 23 t Dampf pro Stunde Normalleistung, ein Kessel mit 75 t Dampf/h Maximalleistung und 60 t Dampf/h Normalleistung aufgestellt. Der dort erzeugte 39 atü-Dampf wird in drei Turbinen, von denen zwei eine Leistung von 2.000 kWh, eine eine Leistung von 1250 kWh hat auf 7 atü entspannt. Der 7 atü-Dampf dient zum Betrieb der in der Anlage vorhandenen Pumpen und zur Beheizung der Re-Boiler.

An allgemeinen Werkseinrichtungen wurden folgende bemerkenswerten Beobachtungen gemacht: die gesamten Crack- und Destillationsöfen arbeiten mit Gas- bzw. Ölföuerung. Die Ölföuerung dient jedoch nur zum Anfahren der Öfen. Bei der Gasföuerung ergeben sich, wie die Herren mitteilten, große Schwierigkeiten, die zum Teil durch folgende Anordnungen ausgeglichen werden konnten: das gesamte Crackgas wird in drei 75 m<sup>3</sup>-Behältern von 5 atü Betriebsdruck gespeichert. Die Entspannung in die einzelnen Brenner erfolgt erst direkt vor den Öfen.

Für Wiedergewinnung der in die Kühlwasser gelangenden Produkte wird das gesamte Kühlwasser der Anlage in einem großen Betonwasserreservoirbehälter von 90 x 25 m aufgefangen.

Das Feuerlöschwesen der Anlage ist sehr großzügig ausgebaut. Es bestehen vier verschiedene Löschsysteme:

- 1.) ein Wassersystem,
- 2.) ein Dampfsystem,
- 3.) ein Rauchgasystem, das mit Abgasen des Kesselhauses ge-



700524

speist wird und  
4.) ein Schaumlöschesystem.

002212

Das Schaumlöschesystem setzt sich aus zwei getrennten Leitungen, von denen die eine mit Bicarbonatlösung und die andere mit Aluminiumsulfatlösung gespeist wird, zusammen. Die Mischung dieser beiden Medien erfolgt erst unmittelbar an der Verbrauchsstelle.

Die Gesamtanlage hat eine Fläche von 150 ha. Sie wurde auf altem Sumpfgelände gebaut. Zur Errichtung der Fundamente waren über 4.000 Pfehle notwendig.

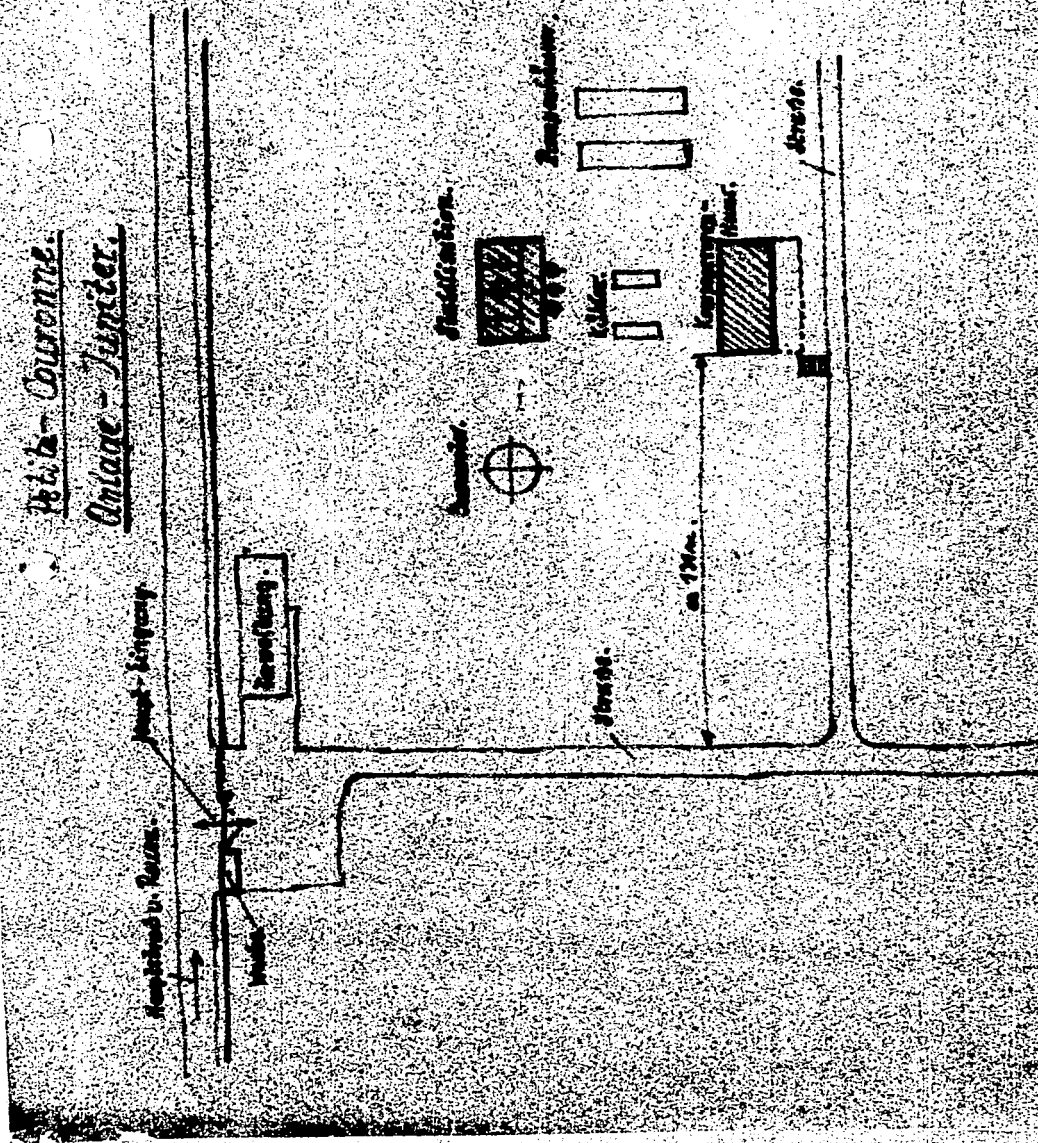
In der Nähe der Laboratoriumsgebäude ist ein Teil der Anlage mit Drahtsäunen abgetrennt. Es befindet sich dort eine kleine Versuchsanlage im Laboratoriumsmaßstab, die als Hydroformierungsanlage bezeichnet wird. Die Anlage war gerade bei Ausbruch des Krieges in Betrieb genommen worden und diente, wie uns mitgeteilt wurde, zur Hydrierung einer Petroleum-Fraktion unter hohem Druck.

97. Kallies  
Krollinger

100925

092213

H.L. Couronne.  
Onlage - Jambler.

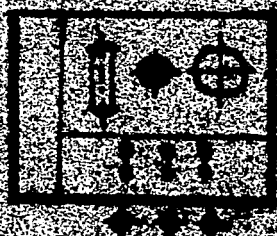




Object *Aluminum*  
Unit *Cartridge*

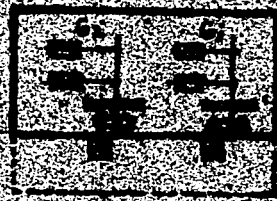
704420  
10/21/77

Inspection



*Inspected by*  
*Checked by*

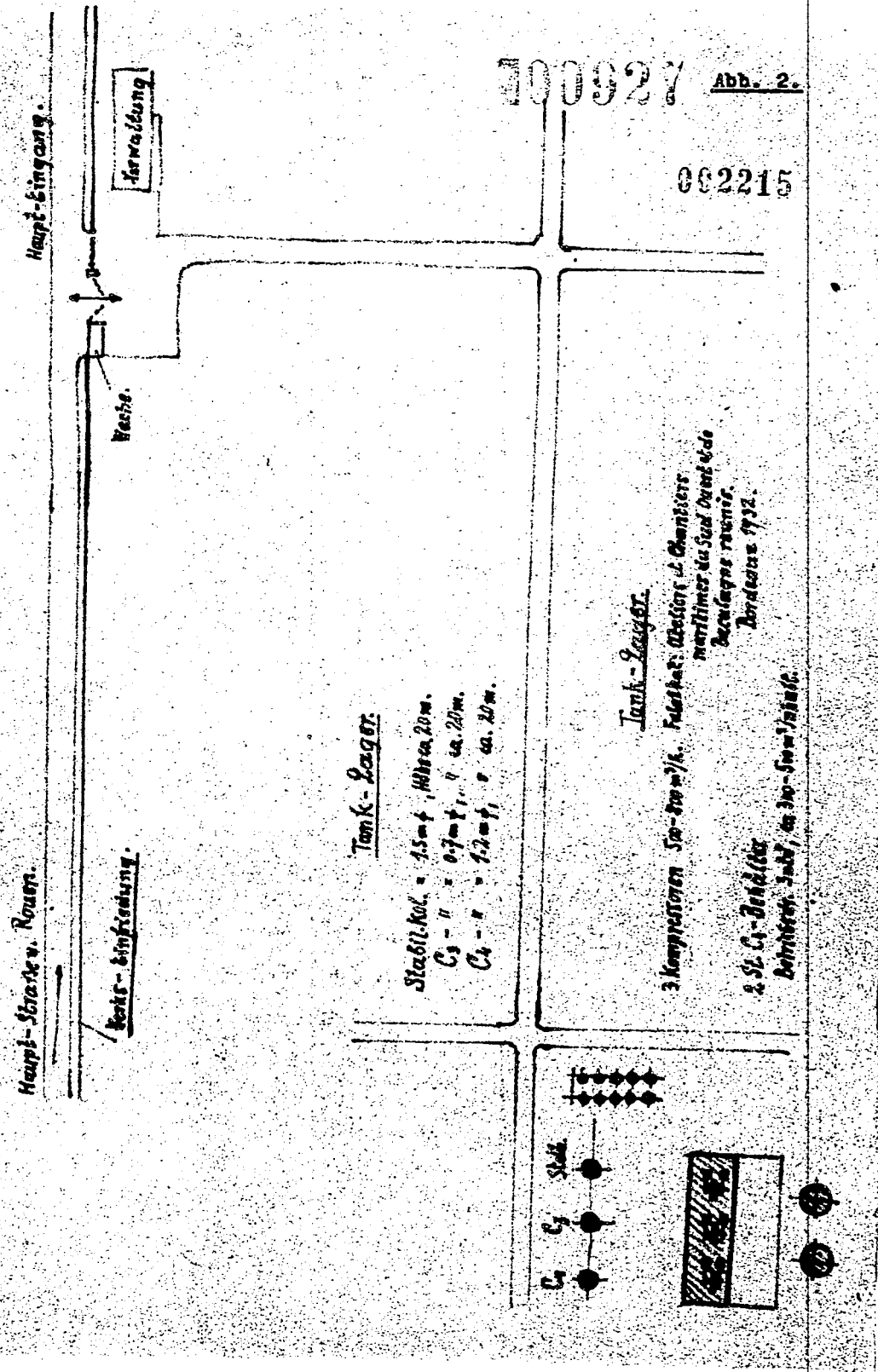
Inspection - Detail



*Inspected by*  
*Checked by*



Ordnung - Jupiter  
 Nils-Courtois



100927 Abb. 2.  
 002215

**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Standard - 011 - Code  
Port-Jérôme

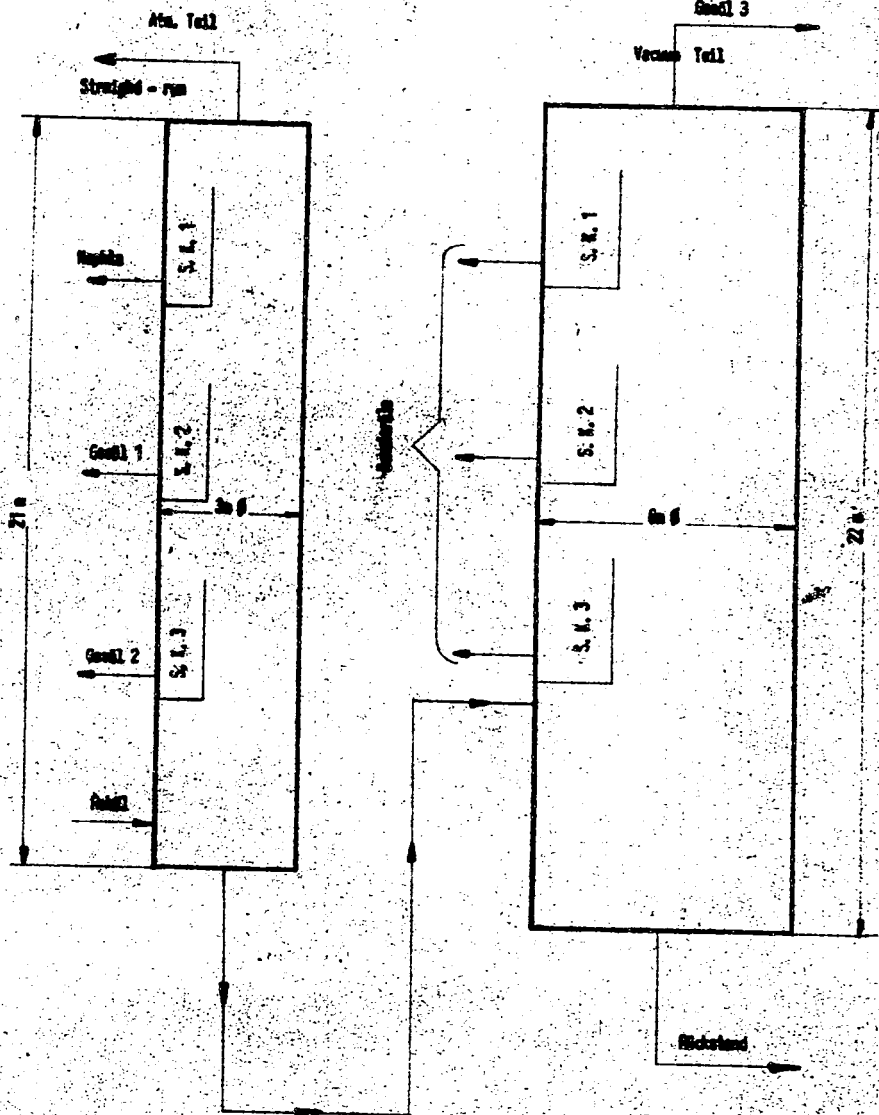
Skizze 1  
Blatt 1

Bemerkung:

011-Destillation Standard

002216

Blatt 1



**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Standard - 511 - 600  
Pore - Järkes

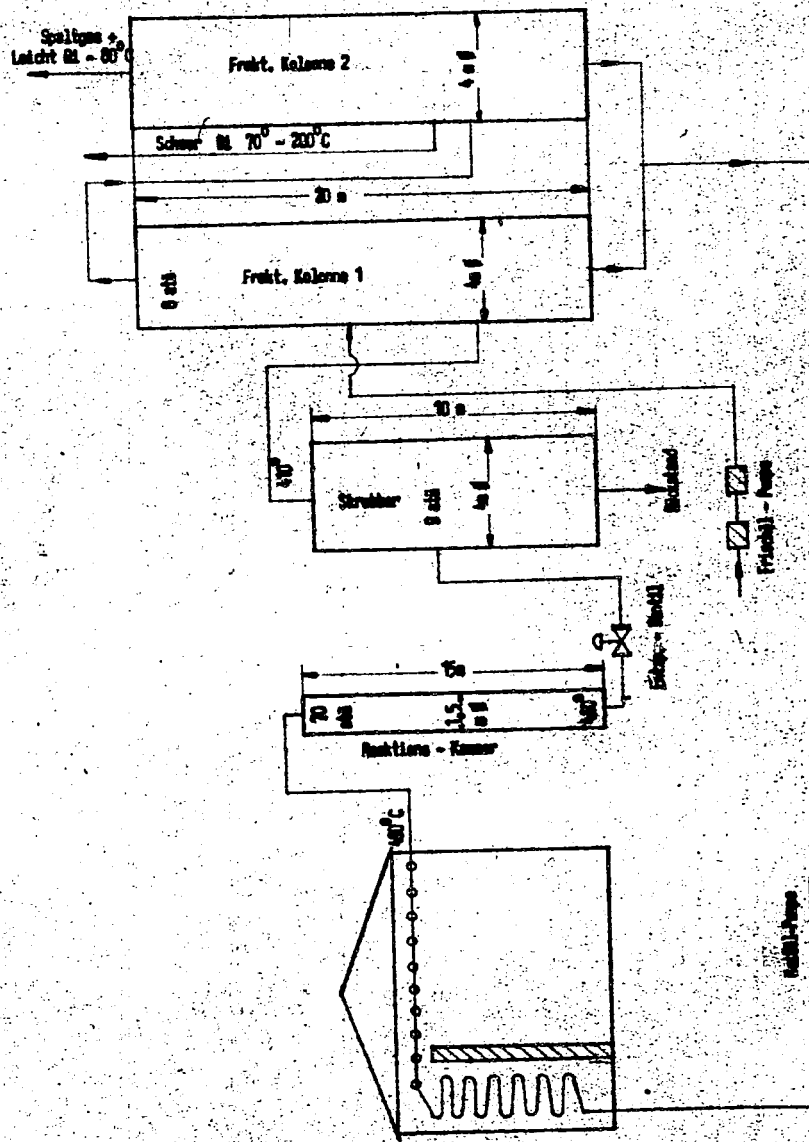
CS 100 2  
K 100 2

Bemerkung:

002217

Seite 1

Crack-Anlage Standard



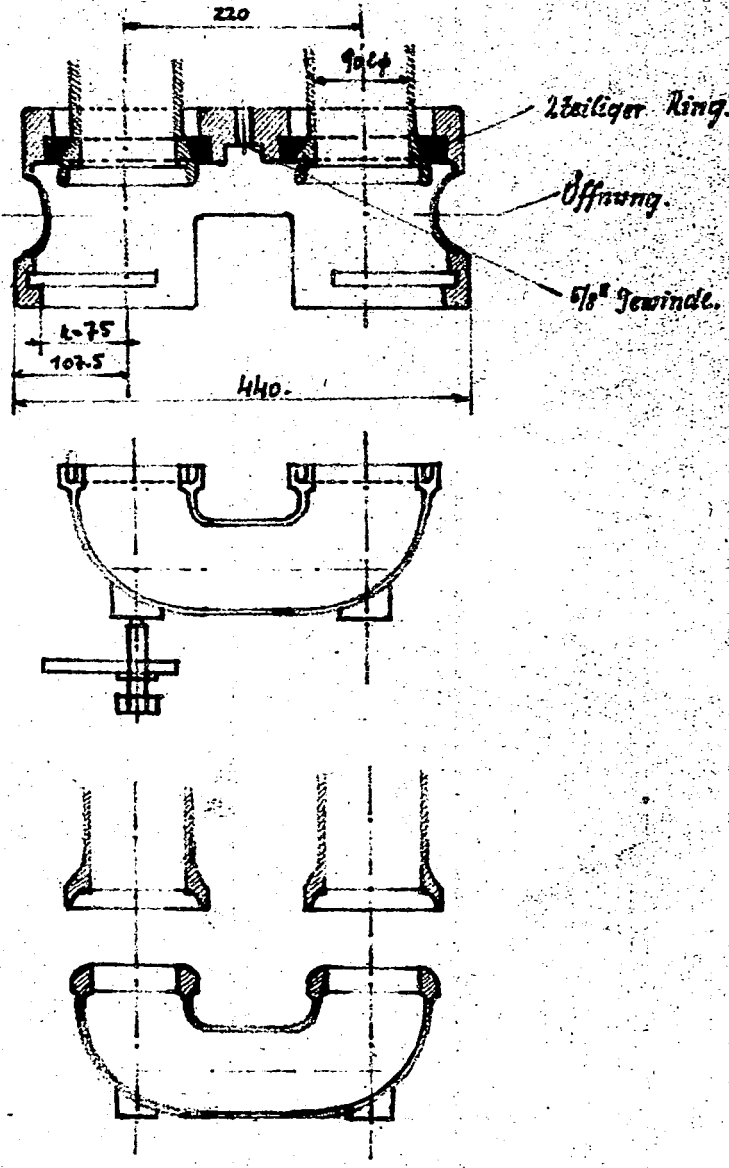


Skizze 3.

Standard-Oil-Comp.

002218

Krümmen z. Krack-Ofen.



**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Standard-Mi-500p.  
Part-337Ms

Bliss 4

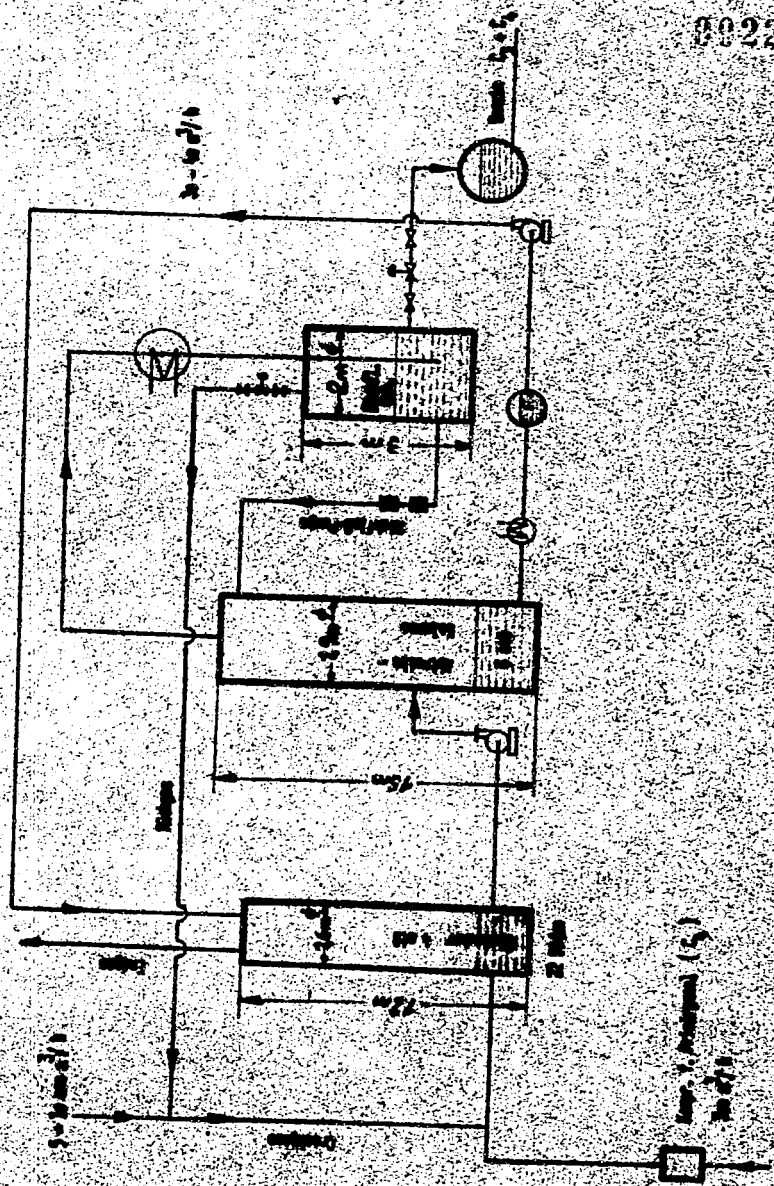
Platte 1

Bemerkung:

Skizze

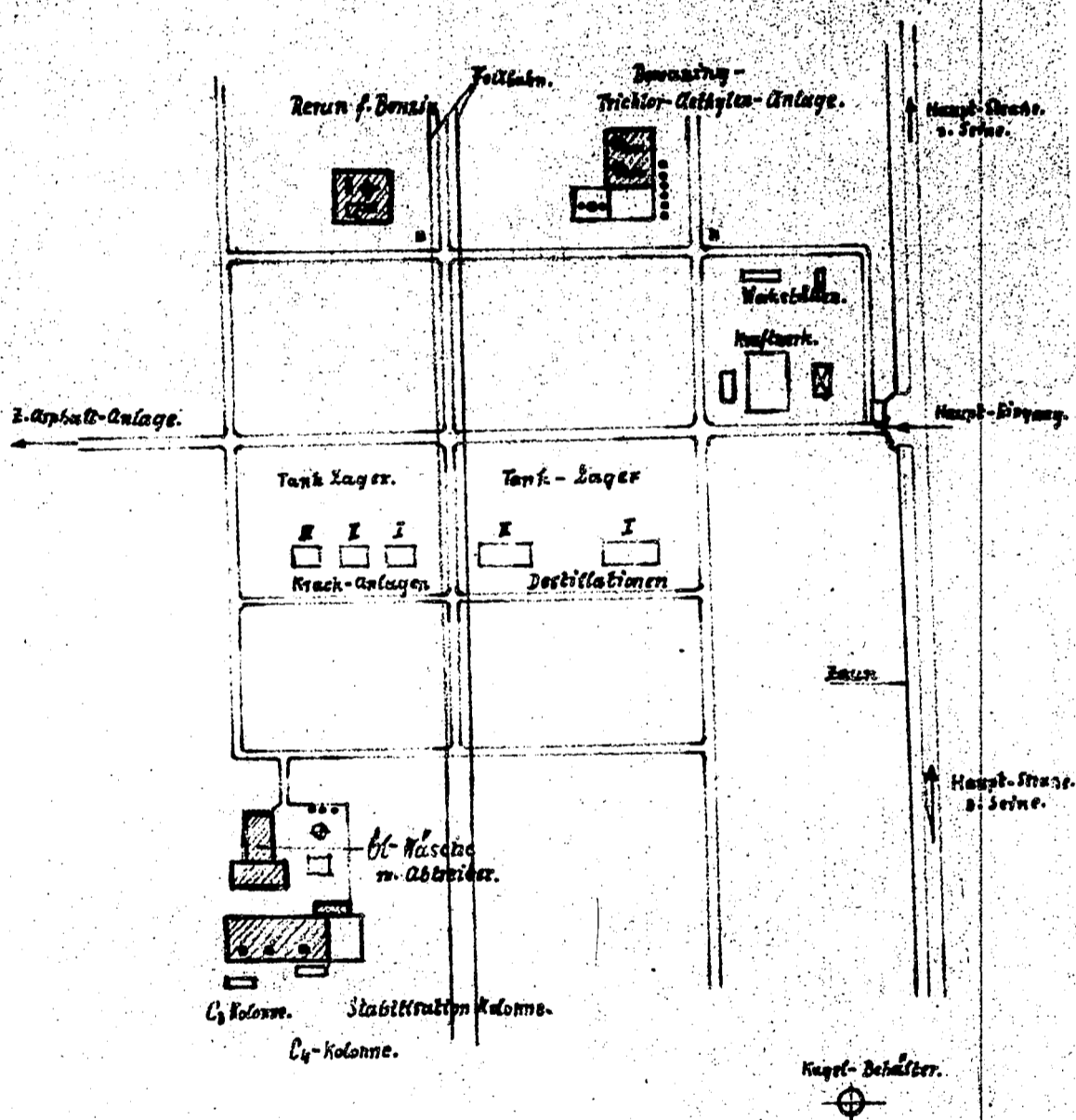
1001  
892219

Blische und Abreibeblische Standard



Standard Oil Comp.  
Port - Jérôme.

002223





**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Delafache mit Abstrich-Kolonne, Stab-C<sub>2</sub>-Kolonne mit der Standard Del-Fach.

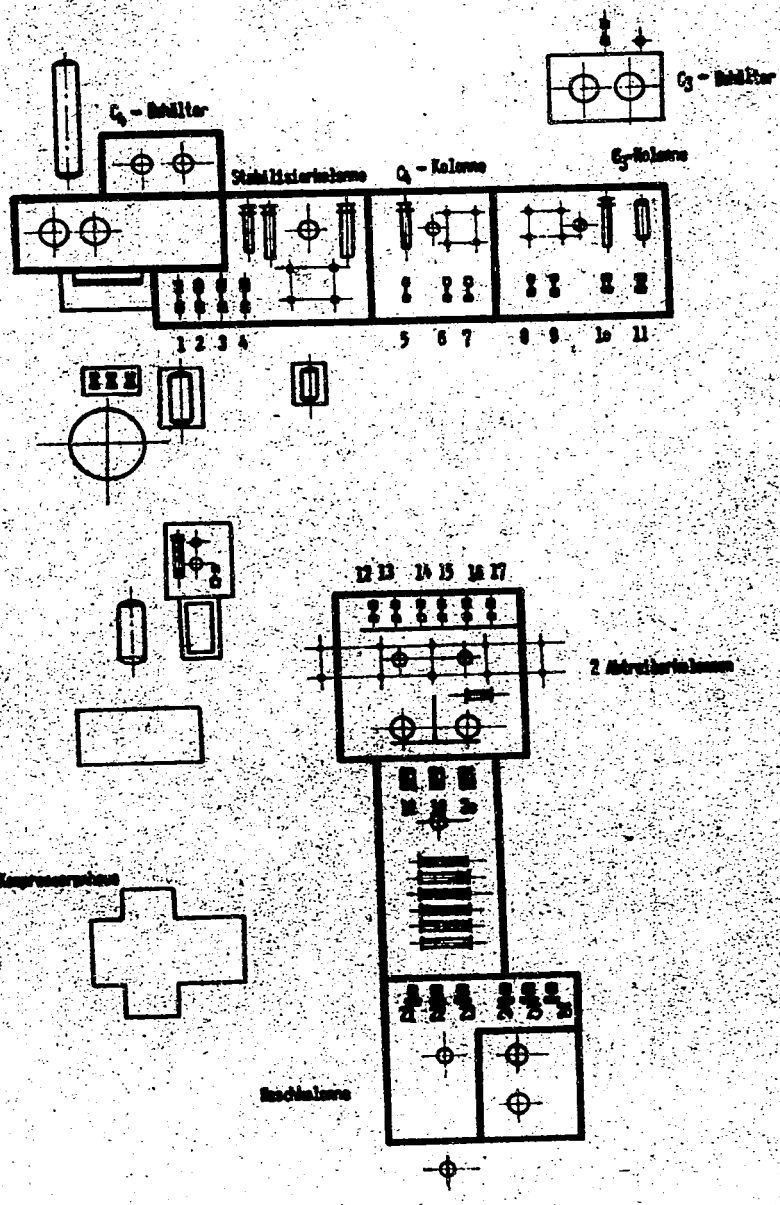
Abb. 4.

Modell 1: 5m

Bemerkung:

002221

00333



**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Pumpen- u. Kolonnenabmessungen  
(s. Abt. 4)

Abb. 4a.

Modell 1:

Bemerkung:

002222

Page - Nr.	Typ	Dampfzylinder u. Pumpenzylinder in mm		
1	Berthelot- Dampf- Meßler	50	20	47
2	"	50	20	47
3	"	50	20	47
4	"	50	20	47
5	"	50	20	47
6	"	50	20	47
7	"	50	20	47
8	"	50	20	47
9	"	50	20	47
10	Berthelot- Dampf- Meßler	50	20	47
11	"	50	20	47
12	Berthelot- Dampf- Meßler	50	20	47
13	"	50	20	47
14	"	50	20	47
15	"	50	20	47
16	"	50	20	47
17	"	50	20	47
18-20	Berthelot- Kesselwagen	s. 10 u. 11 u. 12 u. 13		

	Stärke	Stärke	Stärke	Stärke	Stärke
Kesselwagen	ca. 12 mm	12	1,5 mm	6 mm	Stärke - 12 mm u. 10 mm
Abstrichkolonne	ca. 15 mm		1,5 mm	6 mm	Stärke - 15 mm u. 10 mm
Wahlkolonne	ca. 20 mm	20 - 25	1,5 mm	15 mm	5 - 10 mm
C <sub>1</sub> - Kolonne	ca. 15 mm	20 - 22	1,5 mm	15 mm	10 mm
C <sub>2</sub> - Kolonne	ca. 15 mm	20 - 22	1,5 mm	15 mm	10 mm

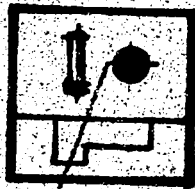
Abb. 5.

Standard Oil-Comp.

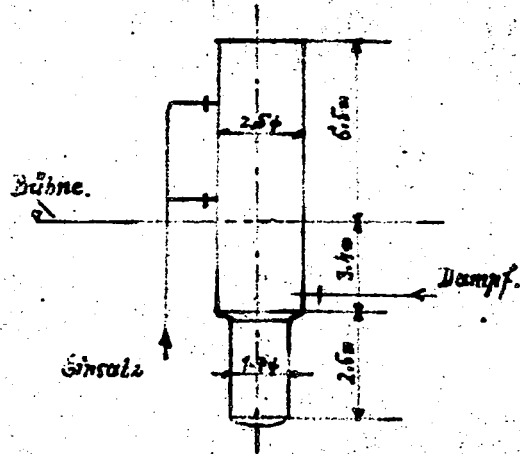
Port Jérôme.

802223

Rein- Destillation  
für Benzin.



Destillations- Kolonne.



Kolonne: = 2.5m + 1.7m f

12.4m Höhe.

12-15 Böden.

Einsatz = 15-20m<sup>3</sup>/h.



Standard.

103837

Abb. 51

002224

Trichlor-Äthylen-Anlage.

2 St. Ammoniak-Kompressoren



Kolonne.

7m L. Stehkol. Gefühler  
2 St. Schwabland-Prüfung u. Abmessen  
2 St. Sammel-Zentrifugen

Reinigung

Fluss.

2 St. Ammoniak-Kompressoren  
Leistung ca. 30-500 kg/24  
Ateliers of Chaudrier, Hurlimer  
de Sud Ouest et de Bucalan (pays)  
Bordeaux 35.

Wasser

Wass.-Empfang.

Wass.-Strich  
2. Strich.

**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Techn.-Bü. - 6009 -  
P. 1-1/1950

11/1950  
11/1950

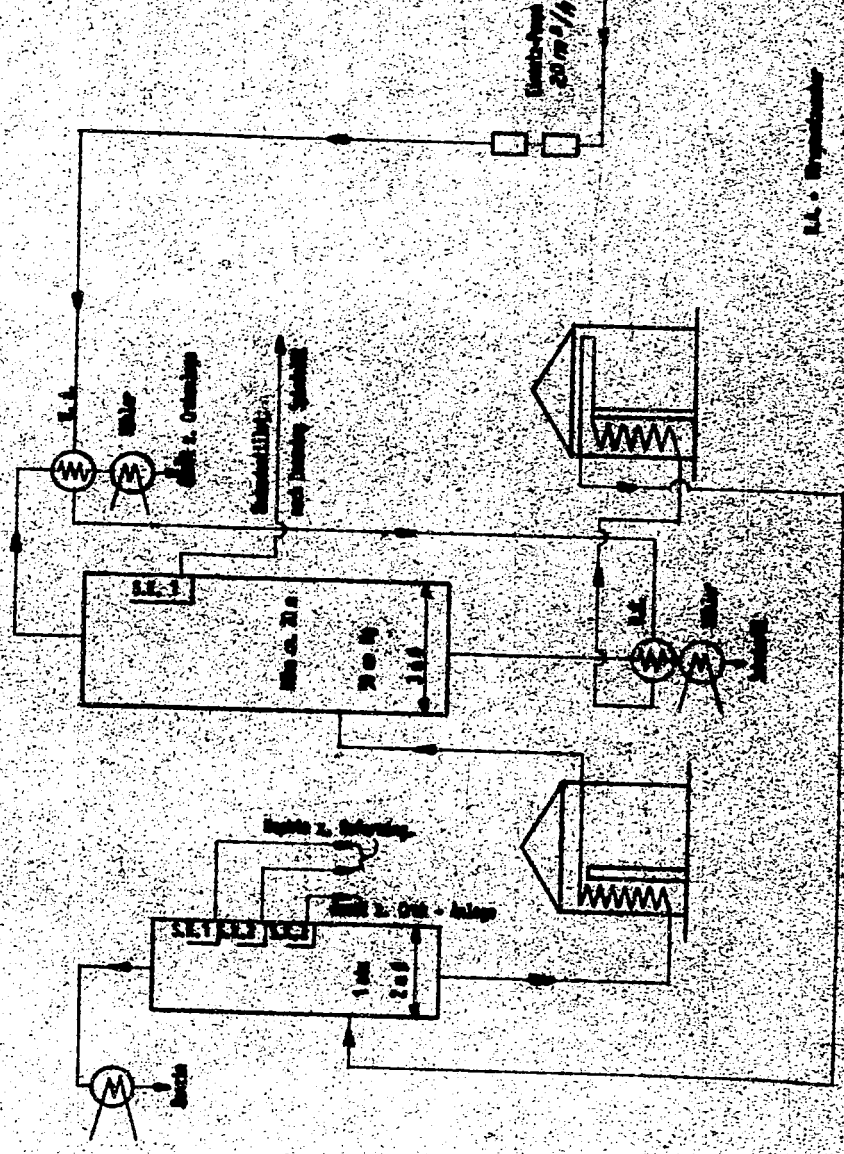
Bemerkung:

11/1950

002225

101933

Rebel - Destillation Techn.-Bü.



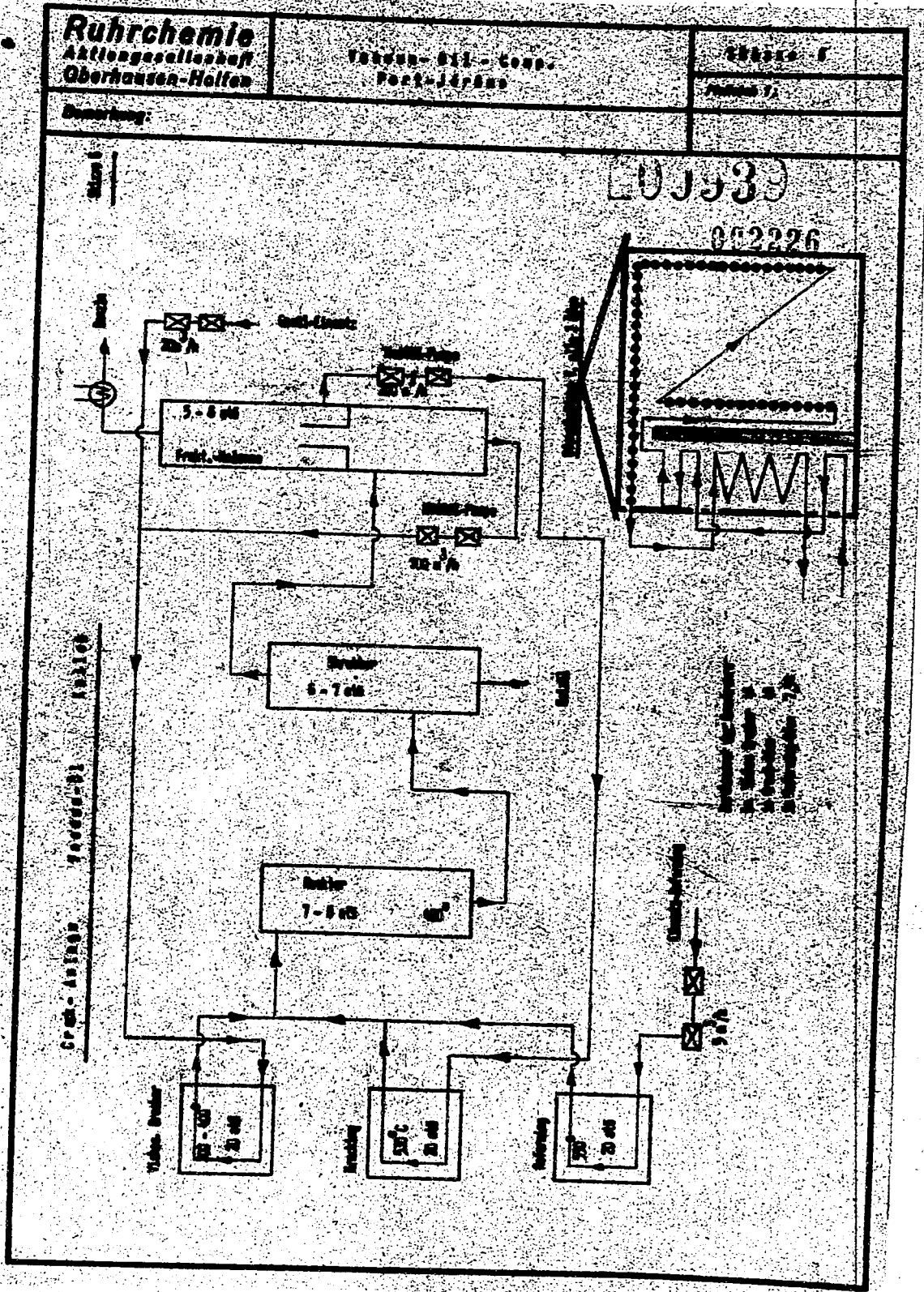
**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Helfen

Wasser-Öl-Comp.  
Post-Järens

Blatt 5

Plan 7

Bemerkung:





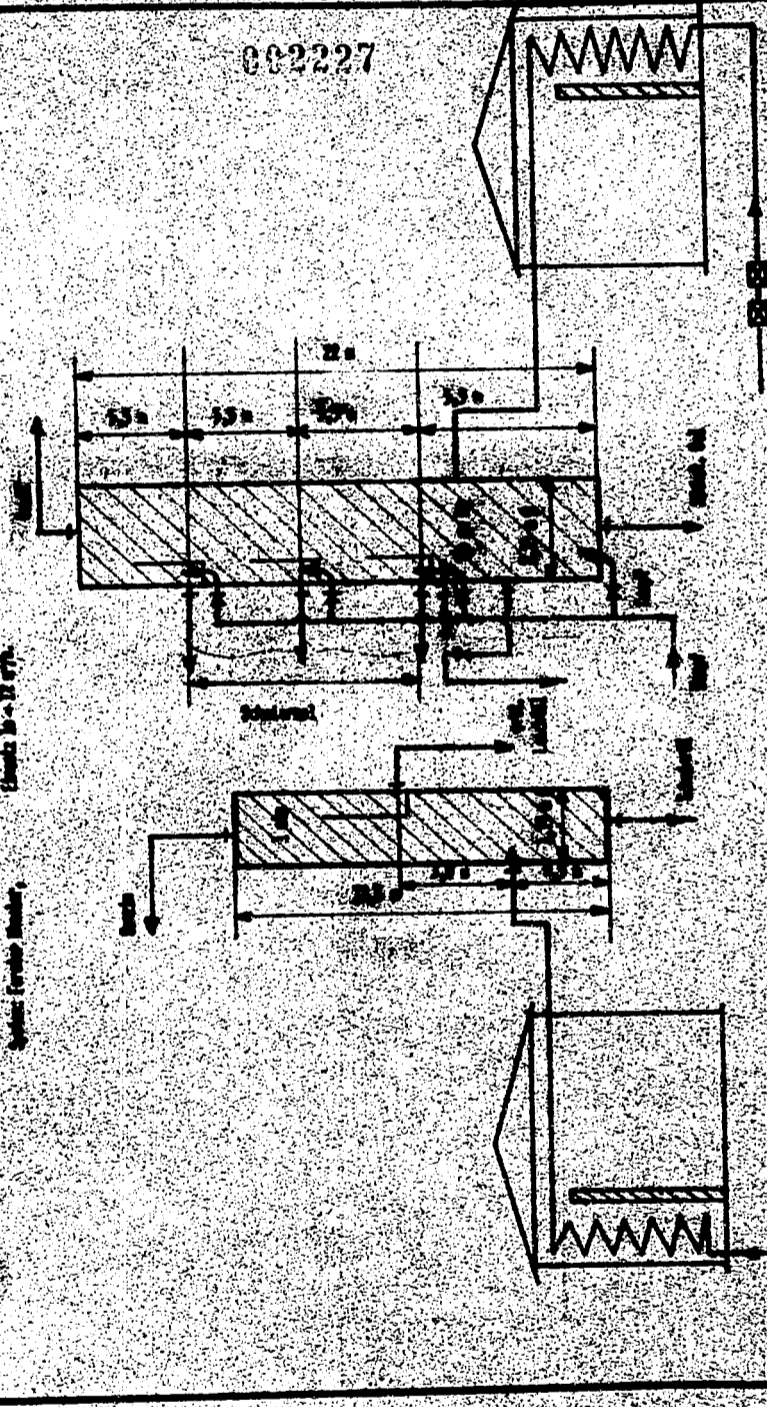
**Ruhrchemie**  
Anlagenbau-Gesellschaft  
Oberhausen-Höfen

10000-011-000-000-1/1

Blatt 1

Bemerkung:

002227



Alle Maße sind die Nennmaße - Abgabe von der Fertigung  
Nennmaße sind in mm angegeben

Y

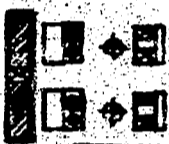
Vacuum Oil-Comp.  
Roh - Öl - Ref.

41

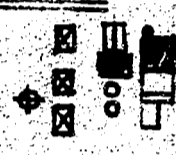
Abb. 7.

002228

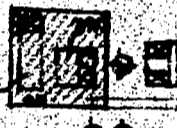
Anlage I.  
Rohöl - Destillation.



Anlage II.  
Crackanlage mit Stabilisation  
Reinigung f. Benzin.



Anlage I.  
Kerzen - Destillation  
f. Öl.



Wass - Behälter  
f. Wasser



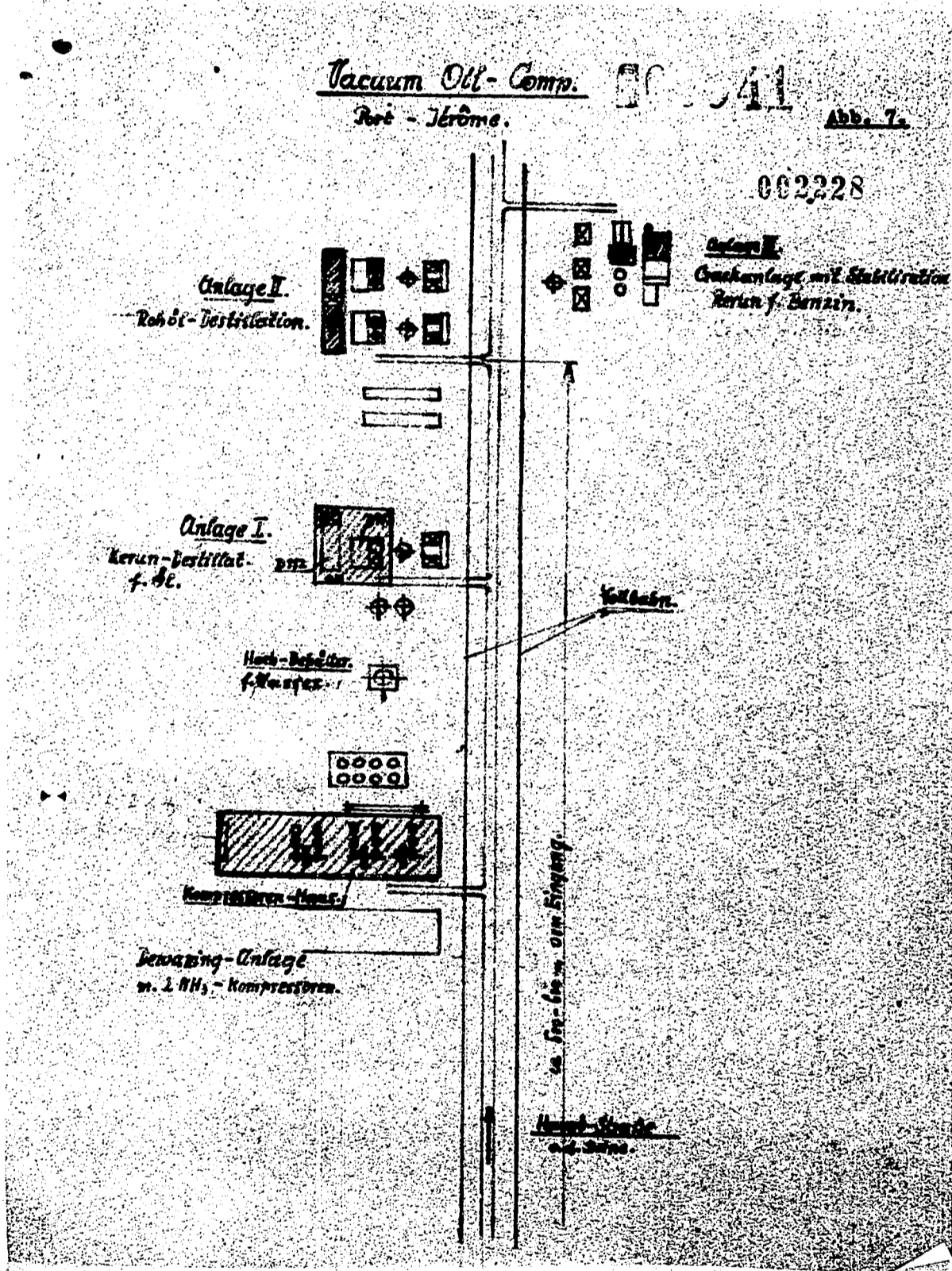
Kondensator - Haus

Bewegung - Anlage  
m. 2 NH<sub>3</sub> - Kompressoren

Kühler

in 50 - cm - am Eingang

Wass - Behälter  
f. Wasser



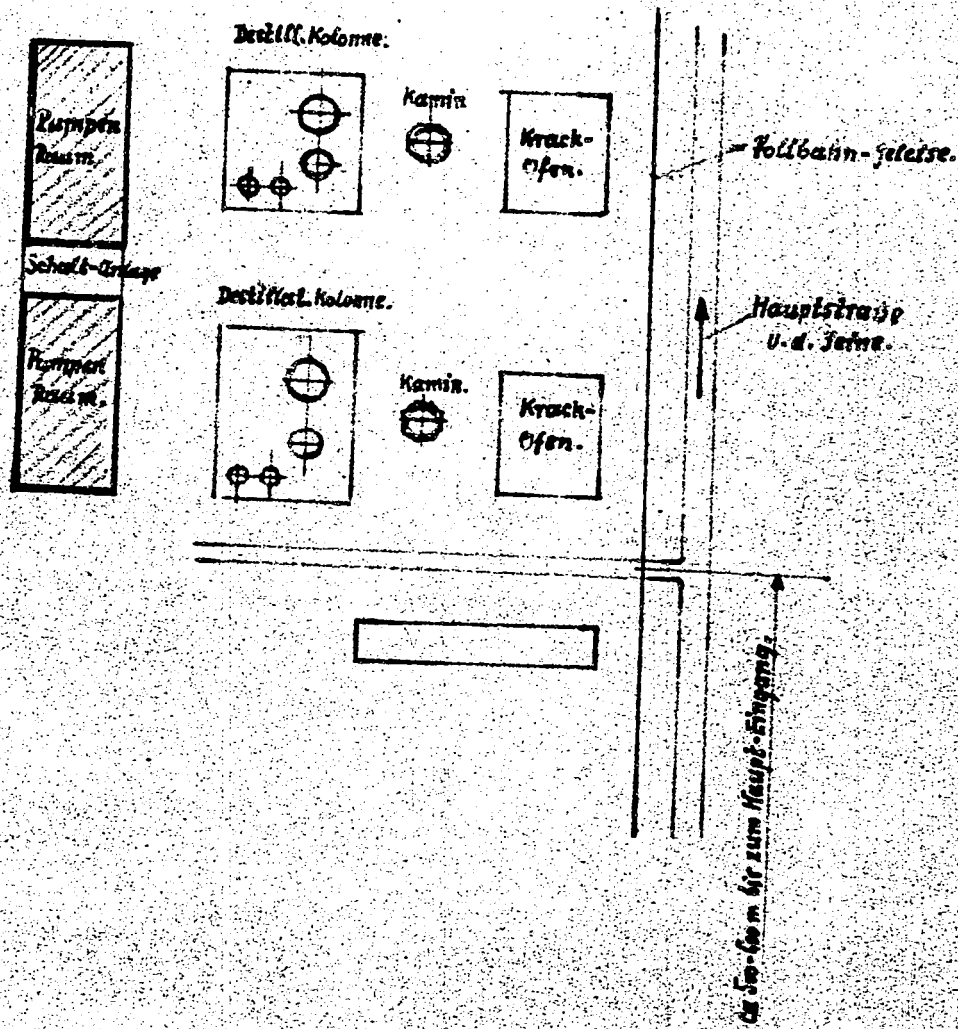
Vacuum-Oil-Corn.

109942

Abb. 8.

Anlage II.  
Rehd.-Destillation.

002229





Vacuum-Obj.-Comp. 300943

Abb. 20  
(Verz. Abb. 2)

WE.I.R. - Pumpen-Raum 2. Anlage II. (Kohl-destillat.)

Dampf-Simplex-Pumpen.

002230

Pumpen-Raum I.



HC 223  
" 226  
" 225  
" 220  
" 221  
" 204  
HC 217  
" 213  
HC 207  
" 208  
HC 215  
" 211

3 Pumpen f. Abzug Hinter-kolonne.

3 Pumpen f. Abzug Vakuum-Teil.

1. Pumpen Rückfluss f. Vakuum.

2. Pumpen f. Einsatz.

2 Pumpen f. Rückfluss.

Schalt-Raum.

Pumpen-Raum II.

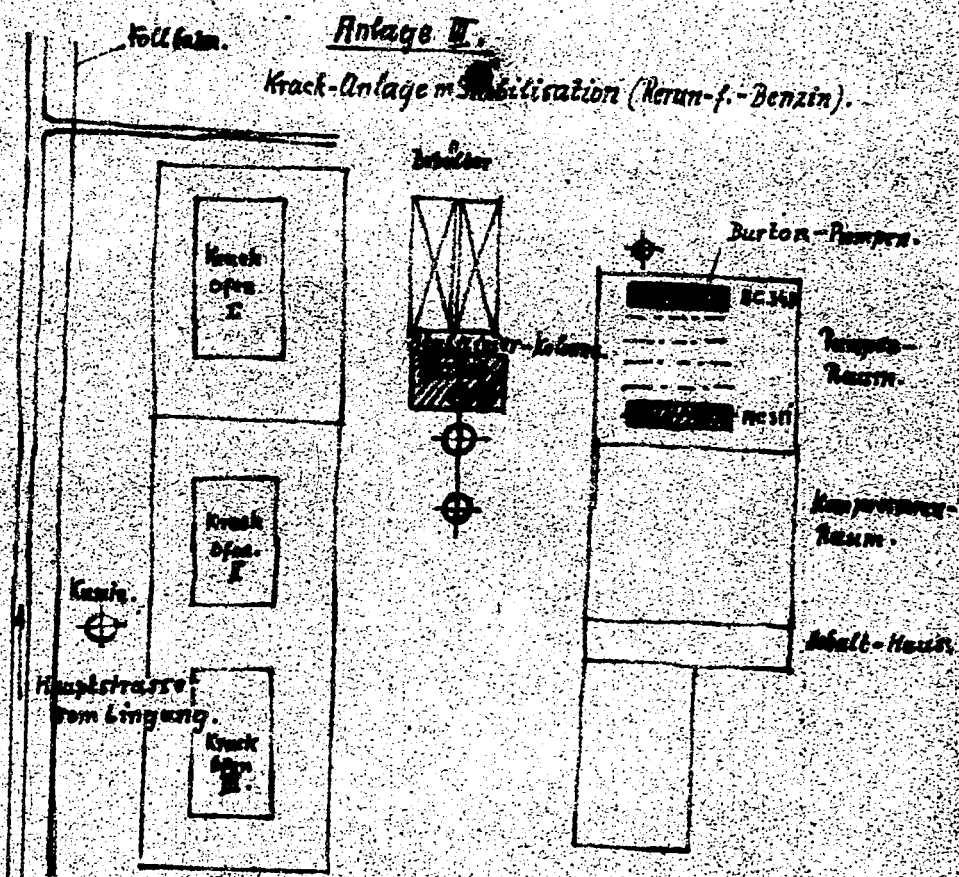
Pumpen-Raum II in der gleichen Ausführung wie Pumpen-Raum I.

509844

Abb. 9.

Vakuum-Öl-Compagni.  
Berz - Jérôme.

002231



Stabilisier-Kolonne:

Höhe = 20-25m.  
 D. = 650-700mm.  
 Boh.-Abst. = 10mm.  
 Einzahl = 100/10.

Dixon-Pumpe:

1. Einzelpumpe 100/10. D. 20. 100. 100.  
 = 305 x 40 x 305  
 1. Rückfließpumpe 100/10. = 250 x 170 x 150.

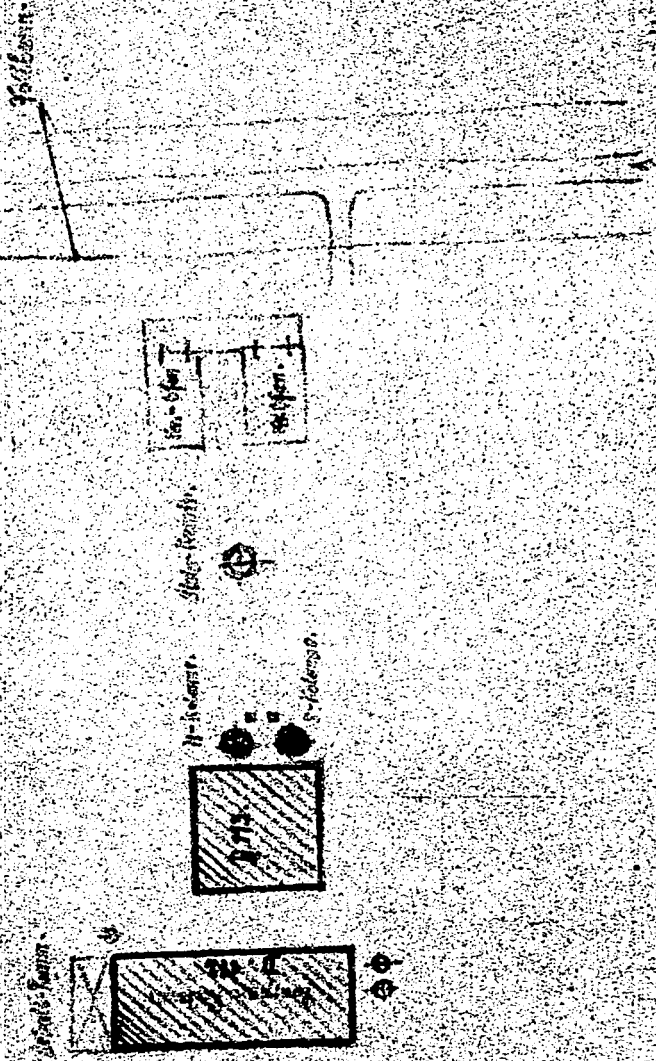
100945 *Nov. 10.*

002232

Stanley W. Hirsch  
et. al.

Vacuum-Oil-Comp.

Antage: I  
Mercur-Dezillation f. Öl.





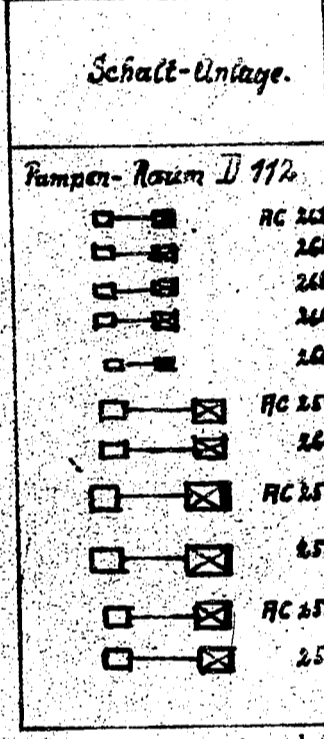
100946

Abb. 10a  
(vergl. Abb. 10.)

Vacuum-Öl-Comp.

002233

H.E.I.R.-Pumpen-Raum z. Anlage I. (Kern-Öl).  
Dampf-Simplex-Pumpen.



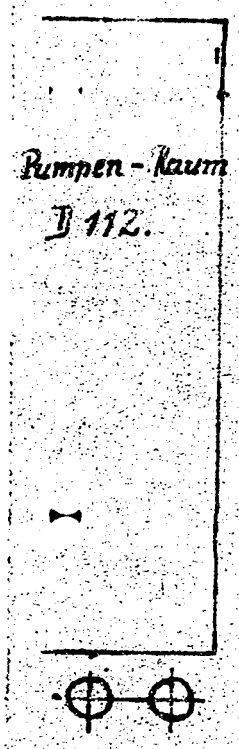
100947

Abb. 10b  
(vergl. Abb. 10)

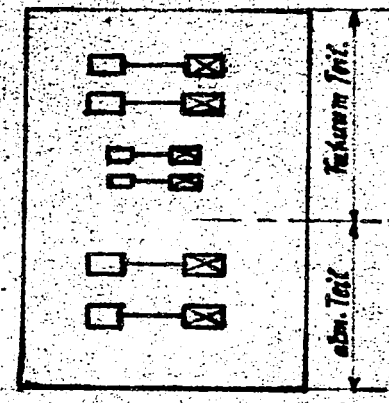
Vacuum-Oil-Comp.

002234

W.E.R.-Pumpen-Raum z. Anlage I. (Rerun-Bl.)  
Dampf-Simplex-Pumpen.



Pumpen-Raum  
D 113.



Abzug vom Dampf-Produkt  
f. Vakuum-Teil.

- 2 Pumpen 20 m<sup>3</sup>/h, 100°C.
- 2 " 2-4 m<sup>3</sup>/h.

Abzug vom Dampf-Produkt  
f. atm. Teil.

- 2 Pumpen 20 m<sup>3</sup>/h, 150°C.

**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtten

Reaktor- und Rohrleitungssystem

Skizze 0

Projekt Nr. 1

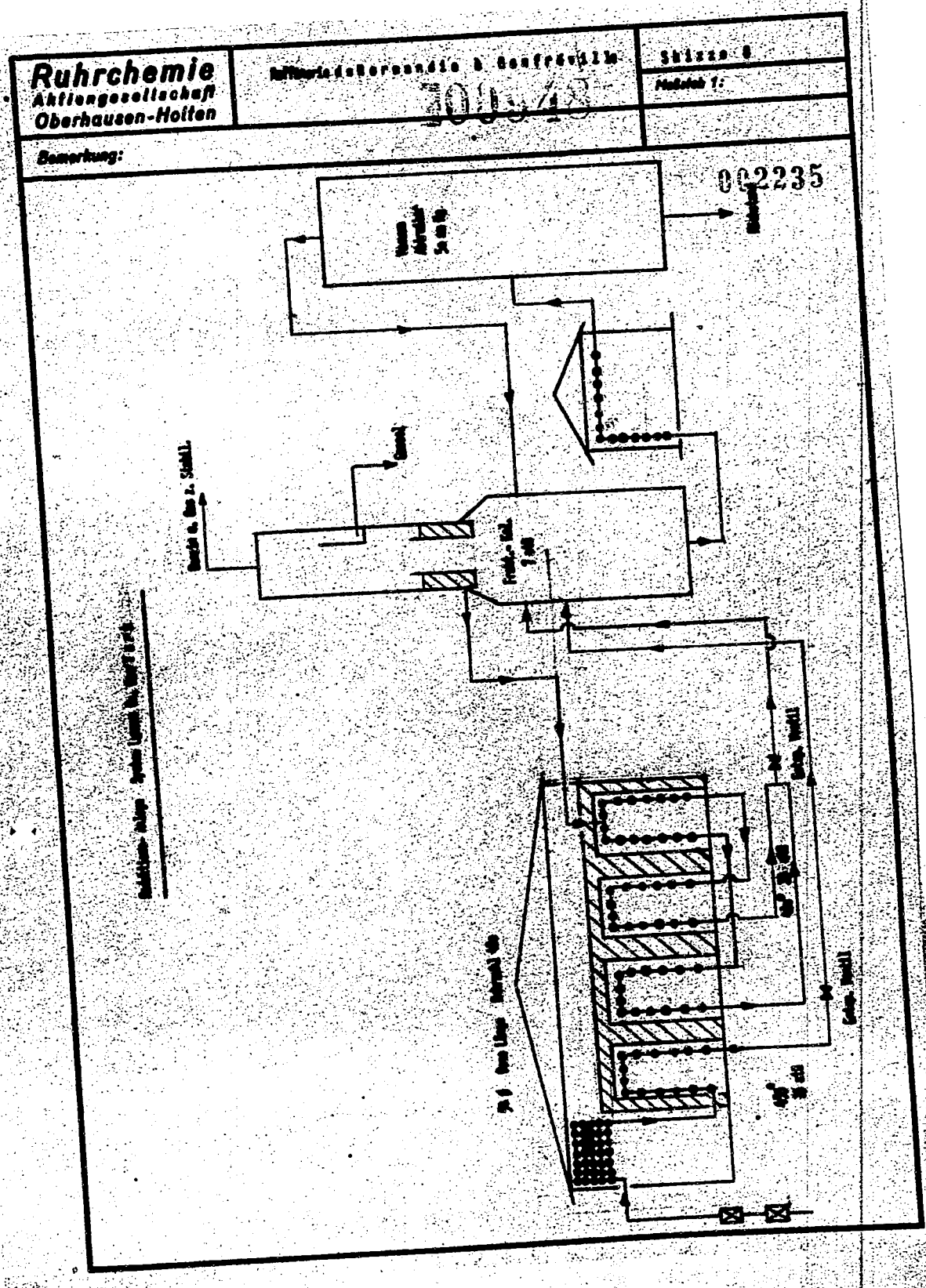
100/43

Bemerkung:

Reaktor- und Rohrleitungssystem

Reaktor- und Rohrleitungssystem

002235



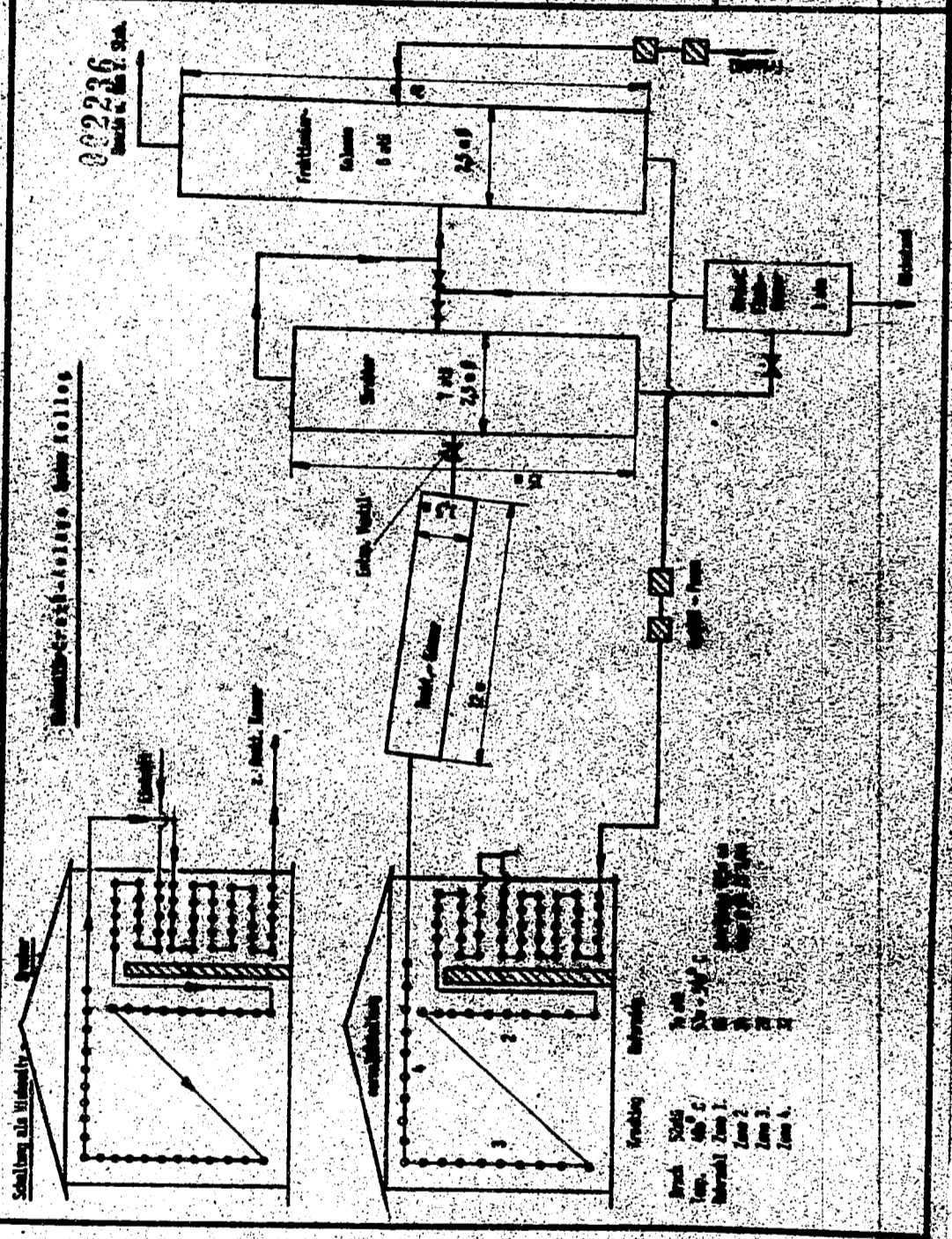


**Ruhrchemie**  
 Aktiengesellschaft  
 Oberhausen-Holten

Werkstoffe der Bauart  
 Bauart-Nr. 109949

Blatt-Nr. 1

Bemerkung:



**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Wattwerke de Wendische  
& Kontrakt

ADN-11

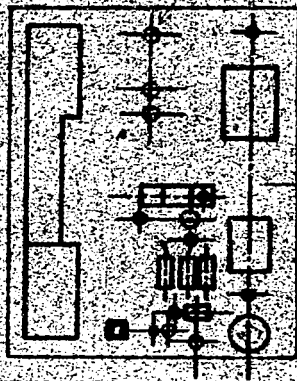
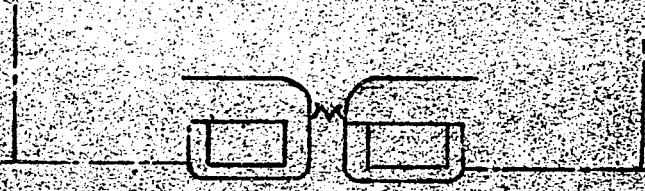
Rechnung Nr. 200

501950

Bezeichnung

002237

Wattwerke de Wendische



Bestimmung:

Wattmeter

Wattmeter

Verwendung:

Wattmeter

Wattmeter

**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Technische Zeichnung  
& Konstruktiv

001951

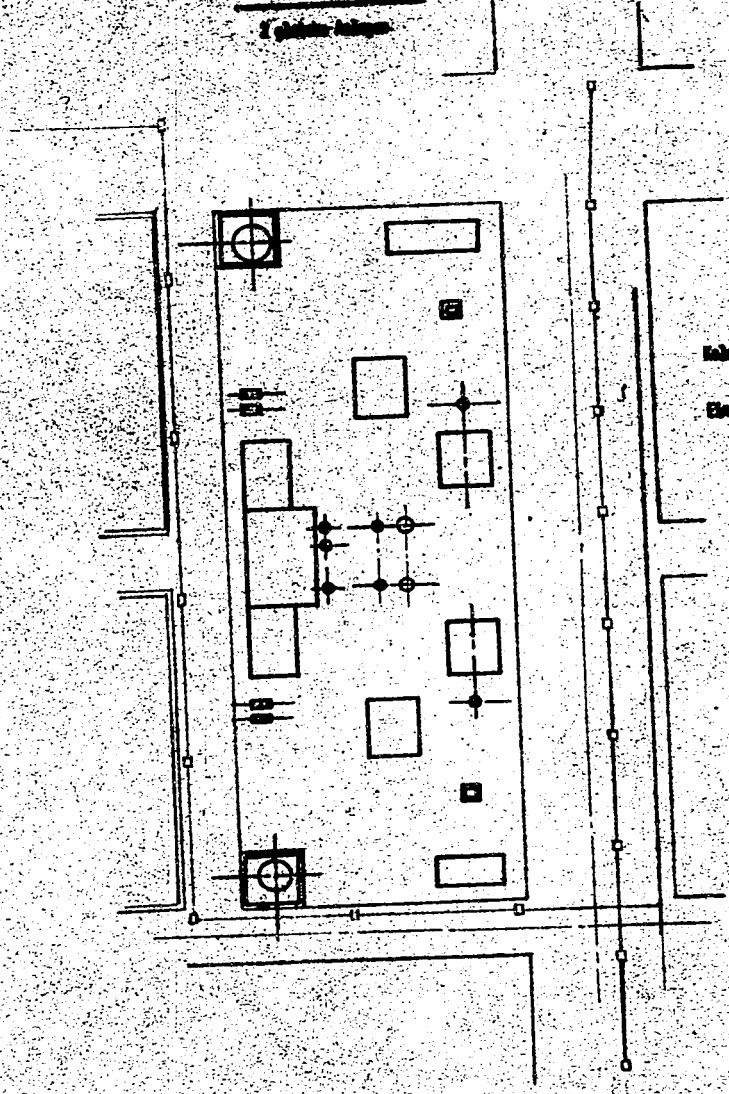
Abb. 12.

Modell 7/100

Bezeichnung:

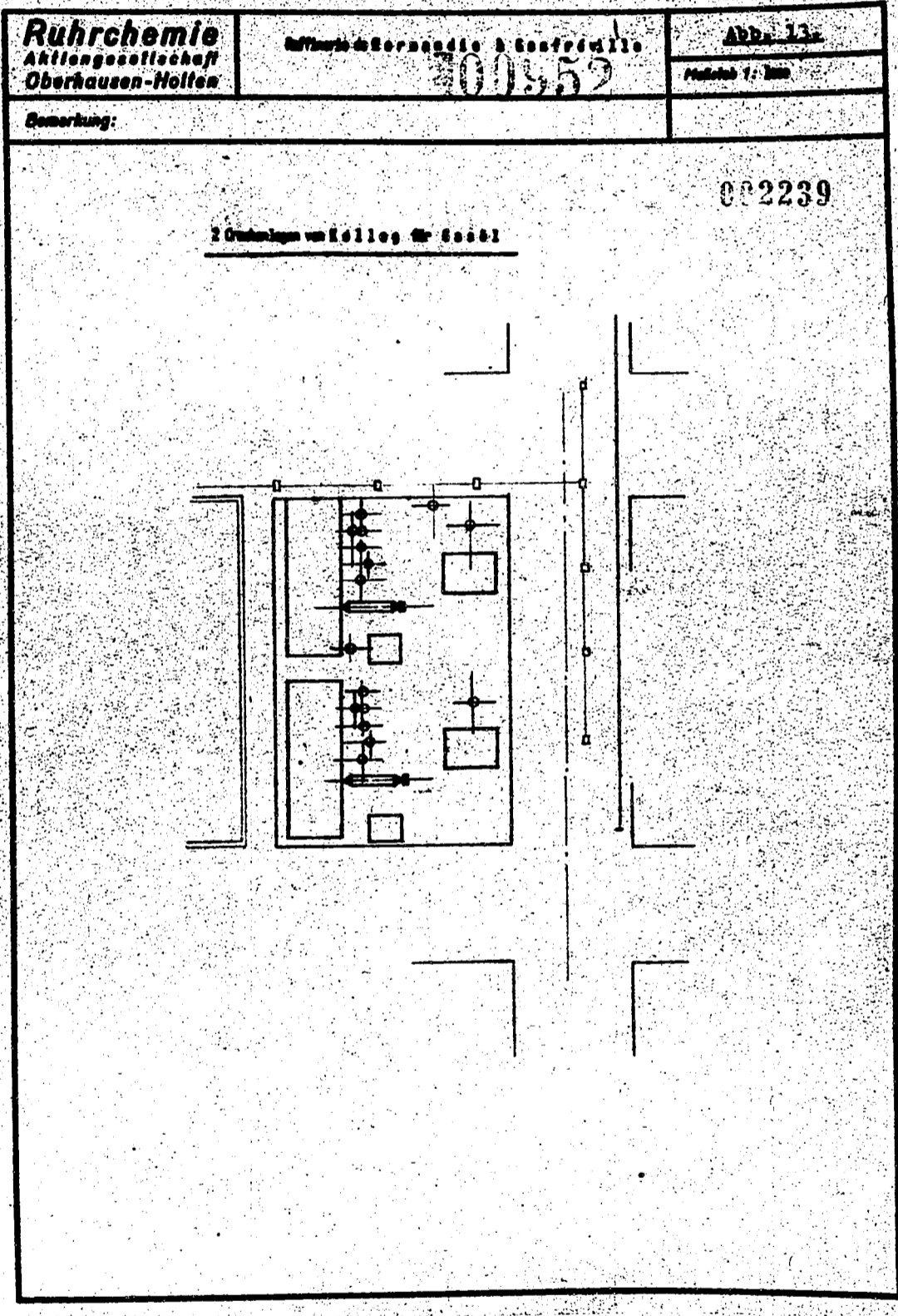
002238

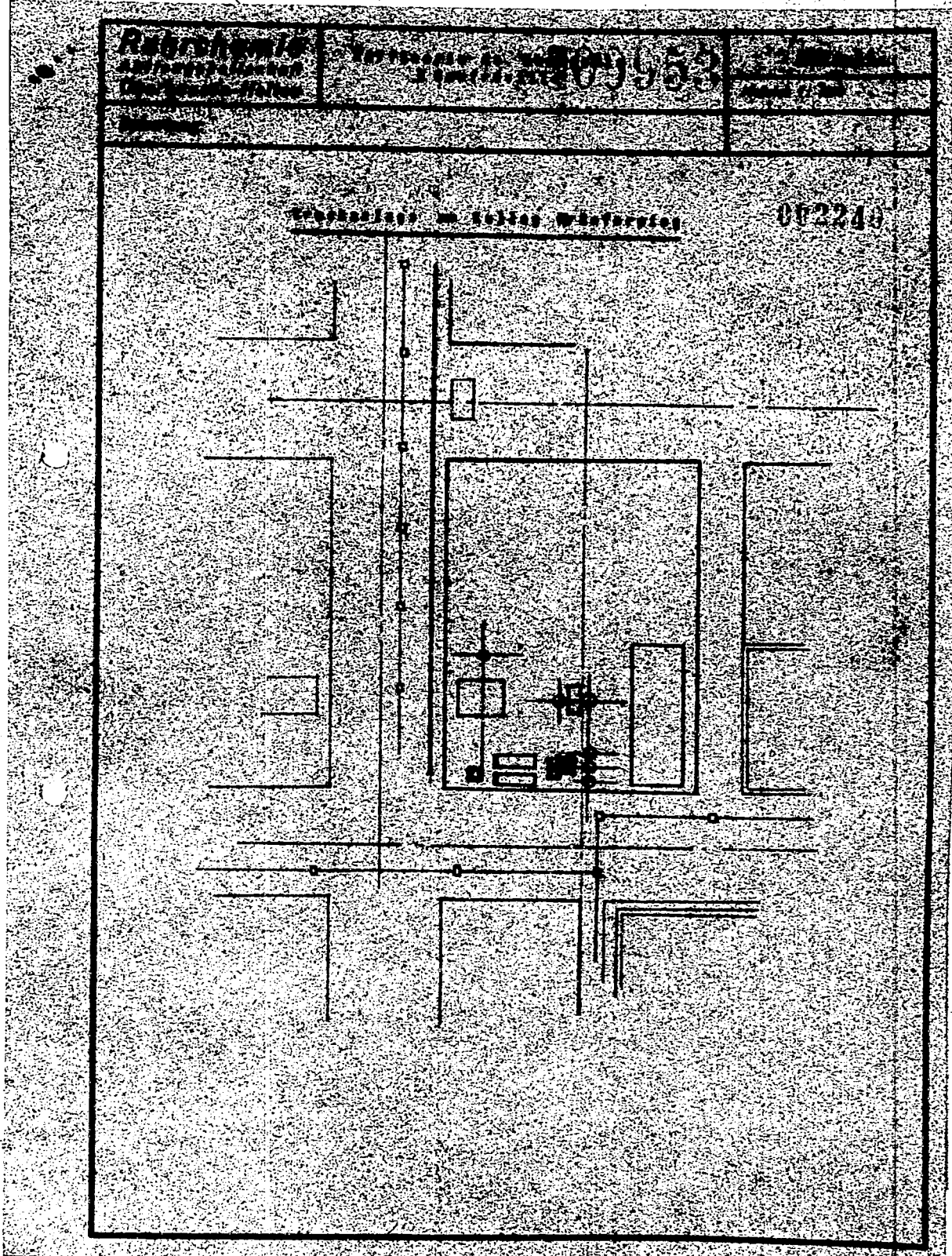
Destillation  
Kühlschlangen



Kühler 1,5 x 8  
27 x 8 mm  
Elektro je 100 W/100







**Ruhrchemie**  
Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

Raffinerie de Benzole  
F. Sauterville

Abt. 15

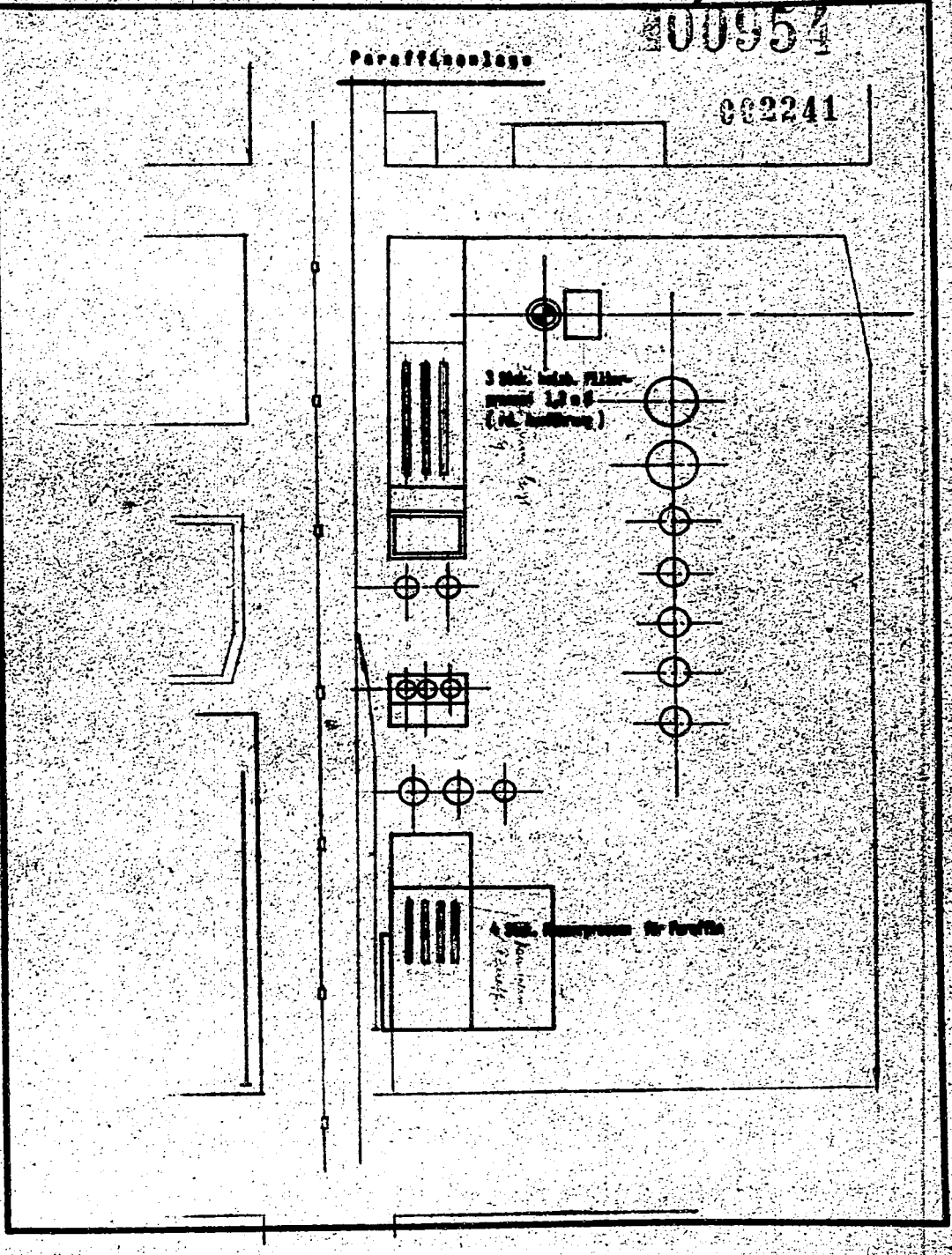
Plan No. 100

Bemerkung:

Paraffinlage

100954

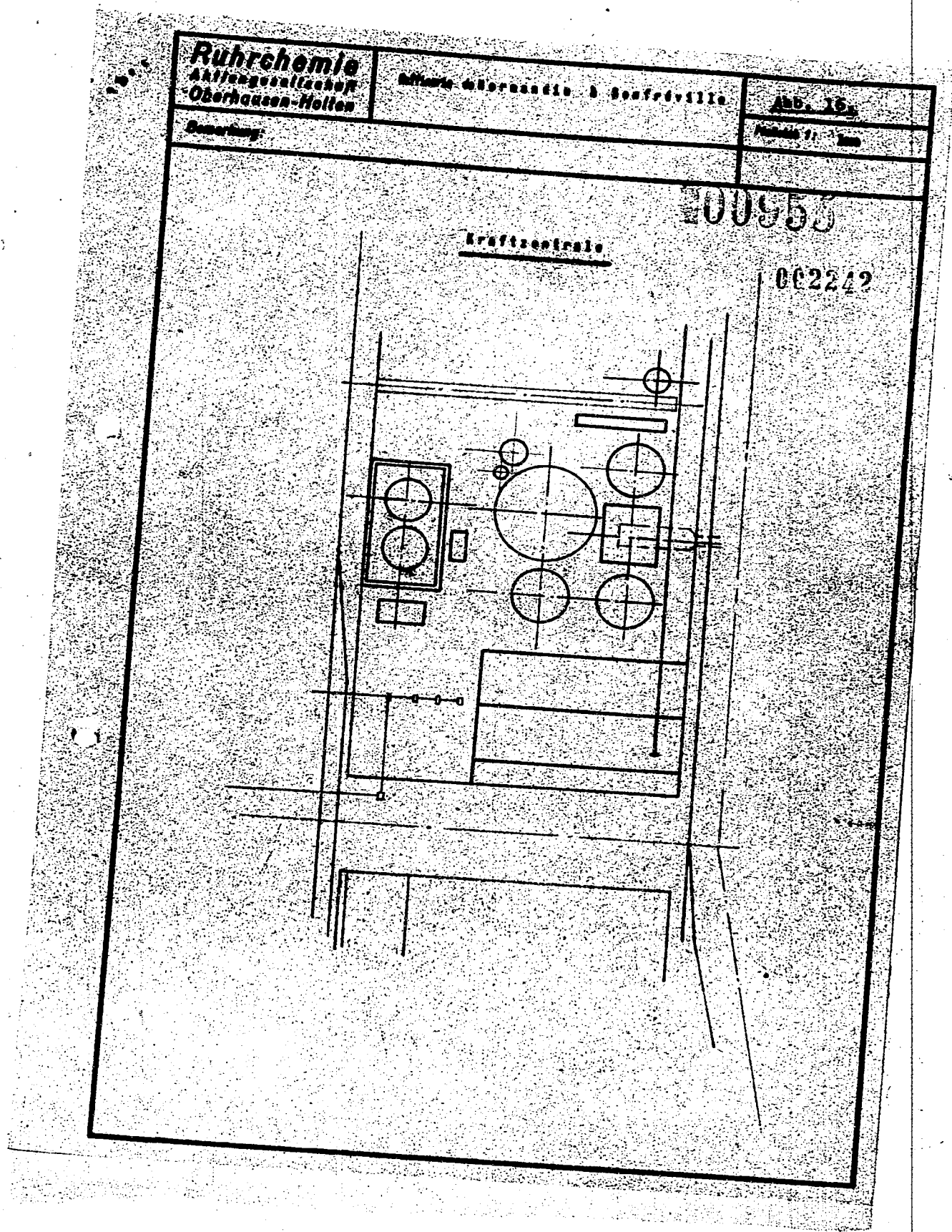
002241



3 Stk. nach Filter  
gemäß L. 09  
(s. Skizze)

4 Stk. Kompressoren für Paraffin





Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. EL - Zr/Ma.  
40/40/2

000956

2

8. November 1940.

Herrn Dr. R o h e .

002243

Betrifft: USA-Ruhrchemie-Patente.

In der Anlage übersende ich die gewünschten  
Bemerkungen zu dem in der Liste vom 7.5.40 aufgeführten  
U.S.A.-Ruhrchemie-Patenten.

1 Anlage.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten  
Abt. HL - Tr/Ma.  
40/41/2

300957  
7. November 1940.

3

002244

A 816.

Durch das Verfahren gelingt es, hauptsächlich  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe mit Oefingehalten zwischen 20 und 30 % mit Ausbeuten bis zu 95 % in hochwertige flüssige Benzine umzusetzen ohne Anwendung von Katalysatoren. Die Benzinqualität ist besonders im Kleinvolumen hervorragend gut.

A 479.

Durch das Verfahren gelingt es, durch Umsetzung der wasserstoffreichen Fischer-Produkte mit Wasserstoffarmen Materialien eine gegenseitige Aufbesserung zu erzielen.

A 732.

Nach diesem Verfahren werden die ungewöhnlich guten Eigenschaften der Fischer-Dieselöle ausgenutzt, um die minderwertigen mineralischen Öle oder Specköle für hochwertige Dieselöle brauchbar zu machen. Die ausgezeichnete Schmelzbarkeit der Fischer-Öle und der hohe Literheizerwert der mineralischen oder sonstigen Zusatzstoffe ergänzen sich zu hervorragender Wirksamkeit.

A 1310.

Das Verfahren gibt eine sehr wichtige Arbeitsregel, um durch eine einfache Behandlung von Erzeobensinen usw. mit Bleicherde, Chlornachfolgerungen bis zu 20 Punkten zu erhalten. Infolge der Einfachheit und Billigkeit der Behandlungsweise kommt dem Verfahren in vielen Fällen hervorragende Bedeutung zu.

- 2 -



A 1333.

Das Verfahren stellt eine Verbesserung des vorigen Verfahrens dar in der Richtung, daß mit der Oktanahlverbesserung gleichzeitig eine Verbesserung hinsichtlich Gumibildung erzielt wird.

A 1336.

Nach diesem Verfahren wird die Aromatisierung mit einem speziellen, wesentliche Vorteile bietenden neuen Kontakt durchgeführt, der sich durch besondere chemische und mechanische Haltbarkeit sowie durch günstige Umsetzungsbedingungen von den früheren, bisher bekannten Kontakten herhebt.

A 375.

Mit diesem Verfahren wird ein neuer wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung hochwertiger synthetischer Schmieröle von Viackositätsindex beispielsweise über 100  $\bar{V}$  von extrem tiefen Stockpunkten bei hoher Viackosität angegeben.

A 592.

Hier wird ein Verfahren beschrieben, das auch in der technischen Anwendung gestattet, mit besonders großer Ausbeute Schmieröle hoher Qualität auf Grundlage der Fischer-Synthese zu erzeugen.

A 395.

Nach diesem Verfahren werden durch eine auf besonderem Wege geleitete Polymerisation von Äthylbenzol und Propylbenzol hochviskose Polymerisate hergestellt, die als Schmierölvorbereitungsmittel dienen. Der besondere technische Reiz des Verfahrens besteht in der Möglichkeit der günstigen Verwendung von Äthylbenzol und Propylbenzol, die beispielsweise bei Erzkohlen-

in großer Menge anfallen und im Gegensatz zu Nutylen für die Herstellung hochwertiger Benzine nicht infrage kommen.

A 369.

Das Verfahren hat dieselbe Bedeutung wie A. 365.

A 667.

Nach diesem Verfahren gelingt es, die Umsetzung von Olefinen zu Ölen unter Einwirkung von Metallhalogenid-Kontakten unter besonders geringem Aufwand an dem Halblegeniden, dabei aber trotzdem mit ausgezeichneter Ausbeute und unter Aufrechterhaltung einer sehr gleichmäßigen Beschaffenheit der Polymerisate durchzuführen.

A 698.

Das Verfahren stellt eine Verbesserung des Verfahrens nach A 667 dar. Es hat sich in technischem Großbetrieb besonders gut bewährt. Sowohl die Ausnutzung der Olefine als auch die Qualität der Öle wird nach dem Verfahren besonders gut. Das Verfahren gibt aber auch die Grundlage für die Einstellung der Gesamtviskosität des Polymerisates zwecks Anpassung der erzeugten Ölqualität an die besonderen Bedürfnisse des Marktes.

A 1001.

Das Verfahren stellt eine Weiterbildung des Verfahrens A 698 dar und schützt besonders die Mittel, durch die es auf Grund des Verfahrens A 698 gelingt, die oben schon genannte Steuerung der Viskosität durchzuführen.

300850

092247

A 1032.

In diesem Verfahren werden die näheren Qualitätsbedingungen klargestellt, die <sup>von</sup> Crackprodukten erfüllt <sup>werden</sup> müssen, wenn sie hochwertige Schmierölpolymerisate ergeben sollen. Das Verfahren gibt dem Crack-Fachmann wichtige Grundlagen, nach denen es ihm möglich ist, die Crackung der Kohlenwasserstoffe so durchzuführen, wie es für die nachfolgende Polymerisation wünschenswert ist.

A 1094.

Nach dem Verfahren gelingt es, in einfacher und billiger Weise die Polymerisationsprodukte aus Metallkatalysator-Polymerisationsprozessen, beispielsweise Polymerisationen von Olefinen zu Schmierölen, vollständig chlorfrei zu machen. Das Verfahren hat eine außerordentliche Bedeutung, da sowohl für die Weiterverarbeitung als auch für die praktische Anwendung von durch Polymerisation hergestellten Schmierölen eine ausreichende Chlorfreiheit Grundbedingung ist.

A 1118.

Nach diesem Verfahren gelingt es, die Alterungseigenschaften der synthetischen Schmieröle, die auf Grundlage der Polymerisation von olefinischen Kohlenwasserstoffen erzeugt werden sind, wesentlich zu verbessern. Aber nicht nur die Alterungseigenschaften werden verbessert, sondern auch die thermische Stabilität, d.h., die Öle werden für hoch beanspruchte, heiße Maschinenteile in hervorragendem Maße brauchbar. Dabei ist das Verfahren billig und gut in den ganzen Arbeitsgang der synthetischen Schmierölherstellung einzufügen.



A 132.

Das Verfahren schützt die Herstellung von Acetylen aus Methan und Ethan, und zwar sind durch das Verfahren gerade die grundlegenden Arbeitsbedingungen unter Schutz gestellt, die in eingehenden Entwicklungsarbeiten nicht nur laboratoriumsmäßig klargestellt, sondern auch technisch erhärtet werden konnten.

A 222.

Nach dem Verfahren gelingt durch eine einfache Vorsehmaßnahme die praktisch vollständige Befreiung des Acetylen von Diacetylen. Das Verfahren ist besonders wichtig in Verbindung mit A 132, für das<sup>da</sup> thermisch hergestelltes Acetylen 3 - 5 % Diacetylen enthält, das seine Verwendbarkeit weitgehend einschränkt.

A 317.

Nach dem Verfahren wird ein besonders einfacher und eleganter Prozeß geschützt zur Verwandlung von metallischem Aluminium in wasserfreies Aluminiumchlorid, der es geradezu erlaubt, das oft nicht leicht zu beschaffende und in Lagerung usw. unangenehme Aluminiumchlorid durch metallisches Aluminium zu ersetzen.

A 327.

Nach dem Verfahren gelingt es, ohne vorherige Abtrennung von Acetylen dieses in Gegenwart von Wasserstoff zu chlorieren und die Chlorierungsprodukte direkt zu gewinnen., es ist also als Weiterverarbeitungsverfahren des nach A 132 hergestellten Acetylen wichtig.

A 245.

Nach dem Verfahren gelingt es, ohne Anwendung von Kontakten, lediglich durch richtig geführte thermische Behandlung, aus Methan und Ammoniak hohe Ausbeuten an Acetylen einerseits und Hiansäure andererseits zu erzielen.

A 208.

Hier wird eine besondere Ofenkonstruktion beschrieben, die in vielen technischen Einzelheiten durchgearbeitet wurde und besonders günstige Bedingungen auf der einen Seite für die obengeschilderte Acetylen-, auf der anderen Seite für die gleichfalls obengeschilderte Hiansäure-Synthese aufweist.

A 246 und A 512.

Hier wird eine andere Vorrichtung beschrieben, die für die gleichen Zwecke gedacht ist, wie die in A 208 beschriebene Vorrichtung. Der Ofen hat sich in hervorragendem Maße in jahrelangen technischen und halbttechnischen Erproben für die verschiedensten Umsetzungen bewährt, die, wie die Dehydrierung von Methan zu Acetylen oder Methan zu Kohlen bzw. Acetylen usw., bei hohen bzw. extrem hohen Temperaturen arbeiten.

A 247.

Hier wird ein Flammschutzmittel beschrieben, das hervorragende Feuerwiderstandseigenschaften dadurch hat, daß es bei Einwirkung von Hitze zu einer hochgewölbten, schmelzigen, unverbrechlichen Schicht aufquillt, die das mit dem Flammschutzmittel gestrichene Holz gegen die Hitze einwirkung isoliert und so die Entzündung sicher verhindert.