

in flüssiger Phase mit einer theoretisch sehr kleinen Menge Sulfid beliebig viel Nitroverbindung zum Amin zu reduzieren. Dies käme also auf eine katalytische Reduktion mit komprimierten Wasserstoff hinaus.

Die Gewinnung aromatischer Amine durch katalytische Reduktion der Nitroverbindungen mit Wasserstoff ist schon lange bekannt. Sie ist auf verschiedene Weise durchgeführt worden, meist drucklos im Dampfzustand. 1.)

Von Verfahren, die unter Druck und in flüssiger Phase arbeiten wollen, sind bekannt:

- 1.) D.R.P. 329 773 und 334 964 von Brochet, mit Nickel und Unedelmetallen, ev. in organischen Lösungsmitteln bei 10-15 at und über 100°, nach dem zweiten in alkalischen Medium;
- 2.) D.R.P. 281 100 und Zus. 343 324 von v. Girsewald mit Metallen oder Metalloxyden (z.B. Fe) bei Gegenwart von Wasser unter 200 at bei Temp. über den Siedepunkten der betreffenden Amine. Nach dem Zusatz sollen zur Wärmeabfuhr großflächige Körper zugegeben werden.
- 3.) F.P. 527 400 von Lance mit Ni, Co, Fe, Cu unter Druck bei 300° mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen.

Diese Druckverfahren setzen entweder sehr reine Gase und Nitroverbindungen voraus, oder sie arbeiten bei ziemlich hohen Temperaturen. Ein Verfahren nach oben skizzierten Prinzip hätte vor ihnen den Vorzug, daß Schwefelverbindungen weder im Gas noch in den Nitrokörpern stören würden und daß es ein Arbeiten bei mäßig

1) Die Literatur hierüber ist sehr umfangreich.

erhöhten Temperaturen gestattet würde. Die Gegenwart von verunreinigenden Schwefelverbindungen bietet u.U. noch Vorteile, weil sie keine hydrierende oder NH_3 -abspaltende Wirkung stark hydrierender Kontakte, wie Ni usw. vernichtet und gegebenenfalls bei hinreichend großem Gehalt den Zusatz weiterer S-Verbindungen unnötig macht.

In periodischen Autoklavenversuchen zeigte sich, daß sich die Reduktion eine Anzahl verschiedenster aromatischer Nitroverbindungen auf die genannte Weise am zweckmäßigsten mit Eisen in irgend einer Form enthaltenden Kontakten durchführen ließ. Der verwendete Wasserstoff kann außer inerten Gasen auch Kohlenoxyd enthalten, welches sich dann an der Reaktion beteiligt. Die zugefügte oder während des Prozesses entstandene Ammonsulfidlösung wird nach ihrer Oxydation zum Thiosulfat nicht restlos wieder zum Sulfid reduziert, sondern zerfällt in bekannter Weise zum kleinen Teile in Sulfid und Sulfat. Durch geeignete Wahl der Bedingungen läßt sich die Reaktion so leiten, daß neben dem Amin eine reine Sulfatlösung erhalten wird. Die Ergebnisse dieser Versuche führten zu den Patentanmeldungen

J 28 870 / 129 q v. 21.8.26, O.Z. 3729,

mit Zusatz J 29 918 / 12 q v. 31.12.26, O.Z. 3921

und J 29 103 / 12 q v. 22. 9.26, O.Z. 3757.

Die Arbeit wurde dann in der Richtung fortgesetzt, daß versucht wurde, unter Beschränkung auf das Nitrobenzol, das Verfahren kontinuierlich zu gestalten und die für eine Übertragung ins Große schwierige Frage der Wärmeabfuhr zu lösen. Nachdem derartige Versuche im Laboratorium befriedigend ausgefallen waren, wurde das Verfahren in größerem Maßstabe ausprobiert.

Mit Hilfe der hierbei gewonnenen Unterlagen wurde eine

Kostenschätzung für einen Betrieb von 10 bzw. 20 Tafe mit eigener Kompressionsanlage aufgestellt, unter Benutzung des drucklosen Rückgases der Ammoniakfabrik als Wasserstoffquelle. Da sich beim Vergleich mit den von Ludwigshafen mitgeteilten Betriebskosten für das drucklose katalytische Verfahren kein wesentlicher Unterschied ergab, wurden die Versuche bis auf weiteres eingestellt.

Im folgenden wird zusammenfassend, aber getrennt nach den einzelnen Abschnitten der Arbeit berichtet.

B. Experimentelles.I. Autoklavenversuche.1.) Arbeitsweise.

Als Reaktionsgefäß diente ein liegendes, Al-gefüttertes Hochdruckrohr von 58 mm \varnothing und ca. 1 Liter Inhalt, mit Thermometerrohr, Gaszuführung und Manometer versehen. Es war von einem Ölbadmantel fest umgeben und befand sich in einem gasbeheizten Luftbad, aus dem nur die Flanschen und Deckel herausragten. Das Hochdruckrohr mit Ölbad war darin um seine Längsachse drehbar. Die Rührung wurde durch einen vierflächigen Al-Blecheinsatz, solange wie das Rohr, bewirkt.

Es wurde periodisch gearbeitet. Nach der Beschickung wurde das Rohr in Umdrehung versetzt und aufgeheizt. Der durch Wasserstoffverbrauch sinkende Druck wurde von Zeit zu Zeit ergänzt bis Druckkonstanz eintrat. Der verbrauchte Wasserstoff wurde aus Druckabnahme und Autoklavenleerraum nach dem Abstellen und Abkühlen annähernd berechnet.

Als Kontakte wurden hauptsächlich die bei den Versuchen über die Reduktion der Polysulfidlösung unter Druck (s.o.) als vorteilhaft gefundenen Eisen- und Nickelkontakte verwendet, meist in Mengen von etwa 2-10% des Gewichtes der Nitroverbindung.

Als Sulfidlösung kam meist ca. 10%ige Ammonsulfidlösung in gleicher oder geringerer Menge als die Nitroverbindung zur Verwendung. Es wurden aber auch Versuche mit Thiosulfatlösung, mit NH_3 -Wasser und Schwefel, mit NH_3 -Wasser ohne Schwefel usw. angestellt.

Reduktionsmittel war Bomben-Wasserstoff aus dem Betrieb, Bomben-Kohlensäure und ein selbst hergestelltes komprimiertes Gemisch aus beiden.

An Nitroverbindungen wurden auf ihre Reduzierbarkeit geprüft:

- a) Nitrobenzol,
- b) m - Dinitrobenzol,
- c) p - Nitrophenol,
- d) o - Nitranilin,
- e) p - Nitranilin.

Nach der Reduktion wurde das Anilin als solches, die Diamine und das Aminophenol als Chlorhydrate abgeschieden.

Der Temperaturbereich der Versuche lag zwischen 100° und 220°C .

2.) Ergebnisse.

Von der Mitteilung der einzelnen Versuchszahlen wird Abstand genommen, da sie sich kurz und übersichtlich nur schwierig zusammenstellen lassen. Die wesentlichsten Versuche sind in den oben zitierten Anmeldungen als Beispiele angeführt.

Zusammenfassend ergab sich folgendes:

Die Reaktion beginnt bei 100° . Ihre Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Trotzdem dauert bei der gewählten Versuchsanordnung auch über 200° die Reduktion einige Stunden.

Die Form des zugegebenen Schwefels ist belanglos. Nur Sulfat ist wirkungslos. Es genügen einige Gewichtsprocente Schwefel von der Menge der Nitroverbindung.

Er liegt am Ende des Versuches nicht restlos als Ammonsulfid vor, sondern stets sind auch wechselnde Mengen Sulfat vorhanden.

Eisen- und Nickelkontakte sind am wirksamsten. Des Nickel ist dem Eisen nur wenig überlegen. Die Art des Katalysators, ob Metall, Oxyd, Sulfid oder Carbonat, ist ohne Einfluß. Ist hinreichend Schwefel zugefügt worden, so liegt der Kontakt am Schluß als Sulfid, andernfalls als Oxyd vor.

Kommt der Kontakt als Sulfid zur Anwendung, so ist weiterer Schwefelzusatz überflüssig. Die Reaktion erfolgt dann schon in Gegenwart von NH_3 -Wasser.

Metallisches Eisen und Nickel reduzieren katalytisch auch in Abwesenheit von Schwefel aller Art bei den genannten Temperaturen für sich schon mit Wasserstoff. Dabei wird aber das Eisen allmählich oxydiert und verliert dann seine katalytischen Fähigkeiten, läßt sich also auf die Dauer nicht als Kontakt verwenden.

Nickel seinerseits übt auf reines Nitrobenzol mit Elektrolyt-Wasserstoff außer der Reduktion auch eine hydrierende Wirkung aus. Neben Anilin wurde reichlich Hexahydroanilin gefunden. 2)

Die Reduktion in Gegenwart obiger Schwefellösungen bietet also in beiden Fällen wesentliche Vorteile. Die erhaltenen Amine sind frei von Neben- und Spaltprodukten, die Ausbeuten über 90 bis 100% der Theorie. Die Nitroverbindung wird restlos reduziert.

Wasserstoff eignet sich am besten als Reduktionsgas. Aber auch Wasserstoff-Kohlenoxydgemische und selbst reines CO reduzieren, wenn auch langsamer. Die dabei entstehende CO_2

2) Vergl. Ipatiew B. 31, 991 (1908).

führt bei höheren NH_3 -Konzentrationen zur Abscheidung von Ammoniumbicarbonat. Außerdem bilden sich geringe Mengen Ammoniumformiat bei zunehmender NH_3 -Konzentration.

Auch die Wassergasreaktion findet statt, und zwar verläuft sie mit wachsender NH_3 -Konzentration umso rascher. Geht man nämlich von H_2 -freiem CO aus, so finden sich trotzdem nach Beendigung des Versuches größere Mengen Wasserstoff im Abgas. Vielleicht ist dies der Grund, daß überhaupt CO zur Reduktion befähigt ist, denn Wasserstoff muß hierbei auf jeden Fall auf irgendeine Weise gebildet werden, um wenigstens den Aminwasserstoff zu liefern.

Vergleichsversuche mit Wasser, bezw. 20% NH_3 -Wasser aber ohne Nitrobenzol und S-Verbindungen zeigten, daß unter gleichen Bedingungen wie sonst 16,5 % H_2 und 16% CO_2 , bezw. 48,6 % H_2 und 0,1 % CO_2 im Abgas enthalten waren. Versuche bei größeren $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen verliefen unbefriedigend. Der pH muß über 7 sein.

II. Kontinuierliche Versuche im Laboratorium.

Sie wurden sämtlich mit technischem Nitrobenzol II durchgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden zunächst auf ihre HCl -Löslichkeit geprüft und stets auch bei völliger Löslichkeit durch Wasserdampfdestillation der Gehalt an nicht ungesetztem Nitrobenzol bestimmt. Bei vollständigem Umsatz wurden die Rohaniline laufend im Vakuum destilliert, das Wasser und ein Vorlauf, insgesamt 11%, abgetrennt und der Destillationsrückstand (Harz) bestimmt. In der Hauptfraktion wurden Dichte, Siedeanalyse, Stockpunkt usw. nach I.G.-Analyse Nr. 31 ermittelt. Außerdem wurden die Reaktionswässer auf NH_3 , Sulfid, Sulfat und Thio-sulfat untersucht.

a) in 18 mg-Ofen.

Zweck: Feststellung der Möglichkeit des Arbeitens im strömenden Medium und Kontaktuntersuchungen.

1.) Arbeitsweise.

Zunächst wurden eine Anzahl Versuche in stehenden, 1 m langen, elektrisch von außen heizbaren Hochdruckrohren mit ca. 100 cm Kontakt angestellt, die der Wasserstoff teils von oben nach unten, teils umgekehrt durchströmte, nachdem er vorher in einem heizbaren Verdunster mit $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ und H_2O -Dampf beladen worden war. Das Nitrobenzol tropfte von oben aus einem Vorratsgefäß unter Druck auf den Kontakt, und das Reaktionsprodukt wurde in einem Abstreifer gesammelt.

In einer anderen Versuchsreihe traten sowohl Nitrobenzol, wie beladener Wasserstoff unten in den Ofen ein und verließen ihn am oberen Ende über einem Abscheider.

Arbeitstemp.: 200° . Arbeitsdruck: 200 at.

Gas: Wasserstoff mit 4 % N_2 mit 50 l/h.

Nitrobenzol: 10 cm/h.

2.) Ergebnisse.

Es gelingt nur bei Eisen-² und Nickelkontakten¹ unter den angegebenen Bedingungen bei Berieselung von oben vollständigen Umsatz zu erzielen. Die Kontakte müssen mechanisch fest sein, da sie sonst in kurzer Zeit zerfallen. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , U_3O_8 -Kontakte arbeiten unbefriedigend.

Von den Eisenkontakten bewährten sich Eisenoxyd auf Bimsstein, Kiesabbrände und Eisen-reicher Bauxit, während schwedischer Eisenschwamm und geschmolzenes FeS bald zerfielen und die Mineralkontakte Rußil und Chrom Eisenstein sowie geschmolzenes Fe_3O_4 weniger wirksam waren.

-11-

Als Kontakt wurden anfänglich Bauxit und Kiesabbrände, später wegen seiner größeren Festigkeit ausschließlich Bimsstein, mit Eisenoxyd überzogen, verwendet.

Das Eisenoxyd wurde teils durch Wälzen des schwach angefeuchteten Bimssteins in Eisenrot, aus Fe-Carbonyl hergestellt, teils durch Tränken mit Eisennitratlösung und Erhitzen aufgebracht und zwar in Mengen von etwa 4 %. Das Zersetzende Nitrates mußte bei möglichst tiefer Temperatur vorgenommen werden, denn nur schwach erhitztes Fe_2O_3 setzt sich mit Schwefelammonlösung sofort, auch schon in der Kälte, zu schwarzem Sulfid um und ist in dieser Form ein wirksamer Kontakt, während stark geblühtes Fe_2O_3 unverändert seine rote Farbe beibehält und erst nach und nach wirksam wird. Daher wurden die Nitratkontakte vielfach zuvor mit Wasserstoff zu Fe oder FeO reduziert, die sich dann durch Schwefelammon leicht in Sulfid verwandeln ließen.

Alle diese Versuche wurden nach den vorhergehenden Erfahrungen (s.o.) als Berieselungsversuche durchgeführt im Temp.-Bereich von 160° - 200° C; das Gas teils im Gleich-, teils im Gegenstrom.

Zur Verwendung kam Betriebswasserstoff mit 4 % N, Frischgas mit ca. 75 % H_2 und Kreislaufgas mit ca. 69 % H_2 bei 200 at, ferner Co - H_2 - Gemische mit 5 und 10 und 50% CO. Die Strömung wurde mit dem entspannten Gas reguliert.

A) Ergebnisse.

Der Wasserstoff ließ sich im Gleichstrom bei H_2 - H_2 -Gemischen soweit ausnutzen, daß bei völligem Umsatz ein Endgas mit wenigen Prozenten H_2 entspannt werden konnte. Bei unvollkommenem Umsatz wurde sogar u. U. der H_2 völlig verbraucht und reiner

H_2 entspannt. Es empfiehlt sich jedoch mit Rücksicht auf die Gewähr eines restlosen Umsatzes ein Gas mit 10 - 15 % H_2 zu entspannen. Dies bedeutet für Betriebswasserstoff eine 99%ige, für Frischgas eine etwa 97%ige, für Kreislaufgas eine etwaige 96%ige Ausbeute an Wasserstoff.

Im Gegenstrom läßt sich zwar Ähnliches erreichen. Es zeigte sich aber durch Gasanalysenkontrolle, daß hierbei der Wasserstoffgehalt fast auf der ganzen Länge des Ofens gleich hoch ist. Das Reaktion muß sich also ziemlich weit unten abspielen, was die Betriebssicherheit für einen völligen Umsatz gefährdet.

Die Versuche mit CO-haltigen Gasen führten inbezug auf Gasausnutzung zu keinen brauchbaren Ergebnissen, da sich durch Nebenproduktbildung (s.u.) Verstopfungen einstellten, die frühzeitige Unterbrechungen verursachten. Sie wurden später unter anderen Bedingungen wieder aufgenommen und werden weiter unten besprochen.

Die erhaltenen Aniline sind in rohem Zustande hellbraune Öle, die an Licht und Luft infolge ihres geringen Gehaltes an Aminophenolen rasch nachdunkeln. Sie enthalten geringe Mengen (bis 0,1%) terpenartig riechende Kohlenwasserstoffe und 1 - 2 % nicht destillierbare Harze.

Ihr Erstarrungspunkt liegt etwas zu tief, meist zwischen - 7 und - 8°. Auch die Siedeanalyse ergibt ein zu hohes Intervall von 3 - 4°. Dagegen ist der S-Gehalt der Aniline stets unter 0,1%.

Bei nicht völligem Umsatz sind die Reaktionsprodukte von Azobenzol intensiv orangerot gefärbt. In einem Falle gelang es, einige Prozente Azobenzol zu isolieren, ebenso zugleich geringe Mengen Hydrazobenzol. Außerdem wächst der Gehalt an nicht destillierbarem Harz.

Die Versuche mit CO-haltigen Gasen lieferten auch bei völliger Reduktion in unregelmäßigen Mengen von 1 - 3 %, bei hohem CO-Gehalt zunehmend, ein kristallinisches Nebenprodukt, das sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt als Carbanilid erwies.

Der Durchsatz durch den Ofen betrug bis zu 300 g Nitrobenzol/Stde. Darüber erfolgte keine völlige Reduktion mehr, auch bei gesteigerter S-Zugabe nicht. Die Ausbeute schwankt um 90%.

Die S-Zugabe geschah in Form von ammoniakalischer und stöchiometrischer $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$ -Lösung, als Hydrosulfid und Polysulfidlösung. Unterschiede wurden nicht beobachtet. Es genügt eine Menge von 0,8 - 1 Gewichtsprozent Schwefel von der Nitrobenzolmenge. Dann enthält das Reaktionswasser kein Sulfid und Thio-sulfat, sondern ist eine 10-12%ige $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ -Lösung.

Die Wärmeabfuhr durch Innenkühlung ist ungenügend. Schwankungen in den durch Multithermographen registrierten Temperaturen (plötzliche Spitzen, die sich auch durch vermehrte Kühlung nicht vermeiden ließen) zeigten dies an. Messungen der durch das Kühlwasser abgeführten im Vergleich zur erzeugten Wärmemenge, ebenso wie die mangelhafte Ausbeute, die unbefriedigenden Eigenschaften des Anilins, die Entstehung von Nebenprodukten (K-W und Carbanilid) und die Verteerung des Kontaktes nach längerem Betrieb stützen diese Annahme.

Daher wurde bei weiteren Versuchen die Kühlung nach außen verlegt.

2.) Versuche mit Außenkühlung.

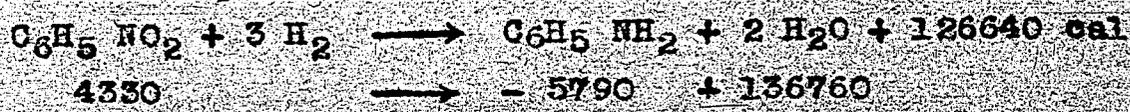
Bei einer Wärmeabfuhr durch Kühlung außerhalb des Reaktionsraumes kam hierbei nur ein besonderer Kühler und ein Wärmetransportmittel in Betracht. Das naheliegendste hierfür war,

das eigene Reaktionsprodukt, also das Anilin-Wassergemisch, wie es bei der Reaktion anfällt, im Kreislauf zu verwenden.

Diesem mußte das Nitrobenzol in solchen Mengen zugesetzt werden, daß die Temperatur des Gemisches bei völliger Reduktion nicht über eine gewisse Höhe stieg. In einem Kühler wird dann das Gemisch um das Temperaturintervall wieder abgekühlt und zugleich der durch Reduktion des zugesetzten Nitrobenzols entstandene Überschuss abgezapft und der Rest von neuem dem Prozeß zugeführt.

Über das Verhältnis vom Nitrobenzol zum Kreislaufgemisch gibt folgende thermische Berechnung Aufschluß.

Die Wärmetönung der Reaktion beträgt



für jedes g Nitrobenzol 1030 cal.

Die Bildungswärmen wurden aus den molekularen Verbrennungswärmen für Nitrobenzol (733,2) und Anilin (811,7) berechnet. Die spezifischen Wärmen über 200° C sind

für Nitrobenzol	ca. 0,4,
für Anilin	ca. 0,58.

Unter Verwendung dieser Zahlen berechnet sich für eine Temperaturerhöhung des Gemisches um 80° von 170 auf 250° bei einer Zusammensetzung desselben von 72,2 % Anilin und 27,8 % Wasser, wie sie sich durch die Reaktion einstellt, ein Zusatz von

5,4 Gewichts-% Nitrobenzol (aufgeheizt)
bezw. 4,05 Vol.-% auf das Volumen der Mischung
oder bei Nitrobenzol von 20°

5,8 Gewichts-%
bezw. 4,35 Vol.-%.

Vorbedingung für ein solches Verfahren war eine Mindesttemperatur von $160-170^{\circ}$ im Kreislauf, erstens, damit die Reaktion sofort mit genügender Geschwindigkeit ausbrach und zweitens, damit keine Entmischung des Kreislaufes erfolgte. Eine homogene, flüssige Phase ist zweifellos für die Reaktionsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Für das stöchiometrische Verhältnis Anilin - Wasser, wie es durch die Reaktion gegeben ist, tritt bei 157° Mischung ein. Die obere kritische Lösungstemperatur für das System Anilin-Wasser liegt bei 168° und wird durch die Gegenwart von NH_3 , wie durch eigens hierfür unternommene Versuche festgestellt wurde, nur wenig herabgedrückt. Sie liegt beispielsweise für $1/4$ iges NH_3 -Wasser bei 163° .

Weiterhin erschien für ein Kreislaufverfahren das Gleichstromprinzip für Gasflüssigkeit zweckmäßiger als der Gegenstrom aus folgenden Überlegungen. Zunächst hatten die vorhergehenden Versuche schon Nachteile beim Gegenstrombetrieb gezeigt (s.o.).

Dann sprachen folgende Gründe dagegen. Die Löslichkeiten der Hochdruckgase in der Flüssigkeit sind selbst bei den hohen Versuchstemperaturen nicht gering, wie ja überhaupt angenommen werden muß, daß nur der gelöste Wasserstoff reagiert, denn nur dieser kommt mit dem Kontakt in Berührung, der ständig von einer Flüssigkeitsschicht umhüllt ist.

Das Anilin-Wassergemisch löst etwa das 10-12fache Volumen Gas in entspanntem Zustand, wie wiederholt gemessen wurde.

Bei Gegenstrom würde das fertig reduzierte Gemisch mit dem eintretenden wasserstoffreichen Gas in Berührung kommen und sich daran aufsättigen, indem es selbst seinen gelösten N_2 an jenes abgibt und damit dessen Partialdruck erniedrigt.

Nach dem Umpumpen tritt es mit dem wasserstoffarmen Restgas zusammen, setzt sich mit ihm für die gelösten Gase ins Gleichgewicht, noch ehe für die Reduktion des Nitrobenzols merklich Wasserstoff verbraucht wird, und erhöht damit den Wasserstoffgehalt des Restgases.

Dadurch ist eine vorteilhafte Wasserstoffausnutzung unmöglich gemacht.

Es errechnet sich, wenn man obige Löslichkeit zu Grunde legt, eine Mindestgehalt von etwa 30% H₂, der nicht unterschritten werden kann. Daher wurden für die Kreislaufversuche zunächst die Berieselung im Gleichstrom in Aussicht genommen.

Arbeitsweise.

Die Apparatur war dieselbe wie bei den Versuchen unter b) Das Innenkühlrohr fiel fort. Eine kleine Hochdruckpumpe wurde als Kreislaufpumpe zugeschaltet. Restgas und Reaktionsprodukt verließen den Ofen am unteren Ende gemeinsam, gingen über ein auf 200° geheiztes Ansauggefäß für die Pumpe, von wo aus die Hauptmenge des Flüssigkeitgemisches zurückgepumpt wurde, während der Überschuß mit dem Restgas nach einem Schauglasabscheider strömte. Dort wurden sie getrennt entspannt und gemessen. Die zurückgepumpte, etwas abgekühlte Flüssigkeit wurde vor ihrem Wiedereintritt in den Ofen aufgeheizt.

Vom Kontakt gilt das oben gesagte. Er wurde in Pfefferkorngroße verwendet. Bei Neueinfüllung wurde er vor dem Versuch im Ofen einer Vorbehandlung mit Schwefelsäurelösung unterworfen und diese dann mit Wasser ausgespült. Die Schwefelung des Kontaktes mußte im Ofen vorgenommen werden, da er sich an der Luft sofort wieder oxydierte.

Der Nitrobenzolsaatz wurde so bemessen, daß er 1 % von der ungepumpten Flüssigkeitsmenge betrug, die beliebig verändert werden konnte.

Schwefelammonlösung konnte dem Kreislauf kurz vor dem Ofen zugesetzt werden.

Die Versuchstemperatur betrug 200° . Als Gase wurden nacheinander Betriebswasserstoff, Frischgas und ein CO - H₂ - Gemisch mit ca. 50% H₂ verwendet.

Ergebnisse.

Die Reduktion ging glatt von statten. Die Temperaturen blieben ganz konstant. Die Rohaniline waren hellbräunlich gefärbt und lieferten nach der Destillation wasserklare Öle, die nunmehr allen Vorschriften der I.G.-Analyse entsprachen. Die Vorläufe enthielten keine Kohlenwasserstoffe mehr. Der Gehalt an nicht destillierbaren Harzen ging bis auf 0,5 - 0,8 % zurück.

Die Ausbeuten an Anilin betragen regelmäßig 98-100 %. Die Gasausnutzung war gut, so wie oben bereits angegeben. Der Bedarf an Sulfidlösung verminderte sich stark. Anfänglich war überhaupt kein Zusatz nötig, da der Kontakt zum größten Teil aus Sulfid bestand. Im weiteren Verlauf genügten etwa 0,1 % der ungesetzten Nitrobenzolsmenge an Schwefel, sodaß im Reaktionswasser nur noch spurenweise Sulfidschwefel nachzuweisen war.

Der Kontakt dürfte also als ein niederes Eisenoxyd aufzufassen sein, denn er sieht schwarz aus, enthält nur sehr wenig Schwefel und oxydiert sich an der Luft, wobei er leicht dunkelrot anläuft.

Eine Verminderung seiner Wirksamkeit war bis zu einer

Dauer von 2 Wochen nicht zu beobachten, bis zu welcher Dauer einige Versuche ausgedehnt wurden.

Der Durchsatz ließ sich bis zu 130 cm³/h Nitrobenzol bei einer Kreislaufgeschwindigkeit von 3,2 l/h steigern, darüber hinaus erschienen dann Spuren Nitrobenzol im Anilin. Die Reaktionsprodukte wurden dann sehr rasch orangerot, dann braun bis schwarzviolett. Außerdem wurden bei der Destillation gelbe Öle erhalten, und die Menge des Destillationsrückstandes wuchs.

Die Raumzeitausbeute beträgt also bei 200° und dem gewählten Verhältnis zwischen Schütthöhe und Querschnitt etwas das Kontaktvolumen ein Tag. Sie läßt sich aber, wie sich später bei den größeren Versuchen zeigte, durch Temp.-Erhöhung wesentlich steigern.

Bei den Versuchen mit einem Gasgemisch von 44 % CO, 53% H₂ und 3 % N₂ wurde die Bildung von Carbanilid (s.o.) nicht mehr beobachtet. Es konnten glattmehrtägige Versuche durchgeführt werden. Im Gas ließ sich der Wasserstoff bis auf 11,4 % im Endgas ohne Schwierigkeit ausnutzen. Es hatte dabei folgende Zusammensetzung:

CO ₂	42,5 ,
CO	58,4 ,
H ₂	11,4 ,
N ₂	7,7 .

Daraus errechnet sich für obiges Eingangsgas eine Wasserstoffausbeute von 92 % und für CO zu 66 %. Die restliche CO₂ ist im Produkt gelöst, denn daraus entspannt sich bei 50-60fachen Volumen ein Gas mit 85 - 90 % CO₂. Bei Verwendung eines wasserstoffreicheren Gases würden also wahrscheinlich H₂, wie CO weitgehend zur

Reduktion ausgenutzt werden können. Versuche in dieser Richtung wurden noch nicht angestellt.

Die destillierten Aniline unterschieden sich nicht von den mit Wasserstoff allein hergestellten.

Bei diesen Versuchen stellten sich jedoch bei längerer Betriebszeit (15 Tage) Schwierigkeiten ein. Da die Reaktionswassermenge viel kleiner ist als bei Verwendung von Wasserstoff allein wegen der Beteiligung des CO an der Reduktion, tritt Abscheidung von Ammonbicarbonat ein, was zu Verstopfungen führt. Auffälligerweise findet sich in den Reaktionswässern auch kein Sulfid und Sulfat. Das Sulfat bleibt auf dem Kontakt und versalzt ihn, wodurch er mit der Zeit seine Wirksamkeit verliert. Er enthält nach dem Ausbau bis 4 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dagegen ist im Reaktionswasser außer Ammonbicarbonat in sehr geringer Menge Formiat vorhanden, und es besitzt wegen seines niederen pH schwach korrodierenden Eigenschaften gegenüber Eisen und Stahl.

Bei Verwendung von CO-freiem Reduktionsgas übt die Kreislaufflüssigkeit, so lange sie Nitrobenzol-frei ist, keine Korrosion auf Stahl und Eisen aus. Es genügt hierbei also nur an den Stellen ein Schutz durch Al-Futter, wo Nitrobenzol vorhanden ist. V 2 A ist auch hiergegen beständig.

Versuche im Gegenstrom mit Frischgas zeigten dasselbe Bild, wie die früher ohne Kreislauf durchgeführten. Auch hier ist der Gehalt an Wasserstoff schon in den untersten Kontaktschichten sehr niedrig und nur wenig höher als im Abgas. Sie wurden aus diesem Grunde und nach den oben geschilderten Erwägungen bald abgebrochen.

3.) Versuche nach anderem Prinzip.

Im Anschluß an diese Versuche, und nachdem bereits seit

Wochen mit der großen Apparatur gearbeitet worden war, werden diejenigen Versuche nochmals aufgenommen werden, die früher in dem 18 mm-Ofen unbefriedigend ausgefallen waren, nämlich nicht wie bisher die Flüssigkeit durch einen Gasraum rein zu lassen, sondern das Gas von unten in die Flüssigkeit treten und letztere langsam von unten nach oben durch die Kontaktschicht wandern zu lassen. Damals war mit ziemlich großen Gaseschwindigkeiten und unverdünntem Nitrobenzol gearbeitet worden. Nunmehr sollte es nochmals und zwar im Kreislauf bei der geringen Strömungsgeschwindigkeit eines weitgehend ausgenutzten Frischgases versucht werden, wenn auch zu befürchten war, daß durch das verhältnismäßig rasch aufsteigende Restgas Nitrobenzol mit hochgerissen würde, bevor es reduziert werden konnte.

A) Arbeitsweise.

oben beschrieben.

Die Kreislauf-Apparatur wurde unter Vertauschung von Ein- und Ausgang der Pumpenleitung entsprechend umgebaut. Das Nitrobenzol wurde in die Frischgaszuführung getropft und vom Gas in den Ofen mitgenommen und beide durch eine Al-Verteilung der Kreislaufflüssigkeit beigemischt. Im übrigen wurde in allem verfahren, wie früher vorgeschrieben. Nur die Temp. wurde bei 230° gehalten.

B) Ergebnisse.

Bei dieser Versuchsanordnung ließ sich überraschenderweise bei völligen Umsatz, brauchbaren Produkten und hoher H₂-Ausbeute die Raumzeitausbeute bisher vervierfachen. Die Versuche sind noch im Gange.

-11-

Als Nachteil stellte sich heraus, daß der Kontakt durch Ammoniumnitratabscheidung so stark verunreinigt, daß nach 4 Tagen seine Wirksamkeit stark nachließ. Er enthält nach dem Ausbau in den oberen Schichten 10, in den unteren 17% $(NH_4)_2SO_4$. Wahrscheinlich ist die Löslichkeit des Ammoniumnitrates in der Anilin-Wasser-Mischung sehr gering. Es wäre noch zu untersuchen, ob sich durch andere Einstellung der Kreislaufzusammensetzung -mehr Wasser als durch das stöchiometrische Verhältnis gegeben ist- diese Schwierigkeit beseitigen ließe, da sonst ein geregelter Betrieb auf die Dauer nicht denkbar ist. Ein Kreislauf mit mehr Wasser bietet auch den Vorteil eines günstigeren Verhältnisses des Nitrobenzolszusatzes wegen der höheren spezifischen Wärme des Wassers im Vergleich zum Anilin.

Ein Kreislauf nur mit Wasser als extremer Fall, der aber wohl nicht in Frage käme, würde nach den thermischen Berechnungen weiter oben unter gleichsonatigen Bedingungen (s.o.) einen Nitrobenzolsatz bei 20°C von

7,8 Gew.-%,

bzw. 5,9 Vol.-%

zulassen.

Ein Mittelweg dürfte am zweckmäßigsten sein, wenn auch die Löslichkeit des Nitrobenzols in Wasser bei dem in Betracht kommenden Verhältnis und den Versuchstemperaturen schon groß genug ist. Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.

III. Versuch im größeren Maßstabe.

Nachdem die ersten Laboratoriumsversuche im Kreislauf zu günstigen Ergebnissen geführt hatten, wurde daran gegangen,

sie in die Größere zu übertragen. Auch dabei wurde zunächst in Gleichstrom mit Berieselung des Kontaktes gearbeitet.

In einer leerstehenden Kammer des Baues 33a wurde nach beiliegender Schemaskizze eine Versuchsanordnung zusammengestellt. Alles wesentliche ist aus der Skizze ersichtlich. Größenverhältnisse und Verwendungszweck der einzelnen Teile sind eingetragen. Die Dampfleitungen sind grün, die Hochdruckleitungen rot, die Niederdruckleitungen blau angelegt.

In einzelnen ist folgendes ergänzend zu bemerken.

1.) Ofen.

Der Ofen, ein alter Regenerator der NH₃-Fabrik, war innen mit 4 mm Al-Blech gefüttert und außen isoliert. 1,2 cm Kontakt, haselnußgroße Bimssteinkörner mit 4,3 Gew.-% Fe durch Tränken mit konzentrierter Eisennitratlösung, Trocknen, Erhitzen auf 600° und Reduktion mit Wasserstoff bei 450° hergestellt, lag in 6 m hoher Schicht auf einem 1,50 m hohen Rost. Dicht darunter führte ein 1,20 m hohes Rohr über Ventil 55 das Endgas und das Überschussprodukt (s.o.) ab. 15 cm über dem Boden des Ofens befand sich der Abgang nach der Kreislaufpumpe.

Mit "Meßstellen" sind die Lötstellen eines 4fach-Thermoelements bezeichnet, das in einem V 2 A-Hochdruckschutzrohr steckte. Die kürzeste Lötstelle (2000 lg.) befand sich 1 m tief im Kontakt.

In einem 90 mm Ø Hochdruckrohr mit Schaugläsern, unmittelbar auf dem oberen Ofendeckel, saß die Meßdüse für die umgepumpte Flüssigkeit. Diese fiel frei auf eine Al-Blech-Verteilung, auf welche zugleich das eingepumpte Nitrobenzol spritzte.

2.) Pumpen.

Preßpumpe und Umlaufpumpe waren auf eine gemeinsame Welle gekuppelt. Ihre Leistungen standen im Verhältnis 1:25, ließen sich aber durch Umgänge regulieren. Die Ventile der Umlaufpumpe waren durch Wasser gekühlte Rohrleitungstücke von der Pumpe getrennt (s. u.).

3.) Kühler.

Die beiden stehenden Kühler sind ummantelte Hochdruckrohre. Der liegende Kühler ist ein Niederdruckkühler und wurde beim Entleeren des Ofens und beim Entspannen von Leitungsabschnitten bei Reparaturen (s. Skizze) verwendet.

4.) Der Wascher diente der Gewinnung des im Reaktionswasser gelöst Anilins. Er war 3 m hoch mit 15 mm ϕ Blechkörpern gefüllt. Die Überlaufhöhen für Nitrobenzol und gewaschenes Wasser waren so bemessen, daß über dem Nitrobenzol eine 2 m hohe Wasserschicht stand. Das Fallrohr für das Nitrobenzol tauchte 2 m tief ein.

5.) Die Vorratsgefäße waren geeicht und mit Meßskalen an den Standgläsern versehen, ebenso das kleine Meßgefäß unter dem Nitrobenzolansauggefäß, das der Leistungsregulierung der Preßpumpe diente.

6.) Die Leitungen.

Die Hochdruckgasleitung und Druckleitungen der Preßpumpe und Kreislaufpumpe waren zum Teil mit isolierten Heizmänteln für Hochdruckdampf umgeben. Der übrige Teil der Kreislaufleitung war mit Ausnahme des Kühlers ebenfalls isoliert.

7.) Das Druckgefäß zwischen den Ventilen 61 und 64 war ein 1 m langes, 90 mm ϕ Hochdruckrohr. Es wurde periodisch mit Schwefelammonlösung gefüllt. Diese ließ man dann durch Druckausgleich mit dem Eingangsgas allmählich in die Saugleitung der Kreislaufpumpe

einfließen.

B.) Das Wasserabtrenngefäß besaß (in der Skizze nicht angegeben) eine Scheidewand, die eine segmentartige Kammer abtrennte. Demnach wurde das Anilin-Wassergemisch entspannt, so es entgaste und sich dann im größeren Raum des Gefäßes voneinander schied.

B.) Betrieb.

Der Ofen wurde zunächst mit direktem Hochdruckdampf auf etwa 180° hochgeheizt. Dann wurden mit der Presspumpe bei geheizter Druckleitung ca. 200 Liter verdünnter 3-4%iger Schwefelammoniums- und anschließend 300 Liter Anilin eingepumpt und gleichzeitig mit Frischgas durch die geheizte Zuleitung angefüllt. Hierauf wurde zur Durchmischung und Deckung von Wärmeverlusten eine Zeit lang bei geheizter Kreislaufleitung umgepumpt, und dann bei $160-170^{\circ}$ ganz allmählich mit dem Nitrobenzolzusatz begonnen bei reduzierter Leistung der Kreislaufpumpe, Kontrolle durch Maßdüse (s.o.) Mit Ventil 14 wurde dann soviel Gas entspannt und nach der Niederdruckwaage reguliert, daß der Dichteschreiber die verlangte Gaszusammensetzung anzeigte. Dadurch wurde automatisch das Überschussprodukt über den Kühler in den Gasabscheider befördert, von wo es durch Ventil 13 in das Abtrenngefäß entspannt wurde.

Durch Einhalten des Anilinstandes darin lief das Wasser selbsttätig durch den Wascher in den Kanal. Hatten die Ofentemperaturen 200° erreicht, so wurden die Leistungen beider Pumpen auf die gewünschte Höhe gebracht und die Temperatur der Kreislauf Flüssigkeit mit ihrem Kühler reguliert. Sie wurde meist auf $180-190^{\circ}$ gehalten. Verbrauch an Nitrobenzol und Produktion an Anilin ergaben

sich aus den Ständen der Vorratsbehälter. Die Hochdruckgasanlage stellte sich selbsttätig ein. Beide Wagen und der Dichtschreiber registrierten bei Auswertung den Wasserstoffverbrauch. Die Kontakttemperaturen und Ofenein- und Ausgangstemperaturen des Kreislaufes wurden durch Multithermograph aufgezeichnet. 5 Arbeiter pro Schicht überwachten den Betrieb.

Ergebnisse:

Anfänglich machten die Stopfbüchsen der Pumpen, besonders der Kreislaufpumpe, deren Ventile sich zunächst noch im Pumpenkörper befanden, erhebliche Schwierigkeiten und ließen einen geregelten Betrieb nicht zu. Durch Verlegung der Ventile nach außen und Zwischenschaltung eines Wasser-gekühlten Leitungsstückes (siehe Skizze) blieb die Stopfbüchse kalt und dann auch längere Zeit dicht.

Bei solchen, einigermaßen störungsfreiem Betrieb gelang es, die Leistung des Ofens bei 250° höchster Kontakttemperatur und 5 Vol.-% Nitrobenzolzusatz auf 2 Tafe zu bringen, nachdem er zuvor schon eine Woche lang fast ununterbrochen mit 1,5 Tafe in Betrieb war. Leider machte sich gleich darauf nach 13 Kontaktbetriebsstagen eine größere Abstellung nötig. Inzwischen wurden dann die Versuche auf Veranlassung der Werkeleitung bis auf weiteres eingestellt.

Die Temperaturspanne im Ofen betrug bei dieser Höchstleistung 63°C . Die Reaktion spielte sich nach den Thermoelementanzeigen in den oberen $2/3$ des Ofens ab. Raumzeitausbeute: 1,67-faches Kontakt-Volumen/Tag. Ausbeute an Anilin: 99,5 %. Ausbeute an Wasserstoff: 93,5 %.

Das Rohanilin war ganz hellbraun, dunkelte aber bei Luftzutritt

rasch nach. Die destillierte Probe genügte vollkommen den Vorschriften der I.G.-Analyse. Der Destillationsrückstand war 0,3%. Die als Schwefelammonlösung zugesetzte Menge Schwefel betrug 0,03 Gewichts-% von Nitrobenzol.

Das Reaktionswasser enthielt außer 3,5 % Anilin noch

NH_3	6,8 g/l,
CO_2	3,6 "
$\text{S}^{\text{II}} - \text{S}$	0,22 "
$\text{SO}_4^{\text{II}} - \text{S}$	0,16 "
$\text{S}_2\text{O}_3^{\text{II}} - \text{S}$	0,51 "

Der Wascher besaß einen Wirkungsgrad von 96,6 %. Sein Abwasser enthielt 0,2 % Öl mit 55 % Anilin. Er arbeitete aber nur zufriedenstellend bei ganz gleichmäßigem Zufluß von Nitrobenzol und Reaktionswasser. Andernfalls wurde Nitrobenzol übergerissen.

Alle Zahlen dieses Versuches sind annähernd auch Durchschnittszahlen für alle anderen ungestört verlaufenen Betriebstage.

Bei der endgültigen Abstellung ergab sich folgende

Bilanz:

<u>Nitrobenzol II von Lu. erhalten</u>		<u>Rohanilin nach Lu. verschickt</u>	
in Fässern	9 600 kg	2 Kesselwagen Roh-	29 010 kg
in 2 Kesselwagen	30 950 "	anilin	
		mit 90 % Reihanilin	
		nach Brief von Lu.	= 26 100 "
zusammen	40 450 kg		
noch vorhandener Vorrat	4 600 "		
verarbeitet	35 850 kg	=	96 % Ausbeute.

In den 4 % Verlust sind sämtliche Verluste durch Undichtigkeiten, Reparaturen, Probenahmen, Lab.-Versuche usw. enthalten.

Trotz der nicht geringen Menge hergestellten Anilins

ist ein richtig gehender Dauerversuch noch nicht zustande gekommen. Der Betrieb mußte zu häufig infolge Undichtigkeiten und Reparaturen abgestellt werden.

Beim Wiederanfahren kam meist infolge der anfänglich niedrigen Temperaturen durch die Abkühlung beim Stehen geringe Mengen Nitrobenzol ins Produkt, sodaß die Sammelprodukte nicht ganz frei davon sind.

Solange nicht ein Dauerbetrieb über mehrere Wochen ungestört durchgeführt worden ist, läßt sich ein abschließendes Urteil noch nicht fällen.

Es hat sich aber gezeigt, daß sich der Prozeß auch in größerem Maßstabe verwirklichen läßt. Es hat sogar den Anschein, als ließe sich der Durchsatz durch den Ofen bis etwa 3 Tato steigern. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst stark mit der Temperatur, und der Nitrobenzolprozentsatz läßt sich wahrscheinlich noch weiter erhöhen.

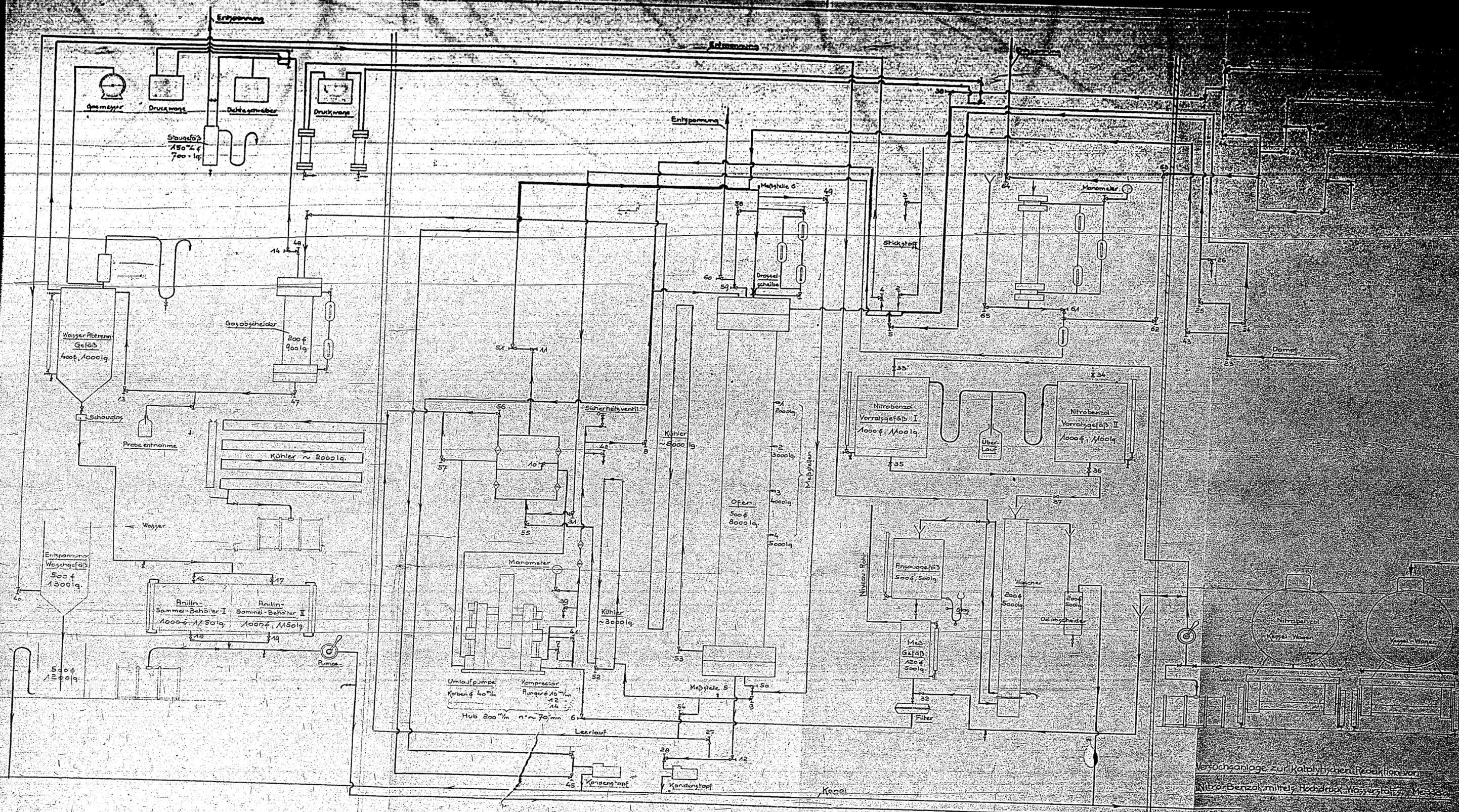
Trotzdem wird es angebracht sein, lieber auf dem anderen Wege, wie es zuletzt im Laboratoriumsversuch (s.o.) mit Erfolg beschritten wurde, weiter zu arbeiten, weil dabei die Raumzeitausbeuten wesentlich höher sind. Da sich ergeben hat, daß die Raumzeitausbeuten bei Berieselung im Großversuch noch höher waren als im Laboratoriumsversuch, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß nach dem anderen Prinzip auch im Großversuch mehr als die 4fache Raumzeitausbeute erreichbar ist. Man würde also mit einem 12 m langen Hochdruckrohr (500 mm ϕ) bei 2 cbm Kontakt über 12 Tato Anilin herstellen können. Ähnliche Zahlen werden sich bei Berieselung schwerlich erreichen lassen.

Hochdruck-
Was die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens

anbelangt, so gibt die nach Ludwigshafen abgesandte vergleichende Kostenschätzung über Hoch- und Niederdruckverfahren einigermaßen Aufschluß. Die Betriebskosten-Verrechnung der Methanolfabrik diente hierfür als Anhalt.

Wird, wie beim drucklosen Verfahren, entspanntes Rückgas der Ammoniakfabrik benutzt, das erst in eigener Kompressionsanlage auf Druck gebracht werden muß, so sind seine Kosten nur unwesentlich geringer als beim drucklosen Prozeß. Gibt aber die Ammoniakfabrik zur Niedrighaltung des Gehaltes an inerten Gasen Kreislaufgas zu ermäßigtem Preis unter Hochdruck ab, so dürfte ein Hochdruckverfahren, wie oben beschrieben, wesentlich billiger arbeiten.





Versuchsanlage zur katalytischen Reaktion von
 Nitro-Benzol mittels Hochdruck-Wasserstoff.

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

195

680000789

3042-65
30/10/2

V. Kaufmann, V. Wels, V. Werner / 195

Herstellung von Dieselöl aus Rohleuchtöl

durch Extraktion mit Naphthalin

3042

680000790

Dr. Kaufmann, Dr. Welz, Dr. Woerner

Herstellung von Dieselöl aus Kohlemittelöl durch Extraktion mit
Butan-SO₂

Dezember 1938

680000791

Herstellung von Dieselöl aus Kohlemittelöl durch Extraktion mit
Butan-SO₂

Gliederung

	Seite
A. <u>Einleitung</u>	2
I. Zweck der Versuche	2
II. Bisherige Versuche	2
B. <u>Gewinnung von Dieselöl</u>	4
I. Laboratoriums-Versuche	4
II. Versuche im halbtechnischen Maßstab	6
1) Frühere Versuche und neue Arbeitsweise	6
2) Entparaffinierung	8
3) Raffination in der Kolonne	10
a) Beschreibung der Versuchsapparatur	10
b) Mängel der Apparatur und ihre Beseitigung	10
c) Ergebnisse der Raffination	12
III. Motorisches Verhalten der erzeugten Dieselöle	17
C. <u>Schlußfolgerung</u>	18
Wirtschaftlichkeit des Verfahrens	19
D. <u>Zusammenfassung</u>	21

Herstellung von Dieselöl aus Kohlemittelöl durch Extraktion.A. Einleitung.I. Zweck der Versuche.

Deutschlands Bedarf an Dieselöl ist in den letzten Jahren beständig gestiegen. Er beträgt jetzt schon über 1 Million Tonne. Während die Benzinerzeugung aus einheimischen Rohstoffen als gelöst betrachtet werden kann, ist es bisher noch nicht möglich, einen wesentlichen Prozentsatz unseres Dieselölverbrauchs aus deutschen Rohstoffen zu decken. Dies gilt sowohl von einem Dieselöl mittlerer Qualität für den ortsfesten Dieselmotor als auch von einem hochwertigen Dieselöl mit einer Cetenzahl von möglichst über 50, wie es für moderne Fahrzeug-Dieselmotoren gebraucht wird. Hierfür stehen außer dem aus deutschem Erdöl gewinnbaren Dieselöl eine zwischen 200 und 300° siedende Fraktion vom Kogasin der Fischer-Synthese, das nach dem Tieftemperatur-Hydrierungsverfahren erzeugte Dieselöl und die Braunkohlen-Dieselmotorkraftstoffe zur Verfügung.

In diesem Zusammenhang sollte die Frage geprüft werden, ob das bei der Hydrierung der Kohle in der Sumpphase anfallende Produkt außer durch Druckhydrierung, durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln für die Herstellung von Dieselölen herangezogen werden kann.

II. Bisherige Versuche.

Bereits in früheren Versuchen wurde das Kohlemittelöl zur Gewinnung von Paraffinöl herangezogen (Bericht Dr. Weber v. 22.2.37). Das Paraffinöl sollte als Ausgangsmaterial für die Oppauer Paraffinoxidationsversuche dienen. Es wurden dafür Öle verlangt mit Molekülgrößen von 18-22 C-Atomen und Dichten von nur wenig über 0,800.

Die Entparaffinierung und Herstellung solcher paraffinischen Öle durch Behandlung von Kohlemittelöl mit selektiven Lösungsmitteln wurde seinerzeit einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dabei zeigte sich fl. SO_2 als bestes Entparaffinierungsmittel, da es bei hoher Filtrationsgeschwindigkeit auch das reinste Paraffin lieferte. Zur Gewinnung von Paraffinöl wurden die günstigsten Ergebnisse mit dem Lösungsmittelpaar SO_2 -Butan erzielt. Die Herstellung von Paraffinöl aus Kohlemittelöl hat jedoch dadurch bedeutend an Interesse verloren, daß es nach dem Fischer-Verfahren möglich ist, solche hochsiedenden paraffinischen Kohlenwasserstoffe in viel reinerer Form darzustellen.

Dafür wurde infolge des stetig steigenden Dieselölbedarfs das Kohlemittelöl als Rohstoff für die Erzeugung von Dieselöl in Erwägung gezogen. Chemisch gesehen verschob sich damit das Problem dahin, daß nicht nur die paraffinischen, sondern auch die naphthenischen Kohlenwasserstoffe aus dem Kohlemittelöl abgetrennt werden müssen, da die letzteren ebenfalls eine gute Zündwilligkeit besitzen. Nach den bei der Herstellung von Paraffinöl gesammelten Erfahrungen müßte sich die Trennung ebenfalls gut mit Butan und SO_2 bewerkstelligen lassen. Unter Berücksichtigung der bereits bei der Herstellung von Paraffinöl (Bericht Dr. Weber v. 22.2.37) in Bezug auf die Verwendbarkeit zahlreicher selektiver Lösungsmittel gesammelten Erfahrungen, wurden einige besonders geeignet erscheinende selektive Lösungsmittel wie Methanol, Methanol- H_2O , Methylformiat, Methanol-Methylformiat, Furfurol, SO_2 -Propan, SO_2 -Butan und SO_2 -Leichtbenzin zur Herstellung von Dieselölen herangezogen.

Die ersten Versuche in dieser Richtung zeigten dann auch, daß das Lösungsmittelpaar Butan- SO_2 nicht nur in Bezug auf die Ausbeute, sondern auch hinsichtlich aller Eigenschaften der genannten Öle die günstigsten Ergebnisse lieferte.

B. Gewinnung von Dieselöl.

I. Laboratoriums-Versuche.

Um die günstigsten Extraktionsbedingungen für die Herstellung von Dieselöl durch Extraktion mit SO_2 - Butan zu ermitteln, wurden zunächst systematische Kleinversuche im Laboratorium durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente eine Fraktion aus dem Kohleofen-Abstreiferprodukt (im folgenden als K.O.M.-Öl bezeichnet) mit den Siedegrenzen $200-325^\circ$. Da das Öl an verschiedenen Tagen von der Hydrierung bezogen wurde, war die Qualität oft verschieden.

Einer der wesentlichsten Faktoren für die Extraktion mit SO_2 und Butan ist die Temperaturabhängigkeit. Mehrere Handversuche in dieser Richtung ergaben, daß oberhalb -10° infolge des Siedens von SO_2 und der geringen Selektivität keine Schichtenbildung mehr auftritt, mit fallender Temperatur jedoch eine ständige Steigerung der Ausbeute an Raffinat und damit an Dieselöl eintritt (Tabelle 1). Die Ausbeutesteigerung ist am stärksten bei -30° . Unterhalb -40° ist sie nur noch als geringfügig anzusprechen. Die Eigenschaften der Raffinate, kenntlich an Dichte und A.P., werden bei einmaliger Extraktion besser mit fallender Temperatur, bei mehrmaliger Extraktion dagegen schlechter (vgl. Tabellen 1a mit 1b und Kurvenblatt 1). Unterhalb -40° treten keine wesentlichen Eigenschaftsveränderungen mehr auf. Daraus folgt, daß sich die Selektivität von SO_2 für bestimmte Kohlenwasserstoffe mit der Temperatur stark ändert. Man kann annehmen, daß paraffinische Kohlenwasserstoffe auch bei -20° im SO_2 so gut wie unlöslich, naphthenische dagegen besser löslich sind. Man erhält also bei höheren Temperaturen ein an Aliphaten reicheres Raffinat, während die naphthenischen Kohlenwasserstoffe größtenteils im Extrakt bleiben. Mit sinkender Temperatur steigt der Gehalt des Raffinates an naphthenischen Kohlenwasserstoffen, so daß sich bei tiefen Temperaturen die Aliphaten und Naphthene praktisch vollkommen erfassen lassen.

Als günstigste Temperatur für die Herstellung von Dieselölen ist nach diesen Ergebnissen eine solche von -40° oder tiefer anzusprechen.

Die Extraktionsmethode mit SO_2 -Butan erwies sich als sehr variationsfähig. So ist es durch Verändern der Lösungsmittelmengen möglich, Ausbeute und damit Qualität des Raffinates in beliebigem Maße zu verändern. Die Abhängigkeit der Ausbeute, Dichte und des Anilinpunktes von der angewandten SO_2 - und Butanmenge ist aus der Tabelle 2 zu ersehen.

Durch Erhöhen der Butanmenge oder Verringern der SO_2 -Menge wird die Raffinatausbeute gesteigert, während sich im gleichen Maße dadurch die Qualität der Öle verschlechtert. Bei gleichbleibendem Lösungsmittelverhältnis läßt sich durch Anwendung größerer Lösungsmittelmengen in Bezug auf Ausbeute und Qualität des Raffinates ein besserer Effekt als mit geringen Lösungsmittelmengen erzielen. Hieraus geht hervor, daß, je größer die angewandte Lösungsmittelmenge ist, umso vollständiger ^{ist} die Trennung der paraffinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffe von den anderen Bestandteilen des Öles.

Wie bereits bemerkt, war die Qualität des Öles oft sehr verschieden. Mit der Qualität des Ausgangsöles ändert sich aber auch die Qualität und Ausbeute des aus ihm erhaltenen Raffinates, und zwar ist die Ausbeute umso höher, je paraffinischer das Ausgangsöl ist (Tabelle 4).

Ebenso stark ist die Abhängigkeit der Raffinatausbeute und Qualität von dem Siedebereich des Ausgangsöles. Dabei wird eine umso höhere Raffinatausbeute erhalten, je niedriger die Siedegrenzen der Fraktion liegen (Tabelle 5).

Eine Verbesserung der Extraktionswirkung läßt sich bei stufenweiser Durchführung des Prozesses erreichen. Bei Anwendung gleicher Lösungsmittelmengen läßt sich dadurch ein Raffinat von besserer Qualität als mit einmaliger Extraktion erzielen (Tabelle 3). Die Qualitätsverbesserung kommt am besten in dem Gehalt des Raffinates an sauren Ölen zum Ausdruck. Je mehr Stufen zur Anwendung kommen, umso größer ist der erreichbare Raffinationsgrad. Der günstigste Raffinationsgrad müßte demnach bei einer Durchführung des Raffinationsprozesses in einer Kolonne im Gegenstrom zu erreichen sein.

Bei Extraktionstemperaturen von unter -30° treten in der Raffinatschicht bereits starke Paraffinabscheidungen auf, die eine Kolonnenextraktion unmöglich machen würden. Berücksichtigt man außerdem, daß für das erzeugte Dieselöl ein Trübungspunkt von -20° gefordert wird, so ist eine vorhergehende Entparaffinierung des Ausgangsöles unbedingt erforderlich.

Unter Zurückgreifen auf frühere Versuche wurde SO_2 als Entparaffinierungsmittel benutzt. Die Versuche mit SO_2 ergaben gute Filtrierbarkeit und reines Paraffin.

Es wurde z.B. ein Mittelöl von $d_{20} = 0,933$ mit 70% SO_2 bei -20° entparaffiniert. Dabei wurden 19 Gew.-% Paraffin ($d_{20} = 0,822$; A.P. 71,6; Stp. -2°) erhalten. Die Filterdauer für 1 kg betrug 9 Minuten. Das Filtrat ($d_{20} = 0,958$) hatte einen Trübungspunkt von -32° . Das Paraffin enthält noch verhältnismäßig viel tief stockende Anteile, die aus dem Paraffin abdestilliert und dem Raffinat zugesetzt werden können. Für einen Trübungspunkt von -20° konnten 50-60% an Paraffinvorlauf dem Raffinat zugesetzt werden.

Versuche im halbtechnischen Maßstab.

1) Frühere Versuche und neue Arbeitsweise.

Zur Herstellung von Paraffinöl wurden bereits früher Versuche im halbtechnischen Maßstab in einer Kolonne mit Butan und SO_2 durchgeführt. Bei diesem Extraktionsprozeß wurde das Öl, mit Butan gemischt, von unten in die Kolonne eingeführt, während das SO_2 im Gegenstrom dazu von oben herabrieselte. Die Extraktionstemperatur lag bei -25° . Das verwendete Öl war nicht entparaffiniert. Die Kolonne (Durchmesser 100 mm) war zur besseren Verteilung der Lösungsmittel mit Raschig-Ringen gefüllt.

Dabei ergab ein Ausgangsöl mit den Daten: $d_{20} = 0,940$,
A.P. $6,4^{\circ}$; Siedebereich $200-325^{\circ}$, folgende Ergebnisse:

Verhältnis			Tempe- ratur	P a r a f f i n ö l		
Öl Teile	Butan Teile	SO ₂ Teile		annähernde Ausbeute	d_{20}	A.P.
1	1,5	1,5	-25°	25 %	0,820-0,824	$65-68^{\circ}$
1	1	1,6	-25°	25 %	0,810-0,820	$70-75^{\circ}$
1	1	2	-25°	25 %	0,810-0,820	$71-75^{\circ}$

Das hierbei verwendete Arbeitsprinzip kann jedoch nur zur Herstellung von Paraffinöl benutzt werden. Für die Herstellung von Dieselöl müßte der in der Kolonne gebildete Extrakt nicht mit Öl-Butan, sondern mit reinem Butan extrahiert werden, demnach müßte also das Öl in die Mitte der Kolonne und die beiden Lösungsmittel Butan und SO₂ von unten und von oben im Gegenstrom zueinander in die Kolonne eingeführt werden.

Da, wie bereits beschrieben, für eine Herstellung von Dieselöl das Mittelöl vorher mit SO₂ entparaffiniert werden muß, wurde die Arbeitsweise wie folgt festgelegt.

Das aus der Entparaffinierung kommende Öl-SO₂-Gemisch wird zwecks Vorraffination bzw. Trennung in zwei Flüssigkeiten mit einer bestimmten Menge Butan gemischt und dieses Gemisch, auf -40° vorgekühlt, in die Mitte der Kolonne eingespritzt. Das Gemisch scheidet sich in der Kolonne in Raffinat und Extrakt. Diese werden durch in die Kolonne von oben eingeführtes SO₂ und von unten eingeführtes Butan nachraffiniert.

Durch diese Arbeitsweise wird vermieden, daß das aus der Entparaffinierung kommende Öl erst vom Lösungsmittel befreit werden muß. Außerdem wird dadurch das zur Entparaffinierung verwendete SO₂ auch gleichzeitig zur Raffination benutzt (Patentanmeldung).

2) Entparaffinierung.

Die Entparaffinierung erfolgte in einer Siebzentrifuge (Trommeldurchmesser 600 mm, Länge 250 mm). Die Arbeitsweise war folgende.

100 Liter Öl wurden in einem Rührbehälter auf eine bestimmte Temperatur vorgewärmt und dann eine bestimmte Menge SO_2 von derselben Temperatur hinzugegeben. Nachdem das Gemisch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt worden war, wurde es durch die gleichfalls gekühlte Zentrifuge geschickt. Die Filtriergeschwindigkeit betrug bei 2000 U/Min. 1200 Liter/m² Stunde. Nach der Filtration wurde das Paraffin bei 2800 U/Min. 5 Minuten lang trocken geschleudert. Zur Erzielung eines reinen Paraffins wurde dieses nach dem Trockenschleudern bei 500 U/Min. mit einer entsprechenden Menge SO_2 nachgewaschen.

Untersucht wurde die Abhängigkeit der Paraffinausbeute von der zum Fällen verwandten SO_2 -Menge und der Fällungstemperatur.

Mit einem Ausgangsöl von $d_{20} = 0,935$ und A.P. 15,8 wurden bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte erhalten:

Temperatur	Ölmenge Liter	SO_2 zum Fällen	SO_2 zum Waschen	Paraffin- ausbeute
-19°	100	60 Liter	30 Liter	7050 g
-18°	100	60 "	30 "	5860 g
-17°	100	60 "	30 "	4990 g

Wie erwartet steigt die gewonnene Paraffinmenge mit sinkender Fällungstemperatur.

Außerdem kann man auch durch Verändern der SO_2 -Menge die Paraffinausbeute beeinflussen, und zwar so, daß mit steigender SO_2 -Menge auch die Paraffinausbeute zunimmt.

Temperatur	Ölmenge Liter	SO_2 zum Fällen	SO_2 zum Waschen	Paraffin- ausbeute
-11°	100	35 Liter	15 Liter	5260 g
-19°	100	60 "	30 "	7050 g

Die Filtrierbarkeit erwies sich in allen Versuchen als gut. Die nach dem Ausschälen in der Zentrifuge zurückbleibende Schicht (ungefähr 5 mm stark) übte ebenfalls keinen Einfluß auf die Filtrierbarkeit aus. Es wurden z.B. 20 Chargen durchgesetzt, ohne die Schicht zu entfernen, jedoch konnte kein Nachlassen der Filtrierbarkeit beobachtet werden.

Das Öl hat nach dem Entparaffinieren einen Trübungspunkt von -25 bis -30° .

Besondere Bedeutung kommt der Entparaffinierung mit der geringsten SO_2 -Menge von 35 Ltr. zu, da, wie sich in dem Raffinationsverfahren zeigte, der SO_2 -Gehalt des Filtrates als besonders günstig für die Vorraffination anzusprechen ist. Es stellte sich aber bald heraus, daß bei dieser SO_2 -Menge die Entparaffinierungstemperatur von -20° nicht ausreicht, um Paraffinausscheidungen in der Kolonne zu vermeiden. Deshalb mußte das für den Raffinationsprozeß verwendete Öl bei -30° entparaffiniert werden. Bei Temperaturen unterhalb -30° und 35% SO_2 sinkt die Filtriergeschwindigkeit auf unter die Hälfte, sodaß so tiefe Temperaturen praktisch nicht mehr in Frage kommen. Bei der Anwendung von mehr als 50% SO_2 tritt bereits beim Paraffinausfällen eine Schichtenbildung auf, die sich im inhomogenen Ablauf des Filtrats bemerkbar macht.

Das durch Zentrifigieren gewonnene Paraffin unterscheidet sich von dem im Laboratorium unter ähnlichen Bedingungen gewonnenen durch Ausbente und Qualität. So wurde z.B. mit gleichem Ausgangsöl bei -20° im Laboratorium ca. 16% Paraffin vom Stp. -2° und A.P. $+72^{\circ}$ gefunden, beim Zentrifigieren im Durchschnitt 6% Paraffin vom Stp. $+14^{\circ}$ und A.P. 88° . Wahrscheinlich ist das im Laboratorium erhaltene Produkt mit ziemlich viel Mutterlauge behaftet, worauf auch der tiefere Stockpunkt und der niedrigere Anilinpunkt hindeuten.

Raffination in der Kolonne.

a) Beschreibung der Versuchsanordnung.

In Anlehnung an die Herstellung von Paraffinöl im halbtechnischen Maßstabe wurde für die Herstellung von Dieselöl eine mit Raschig-Ringen gefüllte, mit flüssigem NH_3 kühlbare Kolonne (Durchmesser 70 mm) benutzt. Nach dem bereits beschriebenen Arbeitsprinzip ist außer der Butaneinführung am unteren Ende und der SO_2 -Einführung am oberen Ende der Kolonne auch eine Zuleitung für das aus der Vorraffination kommende Gemisch in der Mitte der Kolonne vorgesehen. Der Ablauf des Extraktes sollte selbsttätig durch einen Syphon erfolgen, der so berechnet war, daß die Trennschicht zwischen Raffinat und Extrakt durch ein in der Mitte der Kolonne befindliches Schauglas beobachtet werden kann. Die Zuführung von Öl und Lösungsmittel erfolgte durch Zahnradpumpen über Tiefkühler, in denen die Flüssigkeit dann auf die für die Kolonne vorgesehenen Temperaturen vorgekühlt wurde. Eine Ausnahme bildete das SO_2 , das gasförmig aus einem Druckfaß entnommen und über ein Staurandmeßgerät gemessen wurde. Die aus der Kolonne abfließenden Raffinat- und Extraktmengen werden durch Pumpen in Verdampfer befördert, wo sie vom Lösungsmittel befreit werden.

b) Mängel der Apparatur und ihre Beseitigung.

Die zur Förderung und Regulierung der kleinen Mengen (1-6 Liter/Stunde) vorgesehenen Zahnradpumpen zeigten sich aus zwei Gründen als unbrauchbar.

1. Die Anwesenheit tiefsiedender Lösungsmittel wie SO_2 und Butan verursachen zeitweilige Dampfblasenbildung in der Pumpe, wodurch die Förderung sehr unregelmäßig wird.
2. Durch sofortiges Herauslösen des Schmieröles durch Butan und infolge der geringen Viskosität dieses Lösungsmittels beträgt die Betriebsdauer einer Zahnradpumpe nur wenige Minuten.

Die Förderung erfolgte deshalb aus Druckbehältern, wobei das Butan durch eigenen Dampfdruck (5 at), der durch Aufheizen des Butans auf 50° erzeugt wurde, und das Öl-SO₂-Gemisch durch Stickstoffdruck von 4 at gefördert wurde. Die Menge wurde mit Hilfe von Staurandmeßgeräten kontrolliert. Raffinat- und Extraktablauf erfolgte durch direkten Zulauf unter Zwischenschaltung eines Syphonrohres in die Verdampfer.

Außer der Förderung erwies sich auch die Regelung des Extraktlaufes durch den Syphon als ungeeignet. Bereits 2 Stunden nach dem Anfahren der Kolonne ging ein Gemisch von Raffinat und Extrakt am Raffinatüberlauf über, während am Extraktablauf kein Extrakt mehr erschien. Wird der Raffinat-ablauf abgesperrt, so geht auch am Extraktablauf ein Gemisch von Raffinat und Extrakt über. Wird von unten kein Butan in die Kolonne eingeleitet, die Kolonne also nur zur Trennung des aus der Vorraffination kommenden Öl-Butan-SO₂-Gemisches und Nachraffination des Raffinates mit SO₂ benutzt, so treten keine Störungen auf. Daraus geht hervor, daß die Störungen nicht auf Paraffinverstopfungen in der Kolonne, sondern wahrscheinlich auf Unterschiede im spez. Gew. des in der Kolonne und des im Syphonrohr vorhandenen Extraktes zurückzuführen sind. Diese Unterschiede im spez. Gew. erklären sich folgendermaßen:

Der die untere Hälfte der Kolonne ausfüllende Extrakt hat oben das spez. Gewicht des aus der Vorraffination kommenden Extraktes und wird, je mehr er sich dem Kolonnenboden nähert, von den ihm noch anhaftenden, spez. leichteren Raffinatstoffen befreit. Infolgedessen befindet sich der spez. schwerste Extrakt am Kolonnenboden und damit auch am Steigrohr des Syphons. Außerdem befindet sich durch das kontinuierlich von unten in die Kolonne eingeführte Butan immer eine bestimmte Menge mit Öl gesättigtes Butan in der Extraktschicht, die diese nach oben durchwandert und spez. leichter macht.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde das Syphonrohr ausgeschaltet und der Extraktablauf mit Hilfe eines Ventils am Kolonnenboden geregelt. Dabei wurde jeweils so gefahren, daß die Trennschicht im Schauglas zu beobachten war.

Bei der Herstellung von Dieselölen mit einer Dichte von über 0,890 konnte durch das in die Mitte der Kolonne eingespritzte, aus der Vorraffination kommende Gemisch keine Trennschicht im Schauglas mehr beobachtet werden. Deshalb wurde neben der Kolonne ein Standglas angebracht, das oberhalb des Schauglases mit dem Raffinat und unterhalb des Schauglases mit dem Extrakt in der Kolonne in Verbindung steht, sodaß im Standglas die Trennschicht zwischen Raffinat und Extrakt in der gleichen Höhe wie in der Kolonne erscheinen muß. Die geringere Schichtstärke und die Unabhängigkeit von der durch die Einspritzung in die Mitte der Kolonne verursachten Aufwirbelung des Extraktes ermöglichten eine bessere Beobachtung des Standes im Standglas als im Schauglas der Kolonne. Zur Unterscheidung von Raffinat und Extrakt befindet sich außerdem noch ein Schwimmer vom spez. Gew. 1 im Standglas, der auf der Trennschicht zwischen Raffinat und Extrakt schwimmen muß.

c) Ergebnisse der Raffination in der Kolonne.

Für den Raffinationsprozeß wurden 2 Kohlemittelöle benutzt, die durch Destillation aus Kalt- und Heißabstreifer gewonnen wurden. Sie sind durch folgende Daten gekennzeichnet:

	d_{20}	A.P.	Trübungs- punkt	Stock- punkt	Siede- grenzen
K.O.M.-Öl 1	0,955	12,6	-5°	-7°	230-335°
K.O.M.-Öl 2	0,948	13,6	-5°	-9,5°	185-325°

Der Gang des Raffinationsprozesses ist folgender:

Nach der Entparaffinierung bei -30° wird das Filtrat (300 Liter) in einen Druckbehälter gepumpt, wo gegebenenfalls noch der gewünschte SO₂-Gehalt des Öles eingestellt wird. Von dort wird das Öl-SO₂-Gemisch durch Stickstoffdruck (4 at) in einen Tiefkühler gedrückt, wo es mit einer entsprechenden Menge Butan zusammentrifft und auf -40° gekühlt wird. Der Prozeß wird als Vorraffination bezeichnet, da hier bereits Raffinat und Extrakt gebildet werden, diese sich aber beim Durchströmen

des Tiefkühlers nicht entmischen können. Dieses Gemisch wird in die Mitte der Kolonne eingeführt, wo es sich in Raffinat und Extrakt trennt und durch von unten eingeführtes Butan und durch von oben herabrieselndes SO_2 nachraffiniert wird. Raffinat und Extrakt fließen in die Verdampfer, werden dort vom Lösungsmittel befreit und stündlich abgezogen. Von dem stündlich anfallenden Raffinat werden Dichte und A.P., von dem Extrakt nur die Dichte bestimmt, um so ein Bild von dem Verlauf des Raffinationsprozesses zu gewinnen.

Es wurden 30 verschiedene Versuche durchgeführt. Davon wurden Versuch 1-15 mit K.O.M.-Öl 1 durchgeführt und zwar Versuch 1-2 unter Benutzung einer Zahnradpumpe zum Fördern von Öl- SO_2 , während in den Versuchen 9-15 das Öl- SO_2 -Gemisch aus einem Druckbehälter gefördert und mit einem Steurandmeßgerät gemessen wurde. Für die Versuche 16-30 wurde K.O.M.-Öl 2 benutzt.

Untersucht wurde die Abhängigkeit des Raffinationsprozesses von

der Butanmenge zur Vor- und Nachraffination,
dem Butanverhältnis in Vor- und Kolonnenraffination,
der SO_2 -Menge zur Kolonnenraffination und
dem SO_2 -Verhältnis in Vor- und Kolonnenraffination.

Allgemein kann zu diesen Versuchen folgendes gesagt werden:

Bei Raffinatausbeuten bis zu 40 Vol-% ließ sich die Trennschicht zwischen Raffinat und Extrakt gut beobachten. Die Versuche verliefen demgemäß glatt und mit stündlichen Schwankungen in der Dichte von 0,01 und im A.P. von 5° . Ob das aus der Vorraffination kommende Gemisch dabei in Raffinat- oder Extraktschicht eingeleitet wurde, war völlig gleich (vgl. Versuche 2 und 3). Bei höheren Ausbeuten konnte durch das Schauglas in der Kolonne keine Schicht mehr beobachtet werden, wodurch z.B. bei den Versuchen 7 und 8 Extrakt teilweise im Raffinatablauf mit überging. Auch nach dem Einbau des Standglases neben der Kolonne, waren solche Versuche schwer durchzuführen, da auch hier nicht immer eine Trennungsschicht zu erkennen war. Dadurch erklären sich bei solchen

Versuchen die größeren Schwankungen in den Eigenschaften der stündlich anfallenden Proben, in der Dichte bis zu 0,025 und im A.P. bis zu 10°.

Die Abhängigkeit der Raffination von der Butanmenge zur Vor- und Kolonnenraffination ist aus den Tabellen 6 und 7 zu ersehen. Wie bei den Handversuchen im Laboratorium, so steigt auch hier die Raffinatausbeute mit der zur Verwendung gelangenden Produktmenge. Im gleichen Maße wie die Ausbeute steigt, verschlechtert sich dabei die Qualität des Raffinates. Zweckmäßigerweise verwendet man dabei den größten Prozentsatz des Butans zur Kolonnenraffination, denn Versuche mit gleicher Gesamtbutanmenge, aber verschiedenem Butanverhältnis in Vor- und Kolonnenraffination zeigen, daß sich mit einem höheren Prozentsatz Butan zur Kolonnenraffination höhere Ausbeuten erzielen lassen (Tabelle 8).

Eine Prüfung der Abhängigkeit der Raffination von der SO₂-Menge ergab, daß mit wachsender SO₂-Menge die Raffinatausbeute sinkt, dafür aber die Qualität des Raffinates steigt (Tabelle 9). Dabei konnte mit der gleichen SO₂-Menge in der Kolonnenraffination eine größere Raffinationswirkung als in der Vorraffination erzielt werden. Die günstigsten Ergebnisse ergaben sich also bei Anwendung des gesamten SO₂ zur Kolonnenraffination (Tabelle 10). Dem stehen aber folgende Nachteile gegenüber:

1. Das zur Entparaffinierung verwendete SO₂ muß völlig abgetrieben werden, was zusätzliche Kosten verursachen würde.
2. Bei Raffinatausbeuten von über 45 Vol-% ist keine Trennungsschicht zwischen Raffinat und Extrakt zu erkennen, wodurch eine Lenkung des Raffinationsprozesses auf große Schwierigkeiten stoßen würde.

Durch Verwendung von SO₂ zur Vorraffination lassen sich solche Schwierigkeiten beseitigen, und zwar ist die Trennungsschicht umso deutlicher, je größer die SO₂-Menge zur Vorraffination ist. So lassen sich mit 35-40 % SO₂ zur Vorraffination Ausbeuten bis zu 56 Vol-% erzielen, ohne daß die Trennungsschicht verschwindet. Nach den erzielten Ergebnissen ist die Entparaf-

finierung mit 35 Vol-% SO_2 und Verwendung der gesamten, in dem Filtrat vorhandenen SO_2 -Menge zur Vorraffination als günstigste Arbeitsweise anzusprechen.

Die bei dem Raffinationsprozeß zur Anwendung kommenden Lösungsmittelmengen sind begrenzt. So beträgt z.B. bei Verwendung von 37% SO_2 zur Vorraffination die geringste noch mögliche Gesamt- SO_2 -Menge 75%. Mit weniger SO_2 läßt sich keine Trennung in der Kolonne mehr erreichen. Durch diese geringste SO_2 -Menge ist aber auch die verwendete Butanmenge für eine bestimmte Ausbeute festgelegt. Deshalb beträgt die für günstige Ergebnisse erforderliche Butanmenge 200-250%. Die Butanmenge ist jedoch nicht nur nach unten sondern auch nach oben begrenzt. Werden nämlich bei einem stündlichen Durchsatz von 4 Liter Öl mehr als 175 Vol-% Butan zur Kolonnenraffination verwendet, so kann keine klare Trennung zwischen Raffinat und Extrakt mehr erreicht werden.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse war es möglich, Dieselöle in folgenden Ausbeuten zu bekommen (Kurvenblatt 2):

36-38 Gew-% Ausbeute (bezogen auf Ausgangsöl) mit einer Cetenzahl von 52-55, 41% mit einer Cetenzahl von 48 und 46-49% mit einer Cetenzahl von 40-42. Die Öle hatten nach der Behandlung mit 1-2% Bleicherde eine helle Farbe, einen angenehmen Geruch und einen Trübungspunkt von unter -20° . Durch Hinzufügen eines Stockpunktserniedrigers (z.B. Parafflow) konnten mindestens 50% des gewonnenen Paraffins abdestilliert und dem Dieselöl zugesetzt werden, ohne daß der Trübungspunkt von -20° überschritten wurde. Für 50% Paraffin genügte dabei ein Parafflowzusatz von 0,1%. Die Ausbeute erhöht sich dabei um 3%, wobei sich die Cetenzahl auffallenderweise nicht änderte. Durch Hinzufügen des gesamten Paraffins steigt die Ausbeute um ungefähr 10%, jedoch beträgt der Trübungspunkt bei einem Öl mit der Cetenzahl 50 nur -14° .

Außerdem muß berücksichtigt werden, daß bei der Extraktion von Ölen mit einem höheren Gehalt an paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. das für Handversuche im Laboratorium verwendete Öl P 550, die Ausbeute für Dieselöle gleicher Qualität 5% höher sein würde.

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche in der Kolonne zeigen sowohl in Bezug auf Qualität wie auf Ausbeute der erhaltenen Dieselöle eine erhebliche Verbesserung gegenüber den Laboratoriumsversuchen. So ist z.B. für ein Öl gleicher Dichte und A.P. die Ausbeute in der Kolonne ungefähr 15% höher als bei einmaligem Ausschütteln im Laboratorium. Außerdem zeichnen sich die durch Kolonnenextraktion erhaltenen Dieselöle durch einen viel geringeren Gehalt an sauren Ölen aus, der auch bei 50% Ausbeute nur 0,1% beträgt. In Bezug auf Farbe und Geruch kommen sie den aus Erdöl gewonnenen Dieselölen gleich.

Der Lösungsmittelverbrauch ist für SO₂ geringer, für Butan größer als bei Handversuchen im Laboratorium. Er beträgt für SO₂ 75-110%, für Butan 200-250 Vol-% (bezogen auf entparaffiniertes Öl), wobei der SO₂-Verbrauch zum Entparaffinieren mit eingeschlossen ist.

Um ein möglichst vollständiges Bild von den Eigenschaften der erzielbaren Dieselöle zu bekommen, wurden die wichtigsten physikalischen und chemischen Daten der Raffinate aus den Versuchen 20 und 28 bestimmt.

	Raffinat (Versuch 20)	Raffinat (Versuch 25)	
Hartasphalt	0	0	
Stockpunkt	-29°C	-32°C	
Filtrierbarkeit	-18°C	-18°C	
Flammpunkt d. geschl. Tiegel	81°C	85°C	
d. im offenen Tiegel	88°C	90°C	
Asche	Spuren	Spuren	
Viskosität E 20°	1,314	1,314	
n/D 20°	1,4842	1,5088	
Verbrennungswärme	10 736	10 552	kcal
Heizwert	10 069	9 941	"
Mol-Gew.	182	197	
Cetanzahl	52	39,5	
Conradsentest / 100 g	64-mg	10 mg	
Aromaten	41 %	52 %	
Olefine	9 %	12 %	
C	87,32 %	88,04 %	
H	12,35 %	11,32 %	
N	0,18 %	0,20 %	
S	0,066 %	0,1 %	

III. Motorisches Verhalten der erzeugten-Dieselöle.

Die in den Versuchen 18 und 19 gewonnenen Raffinate wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Dieselkraftstoffe einer motorischen Prüfung unterzogen (s. Bericht v. Dipl.-Ing. Scholz und Dr. v. Hahn). Die Untersuchung erstreckte sich

1. auf erzielbare Höchstleistung
2. auf den spezifischen Verbrauch
3. auf den Zündverzug und
4. auf das allgemeine Betriebsverhalten im Motor.

Die Versuche wurden in einem Junkers-Zweizylinder-Zweitakt-Dieselmotor durchgeführt (ein anderer, geeigneterer Motor stand z. Zt. nicht zur Verfügung). Zum Vergleich wurden diesen Versuchen entsprechende, mit einem Olex-Dieselöl (Cetenzahl 79) und dem 5058-Dieselöl der Hydrierung (Cetenzahl 85) gegenübergestellt.

Die Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen: Die beiden Raffinate ergaben bei gleicher Drehzahl eine höhere Leistung als die Vergleichsöle, was durch die Differenz in den Literheizwerten bedingt ist. Bei gleicher Maschinenleistung ist dagegen ein geringer Mehrverbrauch bei den Raffinaten festzustellen. Der Zündverzug war bei dem Olex-Dieselöl am kleinsten und stieg in der Reihenfolge 5058, Raffinat Versuch 19, Raffinat Versuch 18 an. Da der Junkers-Motor gegen Unterschiede in der Zündwilligkeit sehr empfindlich ist, zeigte er bei den beiden Raffinaten eine gegenüber den Vergleichsölen gesteigerte Ganghärte. Das Raffinat Versuch 18 muß mit Rücksicht auf das Klopfen als nicht geeignet für den Junkers-Motor angesehen werden.

Die Verbrennung der Raffinate erfolgte ebenso rauchschwach wie bei den anderen Dieselölen. Rückstandsbildung im Motor konnte in der kurzen Betriebszeit nicht beobachtet werden.

Schlecht verhielten sich die Raffinate jedoch bei Startversuchen in dem auf 10-15°C gekühlten Motor. Mit Raffinat nach Versuch 18 gelang kein Startversuch, mit Raffinat aus Versuch 19 erst nach 10maligem Starten.

C. Schlußfolgerung.

Die Extraktion von Kohlemittelöl mit dem Lösungsmittelpaar Butan-SO₂ gestattet die Herstellung von Dieselölen beliebiger Qualität, die besonders hinsichtlich ihrer Farbe, ihres Geruches und ihres Gehaltes an sauren Ölen, den aus Erdöl gewonnenen Dieselölen keinesfalls nachstehen.

Um die insbesondere für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens erforderlichen Unterlagen zu beschaffen, wurden die oben wiedergegebenen Versuche mit Butan-SO₂ in einer halbtechnischen Anlage ausgeführt.

Die Zündwilligkeit der entstandenen Dieselöle richtet sich nach der erzielten Ausbeute, so daß z.B. bei einer Ausbeute von 38-39% eine Cetenzahl von 55, bei einer Ausbeute von 48-50 Gew.-% eine Cetenzahl von 42 erreicht werden kann. Die Raffination muß, um das Höchstmaß an Ausbeute und Qualität zu erzielen, in einer mit Füllkörpern gefüllten Kolonne bei -40° stattfinden. Dadurch wird eine vorhergehende Entparaffinierung des Öles mit SO₂ bedingt. Von dem so erzeugten Paraffin kann jedoch ein Teil abdestilliert und dem fertigen Raffinat wieder zugefügt werden. Obwohl man darin einen Mangel des Extraktionsverfahrens sehen muß, ist das Lösungsmittelpaar Butan-SO₂ infolge der Trennschärfe, der Siedepunktsunterschiede von Öl und Lösungsmittel, der Unterschiede im spez. Gewicht beider Lösungsmittel und der Qualität der entstandenen Produkte, das günstigste von allen geprüften selektiven Lösungsmitteln.

Der bei der Extraktion anfallende, hauptsächlich aus Aromaten und sauren Ölen bestehende Extrakt liefert infolge seines Gehaltes an ringförmigen Kohlenwasserstoffen bei der hydrierenden Spaltung ein Benzin mit höherer Klopfestigkeit, welches evtl. als Fliegerbenzin besonders geeignet wäre.

Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Die Wirtschaftlichkeit des Extraktionsverfahrens mit SO₂-Butan wurde von Herrn Dr. Brandl (Abteilung für Wirtschaftlichkeitsprüfung) geprüft. Das Ergebnis ist im folgenden kurz zusammengefaßt.

Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wurden von der Abteilung für Wirtschaftlichkeitsprüfung folgende Verfahren zur Gewinnung von Dieselöl gegenübergestellt:

- 1) Dieselöl aus Kohle-A-Mittelöl durch Raffination mit K 5058
- 2) " " Teer- " " " " " " "
- 3) " " Kohle- " " " Extraktion mit SO₂-Butan
- 4) " " Teer- " " " " " " "
- 5) Dieselölgewinnung nach dem TTH-Verfahren bei höherer Temp.
- 6) " " " " " " normaler Temp.

Für die Dieselölherstellung auf selektivem Wege wurde eine Raffinationsausbeute von 50% und je eine SO₂- und Butan-Zugabe in Höhe des 1,5fachen Volumens des zu extrahierenden Mittelöls eingesetzt.

Da besonderes Interesse für die größtmögliche Gewinnung von Dieselöl bestand, wurden die Fälle 1-4 nicht bei gleich großer Dieselöl-Erzeugung, sondern für die maximale Dieselölgewinnung durchgerechnet. Deshalb wurde auch für die Fälle 3 u. 4 eine zusätzliche Erzeugung von Dieselöl aus dem SO₂-Extrakt über Kontakt 5058 eingesetzt.

Selbstverständlich würden bei einer Minderproduktion an Dieselöl dessen Gestehkosten durch die entsprechend höhere Gutschrift für das mehrerzeugte Benzin gesenkt werden können.

Folgende Zusammenstellung zeigt den den Berechnungen zugrunde gelegten Produktionsanfall.

68-111

Fall	1	2	3	4	5	6
Anfall, Produkt						
Paraffin	-		4	3	5	20
Benzin	49	49	30	28	33	24
Schmieröl	-	-	-	-	-	14
Dieselöl	51	51	66	69	62	42

Wird das bei allen Verfahren anfallende Benzin einheitlich mit dem Verkaufspreis bewertet, so rechnen sich die niedrigsten Gestehkosten für Dieselöl aus Schwelteer-A-Mittelöl durch Raffination mit K 5058.

Wird dieser so errechnete Preis ohne Berücksichtigung der effektiven Höhe gleich 1 gesetzt, so liegen die Gestehkosten für die übrigen Verfahren wie folgt:

Dieselöl aus Kohle-A-Mittelöl		Dieselöl aus Teer-A-Mittelöl		Dieselöl nach dem	
dch. Extraktion m. SO ₂ + Butan	dch. Raffin. mit K 5058	dch. Extraktion m. SO ₂ + Butan	dch. Raffin. mit K 5058	TTH-Warf. bei höh. Temp.	TTH-Warf. bei norm. Temp.
1,3	1,23	1,1	<u>1</u>	1,05	1,04

Wird jedoch bei den Verfahren, die als Ausgangsprodukt Kohle- bzw. Teer-Mittelöl verwenden, das anfallende Benzin zu den Gestehpreisen gutgeschrieben, die sich bei vollständiger Benzinierung des A-Mittelöls errechnen, so werden die Gestehkosten für Dieselöl, das auf extraktivem Weg und durch Raffination mit 5058 gewonnen wurde, gleich.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die extraktive Aufarbeitung von A-Mittelölen großtechnisch noch nicht erprobt ist, was vor allem im Hinblick auf die Korrosionsgefahr beim Extrahieren von phenolhaltigen Ölen mit SO₂ Bedeutung erhalten kann, so besteht nach den bisherigen Versuchsergebnissen vorläufig kein besonderer Anreiz, die Extraktion von A-Mittelölen mit SO₂ und Butan in die Hydrierungsbetriebe einzuführen.

Die Versuche zeigten jedoch, wie weit und in welche Bestandteile Hydrierungsmittelöle durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln zerlegt werden können. Die so gewonnenen Erkenntnisse können bei der Betrachtung mancher zukünftiger Probleme von großem Nutzen sein.

D. Zusammenfassung.

Die Herstellung von Dieselöl aus Kohlemittelöl wurde einer eingehenden Prüfung unterzogen.

Vorversuche im Laboratorium ließen das Lösungsmittelpaar Butan-SO₂ als das geeignetste erscheinen.

Die technische Verwendbarkeit eines solchen Raffinationsverfahrens wurde deshalb in einer halbtechnischen Anlage näher untersucht.

Der eigentlichen Raffination, welche bei -40° in einer Füllkörperkolonne durchgeführt wird, muß eine Entparaffinierung vorausgehen. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem es möglich ist, das zum Entparaffinieren verwendete SO₂ auch gleichzeitig zur Raffination in der Kolonne zu benutzen.

Die Qualität der Öle wurde analytisch und motorisch (in einem Junkers-Doppelkolben-Flugmotor) geprüft und mit anderen Dieselölen verglichen.

Schließlich wurden Schlußfolgerungen hinsichtlich Anwendung sowie wirtschaftliche Betrachtungen zu dem beschriebenen Dieselöl-Gewinnungsverfahren gegeben.

12 Tabellen
1 Anlageschema
2 Kurvenblätter.

Verteilung:

Direktion

Hydrierung

A.W.P. (3x)

Versuchs-Labor (4x)

Reserve (2x)

Hauptberichtsammlung (3x).

Handwritten signature and initials

Tabelle 1.Temperaturabhängigkeit der Extraktion.

a) K.O.M.-Öl (Siedebereich 190-325°; d_{20} 0,939; A.P. 11°)
einmal mit 125% Butan und 175% SO₂ ausgeschüttelt.

Extraktions- temperatur	Ausbeute Gew.-%	Raffinat	
		Dichte	A.P.
- 20°	33,1	0,861	51,4
- 30°	37,3	0,854	53,4
- 40°	38,5	0,852	54,3
- 50°	38,7	0,850	54,3

b) K.O.M.-Öl (Siedebereich 190-325°; d_{20} 0,932; A.P. 12°)

Arbeitsweise: K.O.M.-Öl einmal mit 70% Butan und 120% SO₂ ausgeschüttelt; Extrakt mit 40% Butan behandelt; vereinigte Raffinate viermal mit 20% SO₂ extrahiert.

Extraktions- temperatur	Ausbeute Gew.-%	Raffinat		Extrakt Dichte
		Dichte	A.P.	
- 25°	27	0,802	76,6	0,992
- 30°	33	0,813	70,6	0,998
- 35°	34	0,824	68,2	1,006
- 40°	38	0,834	61,6	1,010

Tabelle 2.

Tabelle 3.

680000814

Extraktion in mehreren Stufen.

Butanmenge Vol-%	SO ₂ -Menge Vol-%	Extraktions- temperatur	R a f f i n a t			
			Ausbeute Gew-%	Dichte	A.P.	saure Öle
Ausgangsöl				0,939	+11°	
100	100	- 40°	38,8	0,860	47,6	1,2028
1x40 u. 2x30	1x40 u. 2x30	- 40°	36,8	0,853	50,8	0,378
1x40 u. 3x20	1x40 u. 3x20	- 40°	34,1	0,842	56,6	0,0492

Tabelle 4.

Extraktion verschiedener Öle mit denselben Lösungsmittelmengen.

Ausgangsöl	Butan- Menge	SO ₂ - Menge	Extrak- tions- temp.	R a f f i n a t			
				Ausbeute Gew.-%	Dichte	A.P.	saure Öle
Lösungsmittelöl					0,910	26,8	9,89
Paraffinöl	120	150	- 40°	54,2	0,829	56,6	0,5662
Wach- säure					0,935		18,8
Paraffinöl	120	150	- 40°	43,7	0,850	53,8	0,75
Wach- säure					0,945		20,3
Paraffinöl	120	150	- 40°	41,3	0,849	55,6	

Tabelle 5.

Extraktion von K.O.M.-Ölen mit verschiedenen Siedebereichen.

Siedebereich	Siede- kenn- ziffer	Butan- Menge	SO ₂ - Menge	Tempe- ratur	R a f f i n a t			
					Ausbeute Gew-%	Dichte	A.P.	saure Öle
176 - 183° 120 0,939	249°	150	100	- 40°	43,9	0,863	44,6	1,003
185 - 187° 120 0,958	280°	150	100	- 40°	34,5	0,895	29,7	1,07
189 - 195° 120 0,975	286°	150	100	- 40°	34	0,910	25,1	1,18

Tabelle 6.

Abhängigkeit des Refinationsprozesses von der Butanmenge zur Vorraffination (verwendetes Öl: K.O.M.-01 2)

Vers. Nr.	Lösungsmittelmengen		Verf. Menge	Geförd. Ölmenge Liter	Raffination			Raffination			Extrakt Dichte		
	Butan	SO ₂			Vor-Raffination	Nach-Raffination	Ausbeute Vol-%	Dichte	A.P.	saure Öle		Trüb.-punkt	Stockpunkt
25	24,5	146,7	38,7	41,6	17	4,09	45	0,379	33,9	0,050	-23°	-28°	1,039
18	73,2	146,4	38,2	41,5	24	4,1	51,6	0,899	21,7	0,11	-29°	-34°	1,045
26	102,2	151,8	38,7	43,6	24	3,95	56,1	0,896	22,3	0,038	-24°	-32°	1,043

Tabelle 7.

Abhängigkeit des Refinationsprozesses von der Butanmenge zur Kolonnenraffination (verwend. Öl: K.O.M.-01 2)

30	73	121,3	35,4	41,3	25	4,12	49,5	0,892	26,4	-22,5°	-33°	1,043	
19	73,2	146,4	38,2	41,5	24	4,1	51,6	0,899	21,7	0,11	-29°	-34°	1,045
28	73,4	171,3	37,5	41,7	24	4,08	54,7	0,900	22,4	0,0376	-24°	-32°	1,043

Tabelle 8.

Abhängigkeit des Refinationsprozesses von Butanverhältnis in Vor- und Kolonnenraffination (verwendetes Öl: K.O.M.-01 1)

2	95,5	95,5	47,4	47,4	17	6	34,8	0,884	37,7	0,014	-25°	-27°	1,030
4	77	107,8	47,6	46,2	20	6	36,4	0,886	37,4	0,059	-24°	-28°	1,029
5	51,2	154	49,8	51,2	19	4	40	0,891	33,8	0,063	-22°	-25°	1,035

Tabelle 9.

Abhängigkeit der Raffination von der SO₂-Menge zur Kolonnenraffination (verwendetes Öl: K.O.M.-01 2)

Vers. Nr.	Lösungsmittelmengen		Verförd. Ölmenge Liter	R a		A.P.	saure Öle	Trüb. punkt	Stockpunkt	t	Extrakt Dichte			
	Vor- Nach- Raffination	SO ₂ Nach- Raffination		Ausbeute Vol-%	Dichte									
18	73,2	146,4	38,2	41,5	24	4,1	51,6	0,899	21,7	0,111	-29	-34	42	1,045
17	74,1	148,2	36,4	57,5	31	4,05	47,6	0,885	30,6	0,050	-22	-28,5	48	1,041
16	73,4	146,8	37,4	70,8	26	4,08	45,4	0,877	37	0,140	-18	24,5	48	1,039
23	77,5	155	37,7	103,3	17	3,87	44,8	0,869	39,7	0,013	-22	-25		1,038

Tabelle 10.

Abhängigkeit der Raffination von dem SO₂-Verhältnis in der Vor- und Kolonnenraffination (verwendetes Öl: K.O.M.-01 1).

Vers. Nr.	Lösungsmittelmengen		Verförd. Ölmenge Liter	R a		A.P.	saure Öle	Trüb. punkt	Stockpunkt	t	Extrakt Dichte			
	Vor- Nach- Raffination	SO ₂ Nach- Raffination		Ausbeute Vol-%	Dichte									
14	78,8	157,6	7,3	106	13	3,81	39,6	0,886	34,9	0,076	-18	-25		1,035
12	75,5	151	16,25	100	34	3,97	39,2	0,885	34,5	0,006	-22,5	-27		1,037
13	76,5	153	37,5	74	27	3,92	43,7	0,888	32,3	0,193	-17,5	-23		1,039
9a	69,8	139,6	49,2	64	13	4,3	43	0,892	30,7	0,322	-19,5	-29		1,040
9b	77,1	154,2	50	70,7	42	3,89	40,5	0,889	31,2	0,072	-23	-28,5	43	1,038
11	73,2	146,4	73,8	34,2	28	4,04	44,8	0,900	25,2	0,106	-23	29,5		1,041

680000816

Tabelle 11.

Stockpunktserniedrigung durch Paraflow.

Vers. Nr.	Paraffin-Zusatz v. Gesamt-paraffin	Paraflo-Zusatz	Raffinat Ausbeute in Gew-% bez. auf Ausgangs-öl	Dichte	A.P.	Trü-bungs-punkt	Stock-punkt	Ceten-zahl
18	-	-	45,2	0,899	21,7	-29	-34	42
18	-	1 %				-29	-34	
18	50 %	0,1 %	48,2	0,891	33,7	-23	-25	
18	50 %	1 %				-26	-36	43
18	100 %	0,1 %	51,2	0,882	40,3	-10	-13	
18	100 %	1 %				-14	-30	49
19	-	-	35,9	0,866	40,7	-24	-32	55
19	-	1 %				-24	-42	
19	50 %	0,1 %	38,9	0,863	47,5	-20	-21	
19	50 %	1 %	38,9			-21,5	-37	55

Vers. Nr.	Butan zur		SO ₂ zur		Raffinatausbeute			Versuchs- dauer Std.	geföhr- derte Öl- menge Liter	R a f f i n a t							Extrakt Dichte		
	Vor- Raffination	Kolon- nen	Vor- Raffination	Kolon- nen	Vol-% bez. auf ent- paraffinier- tes Öl	Gew-% bez. auf Öl	Gew-% bez. auf Ausgangs- Öl			Dichte	A.P.	saure Öle	Trü- bungs- punkt	Stock- punkt	Ceten- zahl	größte stündliche Schwankungen i.d. Dichte			
Ausgangsöl: K.O.M.-Öl 1, entparaffiniert.										0,976	-2,5	18	-30	-38					
im Labor	150		100		36,5	34	32			0,910	25,1	1,18	-28	-35			1,014		
1	96,3	96,3	74,6	48,2	31,8	28	26,3	20	6	0,886	36,9	0,013	-24,5	-28	45	± 0,005	1,030		
2	95,5	95,5	47,4	47,4	34,8	31,6	29,7	17	6	0,884	37,7	0,014	-25	-27	44	± 0,003	1,030 1)		
3	95,5	95,5	47,4	47,7	34,3	31,1	29,3	22	6	0,884	37,6	0,018	-24	-27	47	± 0,006	1,029 2)		
4	77	107,8	47,6	46,2	36,4	33,1	31,1	20	6	0,886	37,4	0,059	-24	-28	47	± 0,001	1,029		
5	51,2	154	49,8	51,2	40	36,6	34,4	19	4	0,891	33,8	0,063	-22	-25	47	± 0,004	1,035		
6I	51,2	153,5	54	43	39,3	36,1	33,9	5	4	0,894	31,4	0,290	-24	-28	46	± 0,003	1,042		
6II	48,9	146,5	53,8	41,1	39,4	36,2	34	11	4	0,894	29,9	0,561	-24	-28,5	41,5	± 0,004	1,038		
7	108	162	50,4	54	56	53,4	50,2	24	4	0,931	9,6	1,07	-20	-24	23	± 0,011	1,054		
8	94,8	149,8	52	67,2	52,3	48,8	46	16	4	0,911	21,5	0,566	-23	-28,5	37,5	± 0,014	1,042		
9a	69,8	139,6	49,2	64	43	39,3	36,9	13	4,3	0,892	30,7	0,322	-19,5	-29,5		± 0,005	1,040		
9b	77,1	154,2	50	70,7	40,5	37	34,8	42	3,89	0,889	31,2	0,072	-23	-28,5	43	± 0,005	1,038		
10	74	148	28,8	80	44,8	41,1	38,7	28	4,04	0,893	27,4	0,186	-24	-28,5		± 0,014	1,038		
11	73,2	146,4	73,8	34,2	46,2	42,6	40,1	28	4,1	0,900	25,2	0,166	-23	-29,5		± 0,003	1,041		
12	75,5	151	16,25	100	39,2	36,6	34,4	34	3,97	0,885	34,5	0,006	-22,5	-27		± 0,005	1,037		
13	76,5	153	37,5	74	43,7	39,9	37,4	27	3,92	0,888	32,3	0,193	-17,5	-23		± 0,003	1,039		
14	78,8	157,6	7,3	106	39,6	36,9	34,7	13	3,81	0,886	34,9	0,076	-18	-25		± 0,003	1,035		
15	73,2	146,4	0,94	107	41,2	37,3	35,1	20	4,1	0,863	36,9	0,166	-19	-22,5		± 0,010	1,033		
Ausgangsöl: K.O.M.-Öl 2, entparaffiniert										0,960	-1	17	-22	-26					
16	73,4	146,8	37,4	70,8	45,4	41,3	38,9	26	4,08	0,877	37	0,140	-18	-24,5	48	± 0,004	1,039		
17	74,1	146,2	36,4	57,2	47,6	43,8	41,2	31	4,05	0,885	30,6	0,050	-22	-28,5	48	± 0,005	1,041		
18	73,2	146,4	38,2	41,5	51,6	48,2	45,2	24	4,1	0,899	21,7	0,111	-29	-34	42	± 0,010	1,045		
18	mit 3 % Paraffin						48,2				0,891	33,7	0,1% Para- 1 % flow	-23 -26	-25 -36	43			
18	mit 6 % Paraffin						51,2				0,882	40,3	0,1% Para- 1 % flow	-10 -14	-13 -30	49			
19	73,2	146,4	0,3	107	42,4	38,2	35,9	25	4,1	0,866	40,7	0,03	-24	-32	55	± 0,006	1,033		
19	mit 3 % Paraffin						38,9				0,863	47,5	0,1% Para- 1 % flow	-20 -21,5	-21 -37	55			
20	72,8	145,6	0,9	91,3	44,8	40,4	38	27	4,12	0,867	42,2	0,112	-19	-27	52	± 0,008	1,035		
23	77,5	155	37,7	103,3	44,8	40,4	38,0	17	3,87	0,869	39,7	0,013	-22	-25		± 0,006	1,038		
24	44,5	133,5	37,7	39	43,7	39,9	37,5	23	4,37	0,877	31,8	0,006	-23	-30		± 0,008	1,036		
25	24,5	146,7	38,7	41,6	45	41,2	38,7	17	4,09	0,879	33,9	0,038	-23	-28		± 0,005	1,039		
26	102,2	151,8	38,7	43,1	56,1	52,2	49,1	24	3,95	0,896	22,3	0,028	-24	-30	39,5	± 0,012	1,048		
28	73,4	171,3	37,3	41,7	54,7	51,3	48,3	24	4,08	0,900	22,4	0,0376	-24	-32		± 0,006	1,043		
29	84,5	141,5	44,2	47,8	49,5	45,7	43	20	3,55	0,886	29	0,013	-22	-31		± 0,007	1,042		
30	73,0	121,3	35,4	41,3	49,5	46	43,3	25	4,12	0,892	26,4	0,031	-22,5	-33		± 0,012	1,043		
31	102,7	154,2	37,3	43,7	54,9	51,3	48,3	180	3,89	0,895	24,4	0,051	-24	-28		± 0,010	1,049		
32	76,9	153,8	36,4	43,6	50	46,7	43,9	17	3,9	0,893	23,5	0,051	-23	-31		± 0,015	1,040		
33	90,5	181	35,4	128,7	43,8	39,7	37,4	32	3,87	0,870	39	0,018	-23,5	-32		± 0,002	1,038		

1) Trennschicht zwischen Raffinat und Extrakt unterhalb der Öleinführung.

2) Trennschicht oberhalb der Öleinführung.

Kurvenblatt 1

Temperaturabhängigkeit von Ausbeute und Anilinpunkt des Raffinates bei der Extraktion mit Butan-SO₂

Ausbeute
in Ger. %

↑
45

35

25

-25°

-30°

-35°

-40°

Temperatur

A.P.

↑
75°

70°

65°

60°

25°

30°

35°

40°

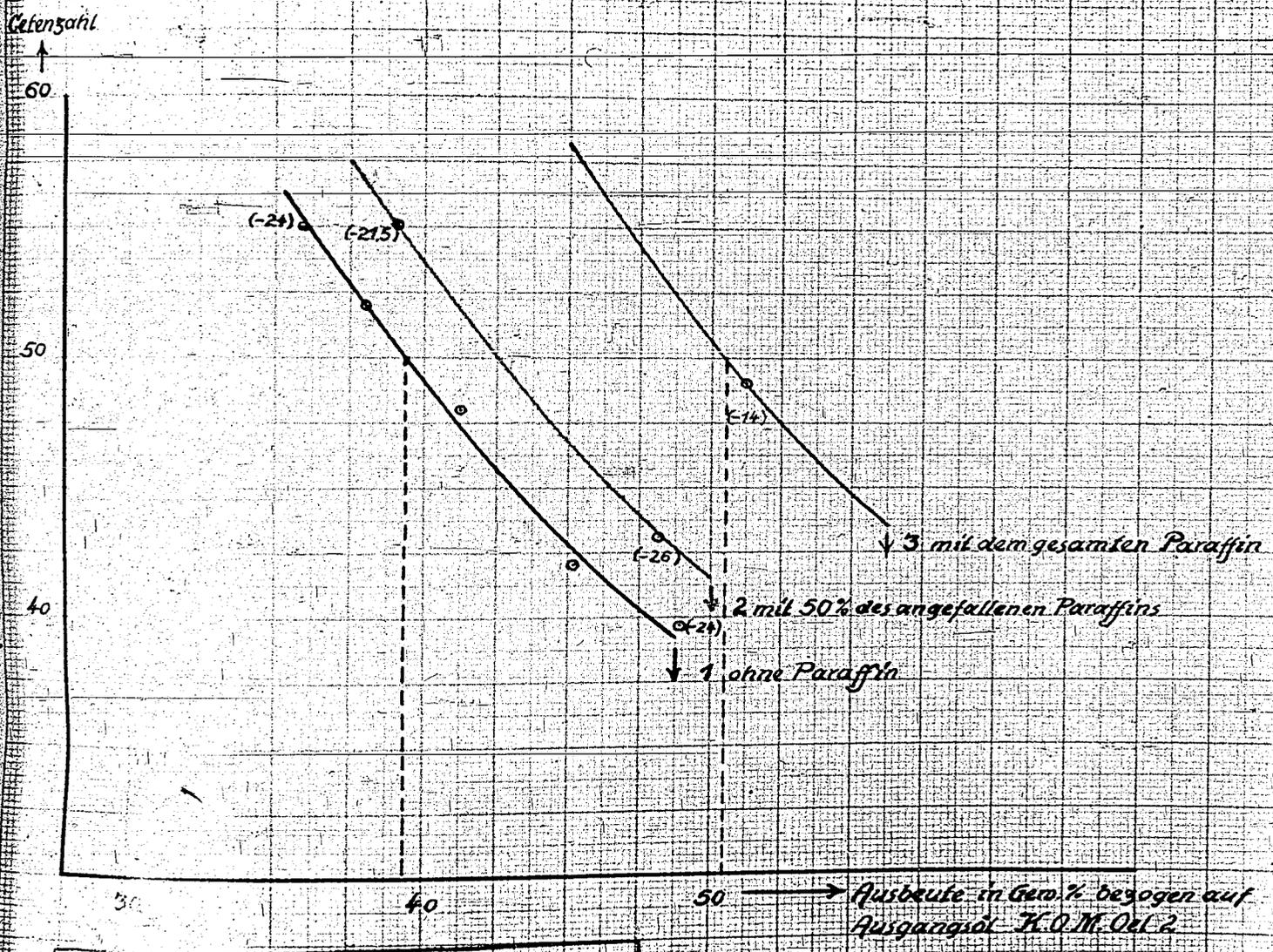
Temperatur

Zeichnung Nr. 122 v. 11.11.31
Versuchs-Laboratorium Mo 219

Kurvenblatt 2

Abhängigkeit der Cetenzahl von der Ausbeute

(Die Zahlen in Klammern bedeuten den Trübungspunkt, Kurve 2 u. 3 mit 1% Paraffin)



Zählung Nr. 121 v. 11.11.38
 Petrochemisches-Laboratorium No 250

690000822

2156

M. S. F. R. 2

Germaun.

Über die Arbeitsweise von
Kupferlaugewaschern ver-
schiedener Bauart.

Comparison of Designs of 10 different
machines

690000823

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287-3M-386

Betreff Über die Arbeitsweise von Kupferlaugewaschern
verschiedener Bauart.

Klasse

Abteilung

Patent

690000824

Nr.

Bericht des Herrn Dr. Germann, Op. 621

vom 2. Dezember 194 1

Gesehen vom Abteilungsvorstand

Gesehen von der Direktion

Zirkuliert in folgenden
Abteilungen

Empfänger	Eingang	Weiter	Unterschrift
Herrn Dir. Dr. Müller-Gunradi			
" Dr. Göggel			
" Dr. Zschiesche			
" Dr. Pfundt	1x		
" Dr. Heinzel			
" Dr. Günther			
" Dr. Germann			
" O. I. Hahn			
" Dr. Beckmann	1x		
" Dipl. Ing. Gatzner			
Ammoniak-Labor. Op.			
Konstr. Büro Lu (D. I. Schaurer)			
Leuna	2x		
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>Ammoniakwerk Leuna</p> <p>Haupt-Verwaltung</p> <p>Leuna-Büro</p> <p>Mo. Nr. 2155 / 16</p> </div>			

Aufzubewahren im Archiv des

Eingegangen beim Archivar

Laufende Nr. des Archivs

690000825

Über die Arbeitsweise von Kupferlaugewaschern
verschiedener Bauart.

Die vor einigen Jahren in Oppau und Leuna durchgeführten Untersuchungen über die Ursache des unverhältnismäßig hohen Wasserstoff- und Stickstoff-Gehaltes im Rückgas der Wasserstoffreinigung hatten gezeigt, daß neben physikalisch gelöstem Gas erhebliche Gas-mengen in Form nichtgelöster Gasblasen von der Kupferlauge mitgerissen werden und damit zunächst für die Synthese verloren gehen; es wurde ferner beobachtet, daß bei der vorhandenen Inneneinrichtung der Wascher die Wasserstoff- und Stickstoffverluste ^{x)} um so höher waren je tiefer der Laugespiegel im Waschersumpf gehalten wurde. Auf Grund der erzielten Versuchsergebnisse wurde zur Verhinderung des Mitreißen von Gas von Dr. Steinheil ¹⁾ vorgeschlagen, den Laugespiegel über dem Gaseingangrohr, und zwar innerhalb der Raschigrollen zu halten; von Dr. van Heyden ²⁾ wurde neben dem Höherhalten des Laugespiegels der Einbau einer "Laugebremse" empfohlen, während Dr. Lederle ³⁾ anstelle des Hochrostes mit Laugebremse einen Tiefrost vorschlug, wobei er durch Tieferhalten des Laugespiegels den Sumpfraum verringerte, die wirksame Rieselhöhe des Waschers dagegen verlängerte. In Leuna wurde daraufhin ein großer Teil der Wascher mit Laugebremsen ausgerüstet mit dem Erfolg, daß der Wasserstoff-Stickstoffgehalt im Rückgas von 29,6% (1936) auf 20,7% (1939) zurückging, um allerdings trotz Einbaues weiterer Laugebremsen im Jahre 1940 auf 24,4% wieder anzusteigen ⁴⁾. In Oppau wurde eine Reihe von Waschern mit Tiefrosten versehen, doch konnte im laufenden Betrieb im Gegensatz zu den Versuchsergebnissen eine eindeutige Verminderung der "Gasverluste" nicht nachgewiesen werden. In beiden Fällen lassen sich die "Versager" zum Teil dadurch erklären, daß noch andere Faktoren die Zusammensetzung des Rückgases beeinflussen, wie z.B. der CO-Gehalt des Rohgases, das Überreißen der Wascher, die sorgfältige Bedienung der Wascher, der spezifische Laugeaufwand u.a.m. Hieraus

^{x)} Der Stickstoff- und Wasserstoff-Gehalt im Rückgas wird im Folgenden der Kürze halber jeweils als "Gasverlust" bezeichnet.

ergibt sich, daß aus dem Wasserstoff-Stickstoffgehalt des Rückgases nicht ohne weiteres auf die Wirkungsweise des Rostes geschlossen werden darf. Bei einer kritischen Überprüfung der bisher durchgeführten Versuche konnten ferner folgende Umstände nicht voll befriedigen: die angewandte Methode der Probenahme von kleinen Teilmengen der die Wascher verlassenden Lauge (sog. "Bombenanalyse") gestattet nicht, die mitgerissene Gasmenge über eine längere, mehrere Stunden währende Zeitspanne laufend zu verfolgen, so daß die erhaltenen Werte nicht zu Unrecht als "Zufallswerte" angesehen werden können; ferner wurden die Vergleichsversuche über die Wirkungsweise der einzelnen Roste an verschiedenen Waschern durchgeführt, wodurch die bekannte Eigenart von Waschern gleicher Bauart unberücksichtigt blieb.

Um nun ein wirklich einwandfreies und zahlenmäßig begründetes Bild zu bekommen, welche Inneneinrichtung der Wascher das mechanische Durchschlagen von Gas im Waschersumpf am wirkungsvollsten verhindert, wurden die erneut aufgenommenen Versuche nunmehr so durchgeführt, daß die gesamte Lauge des zu untersuchenden Washers in ein besonderes Gefäß entspannt wurde; die hierbei freiwerdende Gasmenge wurde durch eine Gaswaage registriert und der CO- und CO₂-Gehalt des entspannten Gases stündlich bestimmt; außerdem wurde von Zeit zu Zeit auch der Wasserstoffgehalt durch Verbrennung ermittelt. Gleichzeitig mit dem Versuchswascher wurde immer ein und derselbe Wascher als Vergleichswascher unter den gleichen Bedingungen unverändert mitgeführt, um Unregelmäßigkeiten, die durch eventuell auftretende Veränderungen in den Betriebsverhältnissen verursacht werden, genau verfolgen zu können; die Lauge des Vergleichswashers wurde ebenfalls in ein besonderes Gefäß entspannt und die entspannte Gasmenge registriert. Die Belastung der Wascher mit Gas und Kupferlauge, sowie die Zusammensetzung und die Temperatur der Frischlauge wurden weitestgehend konstant gehalten; übrigens hatten, wie durch Vergleichsversuche festgestellt werden konnte, geringe Verschiebungen in diesen Versuchsbedingungen keinen Einfluß auf die von der Lauge mitgerissene Gasmenge. Die Anzeige der Laugemengen durch registrierende Waagen wurde durch Abstoppen am Entspannungsgefäß nachgeprüft; hierbei wurde festgestellt, daß fast sämtliche Laugewaagen um etwa 10-15% zu niedrig liegende Werte anzeigten. Die Diagramme der Waagen für das entspannte Gas wurden unter Zugrundelegung der Durchschnittswerte der Gasanalysen von der Betriebskontrolle Oppau ausgewertet. Der CO-Gehalt im Reingas wurde durch Apparate auf Basis Ultrarotabsorption registriert.

Die Versuche wurden in der Hauptsache mit 500 Ø Waschern durchgeführt, zum Vergleich jedoch auch auf 800 Ø Wascher ausgedehnt, wobei auf das Mitfahren des Vergleichswaschers verzichtet werden mußte, da zur Aufnahme der Laugemenge eines 800 Ø Waschers die beiden, nur für 500 Ø Wascher bemessenen Entspannungsgefäße benötigt wurden. Bezüglich der Inneneinrichtung unterschieden sich die Wascher in der Art des Rostes, in der Höhe und - in einigen wenigen Fällen - im Durchmesser des Gaseingangsrohres. Unter den Versuchsbedingungen, die nachstehend aufgeführt sind, wurde lediglich der Laugespiegel im Waschersumpf auf verschiedener Höhe gehalten.

1.) Versuche mit Sti-Gas.

Wascherbelastung: 500 Ø Wascher, 12 m hoch 6 100 m³/h Reingas.
 28 " Kupferlauge.
 800 Ø Wascher, 11 m hoch 13 000 " Reingas.
 60 " Kupferlauge.

Spez. Laugeaufwand: 4,6 m³/1000 m³ Reingas.

Rohgas: 6,2% CO im Mittel (5,5 - 6,8%).

1,8% CO₂ " " (1,6 - 2,0%).

Reingas: 0,009% CO " " (0,006-0,014%).

Frischlauge: Temperatur 24°C.

Analyse: 1,8 g Atome Cu⁺⁺/10 Ltr. Lösung.

14,9 g " Cu⁺/10 " "

0,8 cm³ CO/10 cm³ Lösung.

Entspannte Lauge: 14,6 cm³ CO/1 cm³ Lösung.

0,15 atü Entspannungsdruck.

2.) Versuche mit Nullgas.

Wascherbelastung: 500 Ø Wascher, 12 m hoch 1 100 m³/h Reingas.
 38 " Kupferlauge.

Spez. Laugeaufwand: 34,5 m³/1000 m³ Reingas.

Rohgas: 32,0% CO, 0,2% CO₂

Reingas: 0,004% CO (0,002-0,006%).

Frischlauge: s.u. 1.)

Entspannte Lauge: 16,2 cm³ CO/1 cm³ Lösung.

0,13 atü Entspannungsdruck.

Die angegebenen Zahlen sind Durchschnittswerte; Abweichungen waren - da die Versuche im laufenden Betrieb durchgeführt wurden - durch die allgemeine Betriebslage bedingt und beschränkten sich in der Hauptsache auf die Gasbelastung der Wascher und auf den Gehalt des

./.

Rohgases an CO und CO_2 ; diese bis zu $\pm 10\%$ betragenden Abweichungen hatten jedoch, wie bereits erwähnt, keinen Einfluß auf die von der Kupferlauge mitgerissene Gasmenge. Die Versuchsdauer je Wascher betrug durchschnittlich etwa 12 Stunden; sie wurde jedoch in einigen Fällen auf 24 Stunden bis drei Tage ausgedehnt.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; diese enthält neben Angaben über die Inneneinrichtung der Wascher (vgl. die Zeichnungen) den jeweilig eingehaltenen Laugestand im Waschersumpf, den Wasserstoff-Stickstoff-Gehalt des entspannten Gases und, als Maß für die Wirkungsweise des betreffenden Waschers, die von 1 m^3 Kupferlauge aufgenommene, d.h. physikalisch gelöste + mitgerissene Wasserstoff-Stickstoffmenge in m^3 . Im einzelnen sei zur Tabelle noch folgendes bemerkt: Wascher 10, bei dem auf Grund seiner Inneneinrichtung die geringsten "Gasverluste" zu erwarten waren, wurde - nachdem diese Erwartungen durch die ersten Versuche ihre Bestätigung fanden - als Vergleichswascher bei den anderen Versuchen mitgeführt; die für diesen Wascher angegebenen Zahlen sind Durchschnittswerte aus 3 bzw. 15 Versuchen. Von gleicher Bauart waren die Wascher 9 und 11, die unter den gleichen Bedingungen bei zum Teil dreitägiger Versuchsdauer zu denselben Ergebnissen führten wie Wascher 10. Wascher 8 und 12 unterschieden sich von einander nur in der Länge des Gaseingangsrohres. Wascher 12 erhielt im Verlauf der Versuche nach und nach die drei grundlegenden Arten des Rostes eingebaut: Hochrost, Tiefrost und Laugebremse. Einen prinzipiellen Unterschied gegenüber sämtlichen anderen Waschern weist der Wascher 7 auf, bei dem der früher üblich gewesene seitliche Gaseingang noch besteht. (Vgl. hierzu Zeichnung IV).

Versuchsergebnisse.

Wascher	Art des Rostes	Rosthöhe m	Gas- eingang m	Lauge- stand m	%H ₂ +N ₂ im entsp. Gas	m ³ H ₂ +N ₂ je m ³ Lauge	Bemerkungen
<u>Sti-Gas 500 Ø Wascher</u>							
10	Tiefrost	0.50	1.40	1.20	11.6	1.6	vgl. Zeichnung V
"	"	"	"	0.80	13.9	2.0	" "
9	"	"	"	"	13.3	2.0	" "
11	"	"	"	1.20	12.1	1.6	" I
"	"	"	"	0.80	13.2	2.1	" "
8	Hochrost	1.20	1.00	0.70	22.5	4.1	" II
12	"	"	1.05	"	20.8	3.5	" "
"	Laugebremse	1.20 u. 0.50	"	"	13.5	2.2	" III
"	Tiefrost	0.50	"	"	16.0	2.3	-----
7	Hochrost	1.80	1.75	1.40	26.3	5.1	vgl. Zeichnung IV
"	Laugebremse	1.80 u. 0.50	"	"	13.6	1.9	-----
<u>Sti-Gas 800 Ø Wascher</u>							
1a	Tiefrost	0.50	1.20	1.55	14.8	1.8	-----
1	Hochrost	2.00	1.80	1.60	18.5	2.2	-----
<u>Nullgas 500 Ø Wascher</u>							
13	Tiefrost	0.50	1.40	1.20	16.0	1.6	vgl. Zeichnung I
"	"	"	"	0.85	19.9	2.1	" "
14	Mittelrost	0.70	1.10	0.70	19.3	2.4	-----

Aus dieser Zusammenstellung der Versuchsergebnisse geht folgendes hervor:

- 1.) Bei einem Tiefrost-Wascher, dessen Gaseingangsrohr 1,40 m lang ist, werden bei einem Laugestand von 1,20 m nur ganz geringe Gasmengen mitgerissen; der Wert von $1,6 \text{ m}^3 / 1 \text{ m}^3$ Lauge deutet auf eine fast ausschließlich physikalische Löslichkeit hin, die nach Dr. Steinheil ¹⁾ unter den vorliegenden Versuchsbedingungen etwa $1,53 \text{ m}^3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 / 1 \text{ m}^3$ Lauge beträgt. Durch Senken des Laugestandes auf 0,80 m nehmen die "Gasverluste" zu. (Wascher 9, 10, 11 und 13.)
- 2.) Ganz erhebliche Gasmengen werden bei einem Hochrost-Wascher mit tieferem Gaseingang mitgerissen; bei gleichem Laugestand von 0,70 m sind Unterschiede von 5 cm in der Länge des Gaseingangsrohres bereits von merklichem Einfluß. (Wascher 8, 12 und 14.)
- 3.) Durch den Einbau einer Leunaer Laugebremse werden die "Gasverluste" eines Hochrost-Waschers wesentlich verringert; in seiner Wirkung ist ein solcher Wascher dem Tiefrost-Wascher gleichwertig. (Wascher 7 und 12.)
- 4.) Die größte Gasmenge wird von einem Hochrost-Wascher mit seitlichem Gaseingang mitgerissen. (Wascher 7.)
- 5.) Es ist ungünstig, den Laugespiegel über dem Gaseingang zu halten. (Wascher 1a.)

Die Versuche haben somit die bereits früher gemachten Beobachtungen bezüglich des Laugestandes und der Rosthöhe bestätigt. Das wesentlichste Ergebnis der Versuche läßt sich ganz kurz mit folgenden Worten ausdrücken: zur Verhinderung des Mitreißen von Gas muß der Waschersumpf mit Füllkörpern versehen sein! Wie durch Versuche in Leuna mit der Laugebremse gezeigt werden konnte, genügt bereits eine Schicht von etwa 5 cm Raschigrollen innerhalb des Laugestandes, um die "Gasverluste" herabzusetzen; da sich jedoch der Laugespiegel, sei es durch eine wenig sorgfältige Bedienung des Waschers oder durch Betriebsstörungen verursacht, nicht immer auf der gleichen Höhe halten läßt, ist eine höhere Rollenschicht vorzuziehen; maßgebend für das Verhindern des Mitreißen ist der Abstand vom Laugespiegel bis zum Tiefrost bzw. bis zum unteren Rand der Laugebremse. Bei den vorliegenden Versuchen hat es sich gezeigt, daß bei einem 500 \varnothing Wascher mit Tiefrost unter den gegebenen Versuchsbedingungen dieser Abstand mindestens 70 cm betragen muß, damit die Lauge lediglich physikalisch gelöstes Gas beim Verlassen des Waschers mitnimmt.

Bei einem Hochrost-Wascher ohne Füllkörper im Sumpf muß der Kupferlauge durch einen entsprechend hohen Laugespiegel bzw. durch eine ausreichende Verweilzeit im Waschersumpf die Möglichkeit einer weitgehenden Entgasung geboten werden; eine derartige Maßnahme ist seinerzeit von Leuna auf Grund von Versuchsergebnissen ergriffen worden, wobei für die 800 ϕ Wascher ein Laugespiegel von mindestens 160 cm Höhe vorgeschrieben wurde²⁾; wie jedoch das Beispiel des 800 ϕ Waschers 1 unserer Versuchsreihe zeigt, genügt diese Laugestandshöhe nicht um die "Gasverluste" auf den physikalisch gelösten Anteil zu beschränken. Bei der Wahl zwischen einem Tiefrost-Wascher und einem solchen mit Laugebremse wäre dem ersten entschieden der Vorzug zu geben, und zwar aus folgenden Gründen: erstens ist der Einbau eines Tiefrostes wesentlich einfacher, zweitens kann die Wascherhöhe besser ausgenutzt werden und drittens ist der Widerstand, den das Gas zu überwinden hat, beim Tiefrost-Wascher geringer, da eine Querschnittsverengung durch einen weiteren Rost nicht gegeben ist. Der verschiedentlich geltend gemachte Einwand, daß die Verkupferungsgefahr des Gaseingangsrohres bei einem Tiefrost-Wascher größer ist, besteht u.E. nicht zu Recht. Wie wir uns gelegentlich der Reinigung von einer größeren Anzahl von Waschern im Jahre 1940 überzeugen konnten, tritt eine Verkupferung des Gaseingangsrohres in erster Linie dann ein, wenn der Laugespiegel über dem Gaseingang gehalten wird, die Mündung des Gaseingangsrohres sich also in der Lauge befindet, und ferner auch dann, wenn der Durchmesser des Gaseingangsrohres ein bestimmtes Maß überschreitet; im letzten Fall ist die Gasgeschwindigkeit nicht groß genug um die in das Rohr eventuell gelangte Lauge wieder hinauszu stoßen; übrigens kann das Gaseingangsrohr durch eine Vorrichtung, wie sie beispielsweise durch die Zeichnung V veranschaulicht wird und von Obering. Hahn vorgeschlagen wurde, gegen die Verkupferung geschützt werden. Mit einer derartigen Vorrichtung sind in der Wasserstoffreinigung Oppau zwei Wascher ausgerüstet worden; nach einer Betriebszeit von etwa zwei Jahren sollen die Wascher ausgebaut und die Wirksamkeit dieser Maßnahme festgestellt werden. Ferner sind einige Wascher auf Vorschlag von O'Mstr. Stähly mit einem "Syphon" über dem Laugeabgangsrohr versehen worden, um ein Hineinstrudeln von Gas zu verhindern^{x)}; diese Maßnahme hat nur bei den Hochrost-Waschern einen gewissen Erfolg gebracht, während sie sich bei den Tiefrost-Waschern als überflüssig erwiesen hat.

x) Vgl. Zeichnung II und V.

Beim Tiefrost hat man sich bisher mit einer Höhe von 50 cm über dem Wascherboden begnügt, ohne daß man für diese Abmessung eine Begründung angegeben hat; mit demselben Recht hätte man auch eine Höhe von nur 20 cm wählen können; ja, auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse hätte diese Abmessung theoretisch sogar gleich 0 cm sein dürfen, d.h. der Wascher hätte überhaupt keinen Rost und die Raschigrollen würden auf dem Wascherboden zu liegen kommen. Gegen diese Wascherart lassen sich nur praktische Erwägungen geltend machen, unter denen die Gefahr, daß sich die Rollen vor das Laugeabgangsrohr setzen können, wohl die größte Berechtigung haben dürfte. Versuche mit Waschern ohne Rost bzw. einem Rost von 10 cm Höhe werden noch durchgeführt.

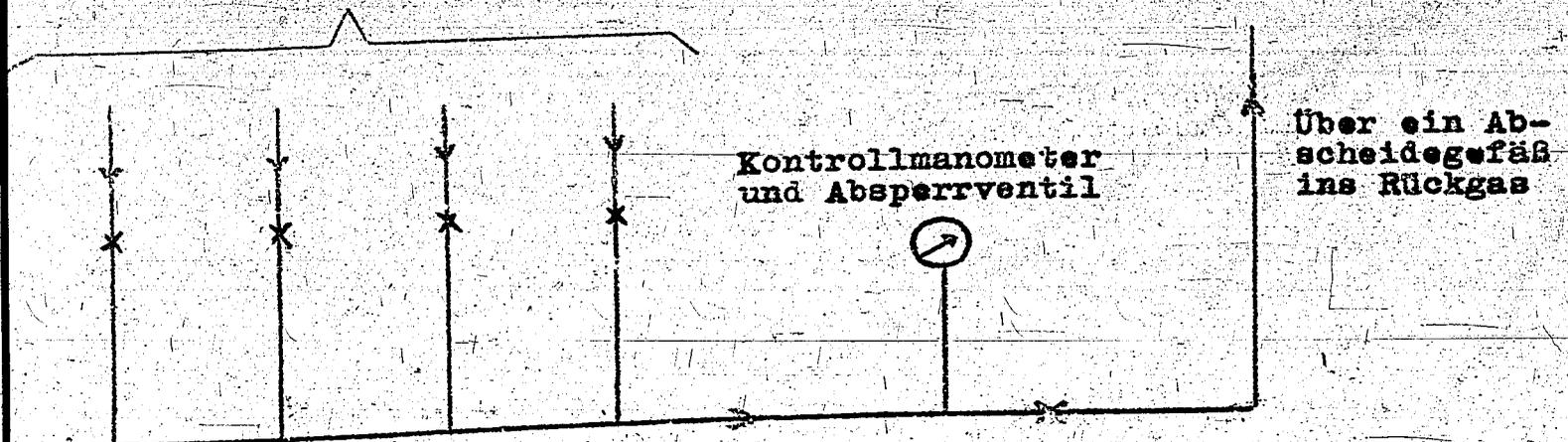
Als praktisches Ergebnis der durchgeführten Versuche können bezüglich der Inneneinrichtung der Wascher folgende Vorschläge gemacht werden:

Rosthöhe: 10 cm über dem Wascherboden,
 Gaseingang: mindestens 80 cm über dem Rost,
 Laugespiegel: " 70 cm " " " "
 Durchmesser des Gaseingangsrohres: gleich dem Rohgas-
 Eingangsrohr außerhalb des Waschers.

Zum Schluß noch ein paar Worte über die Zusammensetzung des Rückgases. Beim Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle fällt es auf, daß den gleichen Werten der einen Spalte nicht immer dieselben Zahlen in der anderen Spalte gegenüberstehen; (vgl. z.B. die Wascher 10 und 13); diese scheinbare Unstimmigkeit rührt daher, daß die letzte Zahl aus der ersten unter Berücksichtigung der insgesamt entspannten Gas- und Laugemengen errechnet wird. Die entspannte Gasmenge ist bei den durchgeführten Versuchen lediglich vom CO- und CO₂-Gehalt des Rohgases, sowie vom spezifischen Laugeaufwand abhängig gewesen; mit der Änderung dieser Versuchsbedingungen traten auch Verschiebungen in der Zusammensetzung des entspannten Gases auf. Hieraus ergibt es sich, daß aus dem Wasserstoff-Stickstoffgehalt des Entspannungsgases nur annähernd auf die Arbeitsweise des betreffenden Waschers geschlossen werden kann. Im Betriebe der Wasserstoffreinigung beeinflussen noch eine Reihe weiterer Faktoren die Zusammensetzung des Entspannungsgases; es sind dieses die mehr oder weniger sorgfältige Bedienung der Wascher, die Häufigkeit der Schauglasspülung, das Überreißen der Wascher und die dadurch bedingte Entleerung der Abstreifer, sowie bei angeschlossener Rein-Kohlenoxyd-Gewinnung die jeweilig abgegebene Kohlenoxydmenge. Um den Einfluß

der Hochrost-Wascher auf die "Gasverluste" im Betrieb der Wasserstoffreinigung Oppau festzustellen, wurde an Hand von Betriebsdaten der letzten 20 Monate der prozentuale Anteil der Hochrost-Wascher an den im Betrieb befindlichen Waschern einerseits und die je 1 m^3 Kupferlauge aufgenommene Wasserstoff-Stickstoff-Menge andererseits im Monatsdurchschnitt gegenübergestellt. Die erwartete Parallelität dieser Werte blieb jedoch aus; im Gegenteil: einem prozentualen Anteil der Hochrost-Wascher von 43 % im zweiten Viertel 1940 stand eine Menge von etwa $6 \text{ m}^3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 / 1 \text{ m}^3$ Lauge gegenüber, während im ersten Halbjahr 1941 die entsprechenden Werte 65 - 70 % bzw. 4 - $4,5 \text{ m}^3$, im dritten Viertel 1941 60 % bzw. $3,7 \text{ m}^3$ waren. Eine Erklärung dieser Unstimmigkeit konnte bald gefunden werden; im Sommer 1940 mußte über die Hälfte aller Wascher gereinigt werden, da ihre Belastbarkeit mit Gas nachgelassen hatte und sie des öfteren über-rissen; eine weitere Anzahl von Waschern wurde im Frühjahr 1941 einer Reinigung unterzogen. Nach dieser Reinigung gingen die Wasserstoff-Stickstoff-Verluste, die im Jahre 1940 sogar auf 7 m^3 je 1 m^3 Lauge angestiegen waren, plötzlich auf $3,7 - 4 \text{ m}^3$ zurück. Von diesem Zeitpunkt an stellte sich auch die erwartete Parallelität der beiden Werte ein. Durch Verschlammung und Abscheidung von Ammoniumcarbonat war eine Querschnittsverengung in den Waschern eingetreten und diese verursachte ein wiederholtes Überreißen der Wascher; bei dem dadurch bedingten häufigen Abdrücken der Abstreifer wurden größere Mengen an Reingas ins Rückgas entspannt. Auf Grund dieser Erfahrung wurde in Aussicht genommen, die Wascher alle 2 - 3 Jahre einer Reinigung zu unterziehen. Ferner wurde festgestellt, daß sowohl gelegentlich der Spülung der Schaugläser als auch nach dem Abdrücken der Abstreifer die entsprechenden Ventile von der Bedienung nicht immer sorgfältig ^{genug} zugemacht werden, sodaß auch hierdurch im Laufe der Zeit nicht unerhebliche Gasmengen verloren gehen.

Von den Abstreifern bzw. den Schauglasspülungen der Wascher



Zur Überwachung dieser Ventile sind daraufhin in der Wasserstoffreinigung Oppau in die Sammelleitungen von den Abstreifern und von den Schauglasspülungen Manometer und Absperrventile eingebaut worden. Im Falle nicht gut geschlossener oder auch undichter Ventile zeigt das Manometer nach dem Zumachen des Absperrventils einen Druckanstieg an. Zur Kontrolle der allgemeinen Arbeitsweise der Wascher sollen in Zukunft der CO- und der CO₂-Gehalt des Rückgases durch Apparate registriert werden.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse geben Veranlassung, sämtliche Hochrost-Wascher mit Tiefrosten zu versehen; sollte die bei den Versuchen erreichte Zurückdrängung der "Gasverluste" auf den physikalisch gelösten Anteil auch im laufenden Betrieb der Wasserstoffreinigung erzielt werden, so würde das für Oppau bedeuten, daß beim derzeitigen Rohgaseingang eine Erhöhung der Reingasmenge eintreten würde, die einer Produktion von 6 - 8 t Stickstoff je Tag entspricht, ganz abgesehen von der Ersparnis an Kompressionskosten.

Literatur-Hinweise.

- 1) Dr. Steinheil, Bericht der Stickstoffabteilung Oppau vom 11.10.37.
"Untersuchungen über die CO-Aufnahme von Kupferlaugen".
- 2) Dr. van Heyden, Bericht Nr. 1 v. (19.10.37.) Betriebsversuche der Was-
" " 3 v. (12.11.37.) serstoffreinigung Leuna.
- 3) Dr. Lederle, Bericht der Stickstoffabteilung Oppau vom 10.10.38.
"Verminderung der Wasserstoffverluste bei der
CO-Feinreinigung des Synthesegases".
- 4) Jahresberichte der Wasserstoffreinigungen Oppau und Leuna.

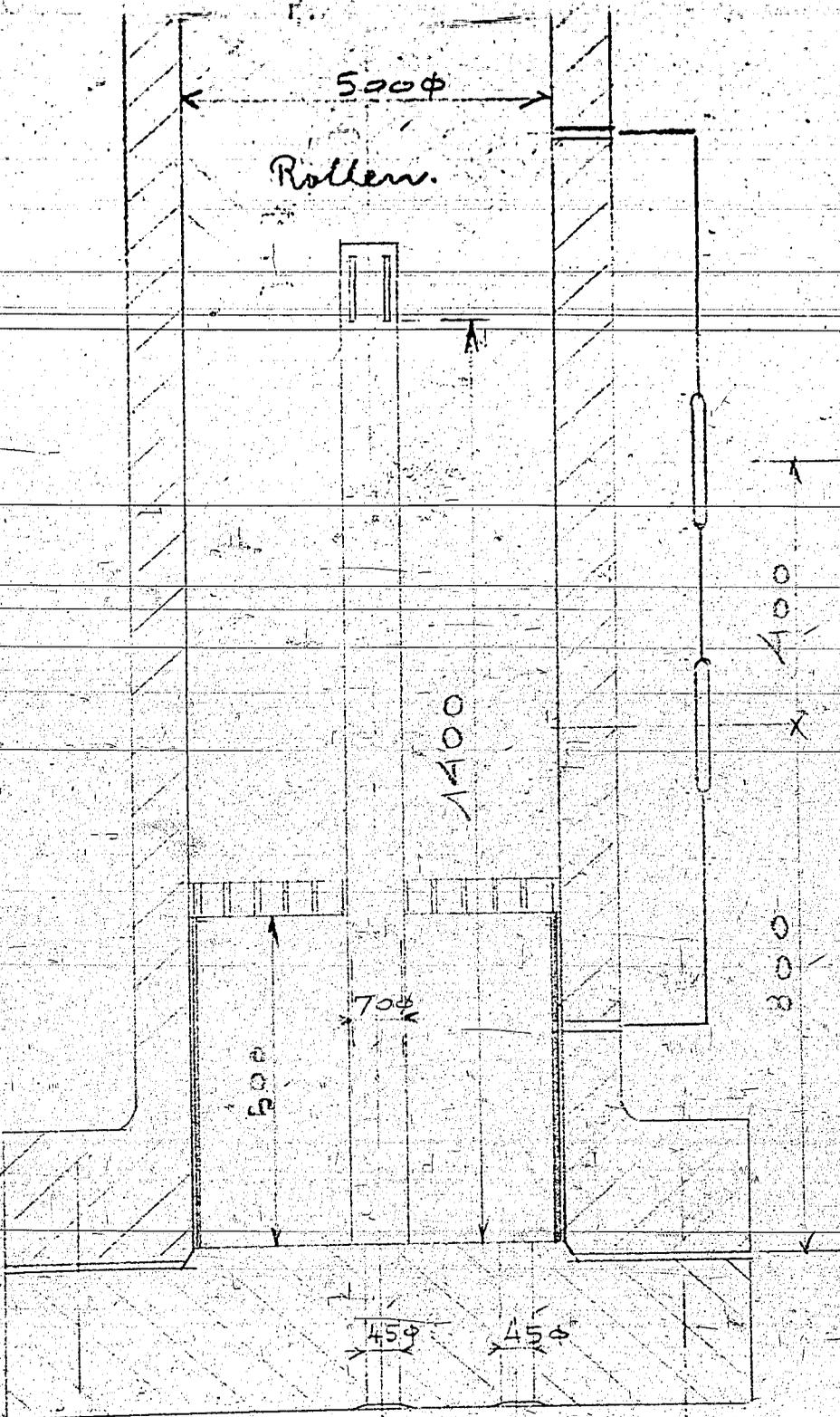
Z u s a m m e n f a s s u n g .
-.-.-.-.-

- 1.) Durch Versuche mit Kupferlaugewaschern verschiedener Bauart wurde gezeigt, welche Zusammenhänge zwischen der Inneneinrichtung der Wascher und ihrer Bedienung einerseits und dem Wasserstoff-Stickstoff-Gehalt im Rückgas der Wasserstoffreinigung andererseits bestehen.
- 2.) Um die von der Kupferlauge mitgenommene Gasmenge auf den physikalisch gelösten Anteil zu beschränken, ist es notwendig, den Waschersumpf mit Füllkörpern zu versehen. Der Abstand zwischen Laugespiegel im Waschersumpf und Rost darf ein bestimmtes Mindestmaß nicht unterschreiten.
- 3.) Die Leunaer Laugebremse und der Oppauer Tiefrost können bezüglich ihrer Wirkungsweise als praktisch gleichwertig angesprochen werden.
- 4.) Häufiges Überreißen der Wascher, das u.a. durch verschlammte Wascher verursacht wird, hat eine wesentliche Erhöhung des Wasserstoff-Stickstoff-Gehaltes im Rückgas zur Folge.

Gewinn

50000235

I. Wanne mit Tiefrost



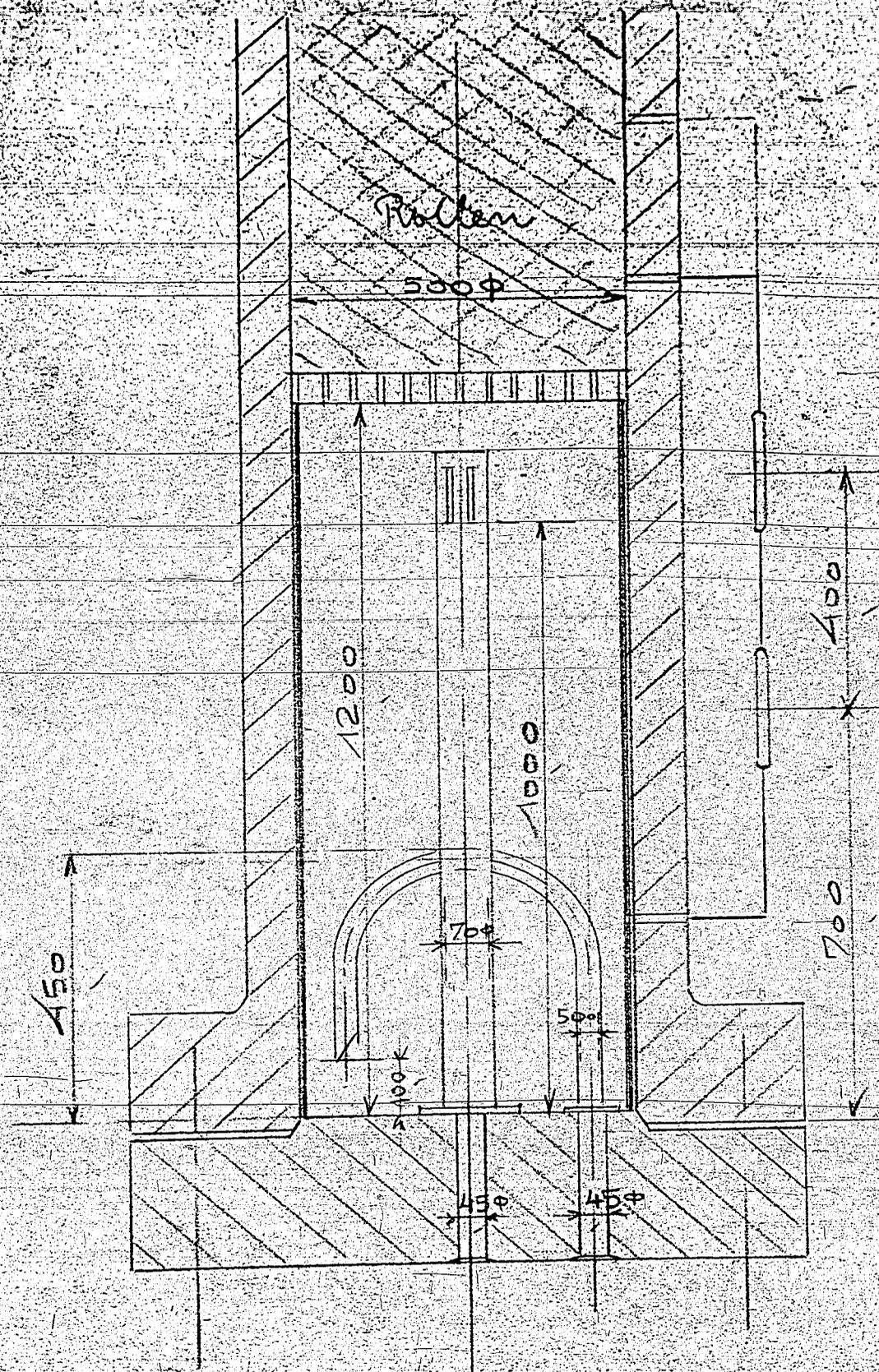
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 9. 12. 51 Name

Maßst.
1:10

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

690000837

II. Wascher mit Lochrost

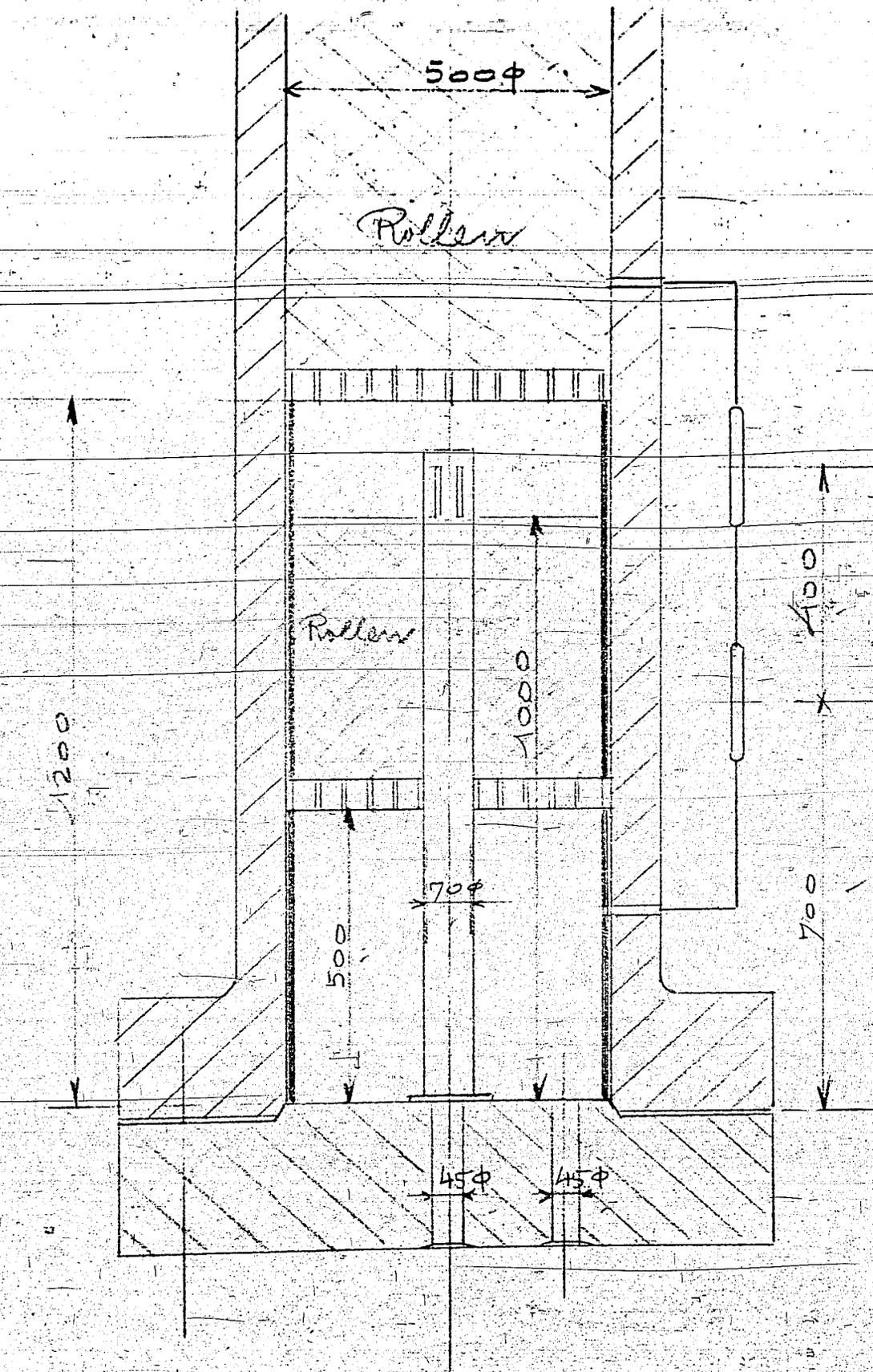


I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 9.12.31 Name

Maßstab
1:10

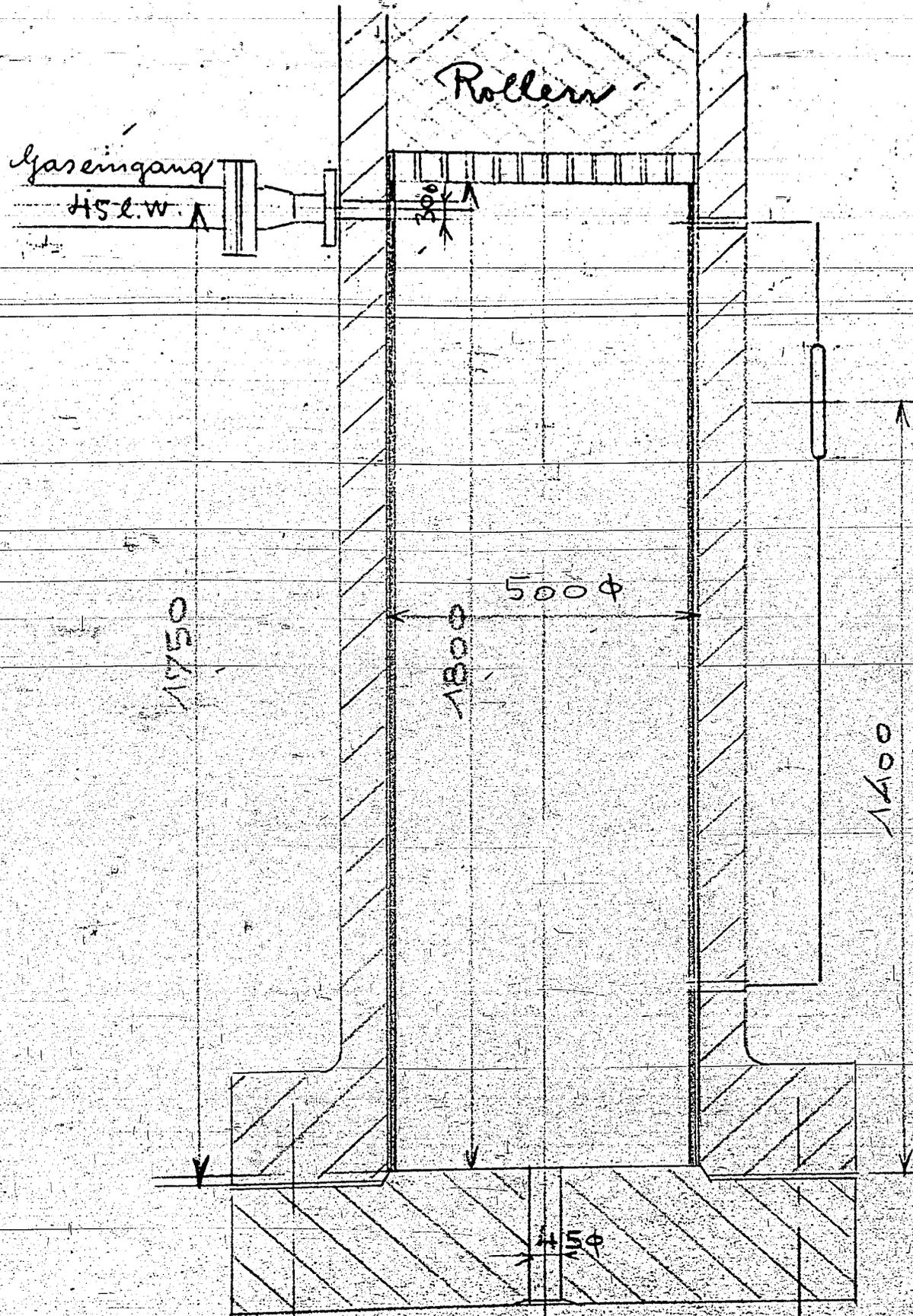
Urheberrechtsschutz nach DIN 34

III. Wäscher mit Längsbremse.



690000839

IV Wanne mit Hochrost n. seil. Gaseingang.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

Tag 9.12.41 Name

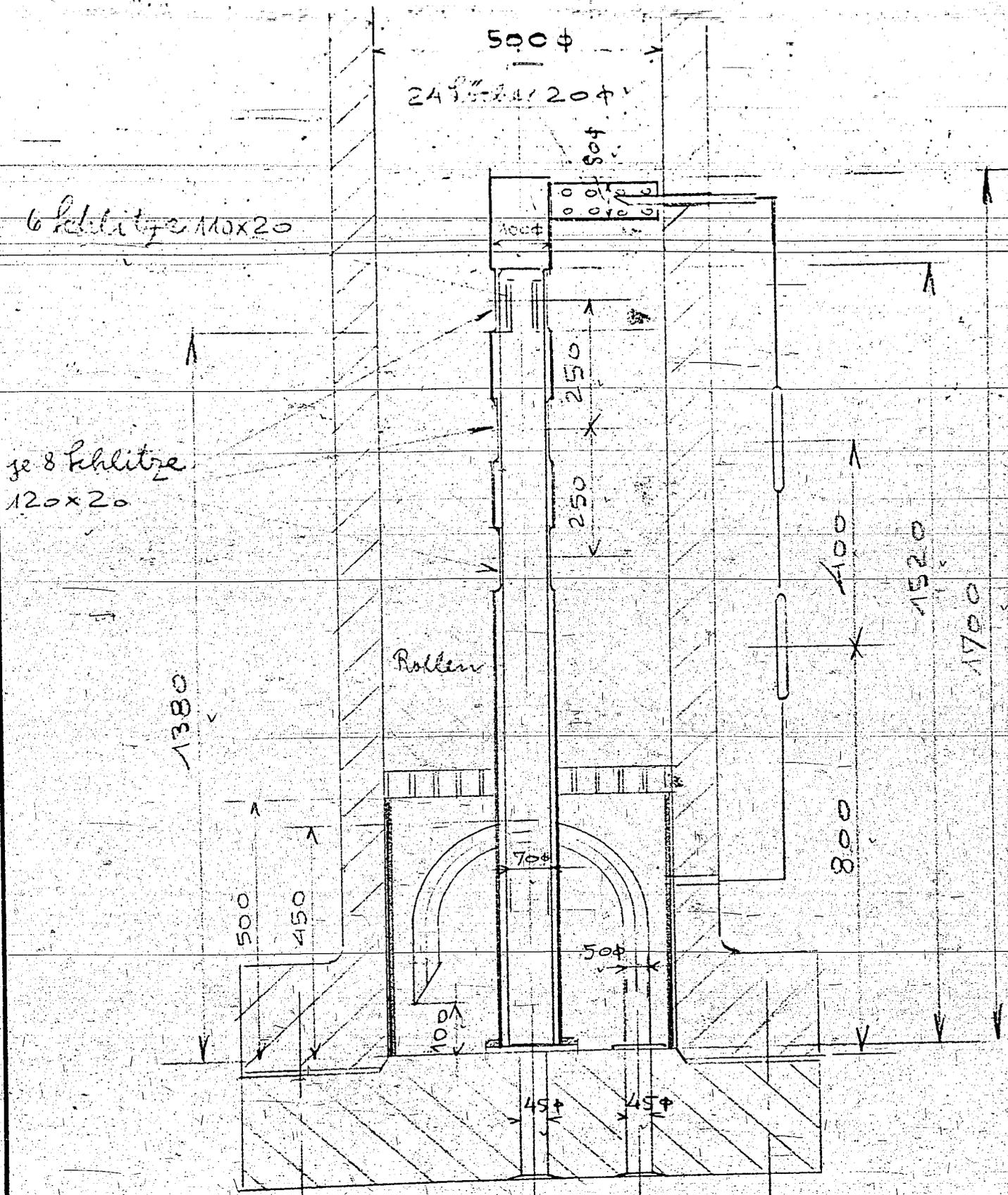
Maßst.

1:10

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

690000310

V. Wascher mit Schutzvorrichtung am
Gasempfangsrohr



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag 9.12.45 Name

Maßst.
1:10

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

227

700000841

30/4.02 Nitrieren

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Zwischenprodukten-Gruppe

3042-70

Empfänger

Eingang: Stickstoff-Abt.

Unser Zeichen

Betreff

-6. JUL 1943 01489

Dr. G. / Fr. / ...

Handwritten notes and signatures, including 'Blatt', 'Vertraulich', and various initials.

An die Herren ...

Betr.: Paraffin-Nitrierung

F. K. Schr. No. 2135 v. 16. 5. 43

2031

Unser Laboratorium gibt uns auf Ihre Anfrage nachfolgende kurze Zusammenfassung über den Stand der Paraffin-Nitrierung.

In unserem Laboratorium wird seit einigen Jahren über die Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe von C₇ bis etwa C₂₀ gearbeitet. Da es stellbaren Nitroalkoholen ein Produkt zu gewinnen, das für wehrwirtschaftliche Zwecke Bedeutung hat, bauen wir zurzeit eine Versuchsanlage, von der wir uns eine Leistung von 10 - 20 Tonne erhoffen. Daneben haben wir auch die Nitrierung der höheren Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Naphthalinfraktionen bearbeitet. Wir haben dabei festgestellt, dass die in die Jahrhundertwende ausgearbeitete Methode von Konowalow - Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit verdünnter Salpetersäure im Vergleich mit der drucklosen Nitrierungsmethode von Forell die vielen Polnitroverbindungen liefert, befriedigende Resultate ergibt. Interessenten stehen nähere Auskünfte von Herrn Dr. Kopf jederzeit zur Verfügung.

In der von Ihnen zitierten Arbeit von Grundmann, S. 161, 1. Spalte, letzter Absatz ff. ergibt sich, dass auch Grundmann gegenüber dem Konowalow sehen Verfahren ausbeutemäßig einen Fortschritt nicht erzielt hat. Ob das drucklose Verfahren in der Praxis wirklich einen Fortschritt bedeutet, müsste erst nachgeprüft werden, denn wie sich aus der Arbeit, S. 159, Spalte 1, vorletzter Absatz ergibt, muss die Nitrierung nicht nach ihrer Beendigung abgebrochen werden, sondern in dem Moment, wo stark stockt man noch die auf Seite 163, Spalte 1, 1. Absatz zitierten Arbeiten von H. Konowalow, C. R. Acad. Sci. 114, 26 (1892) und Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 8 376 (1893), worin festgestellt ist, dass die Substitution in 2-Stellung erfolgt, so bleibt Grundmann eigentlich nur das Verdienst, reichlich 50 Jahre alte Arbeiten ausgegraben und zusammengefasst zu haben. Inwieweit kann man eigentlich auch nicht von einem Fortschritt sprechen, weil die Arbeit von Grundmann literaturbekannte Tatsachen bringt, deren Bearbeitung jedem freistünden.

Was nun patentrechtliche Sicherungen interessanter Abwandlungsprodukte dieser Nitrokohlenwasserstoffe betrifft, so haben wir eine Anmeldung zur Abtrennung der nitrierten Naphthaline aus dem Gemisch mit unverändertem Ausgangsmaterial mittels selektiven Lösungsmitteln eingereicht. Ferner fällt die Umsetzung von Acrylestern mit diesen Nitrokohlenwasserstoffen unter unsere Patentanmeldung O. Z. 12 512 (I. 68 541 IVd/120), auf welchen Weg nitrierte Paraffinfettsäuren bzw. deren Ester zu haben sind. Durch Reduktion dieser Verbindungen kann man alkylierte Pyrrolidone erhalten (vgl. O. Z. 12 595 (I. 69 306 IVe/12 op.) Entsprechende

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Zwischenprodukten-Gruppe

700000842

Empfänger

Unsere Zeichen
TH-Abteilung

Tag

Blatt

Betreff

die Herren Mitglieder
der F.H.K.

Dr. Ul./Mr.
F.H.K. 2067

3.7.1943

-2-

Paraffin-Nitrierung.

Vertraulich!

Beispiele sind den Anmeldungen soweit noch möglich nachgereicht.
Weitere interessante Abwandlungen werden zurzeit bearbeitet und baldmöglichst angemeldet.

Durch die kriegsbedingten Schwierigkeiten wird erst in nächster Zeit eine kleine Versuchsanlage zur Nitrierung von mittel- und höhermolekularen Kohlenwasserstoffen vollendet, so dass in Kürze kg Proben der Nitrokohlenwasserstoffe und ihrer Amine zur Verfügung stehen werden

F.H.-Abteilung Ia.

gez. Ulrich

© Herrn Dr. Hopff, Z.K.-Labor. Ia.

10000843

(C) Catalytic Cracking

Bag 3042

Target 30/4.02

Luma

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

349

710000844

Dr. Kaufmann

Flugbenzin

durch katalytisches Cracken

30/11/02

HAUPTLABORATORIUM
Abtlg. Versuchslabor.
Ber.Nr. 349/42 n

Leuna Werke, Juli 1942

710000845

Geheim!

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

Dr. Kaufmann

Flugbenzin durch katalytisches Cracken

Le

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u>	3
<u>Festbettverfahren</u>	3
Apparatur	3
Kontakte	4
"Produktverteilung"	5
Qualität des KK-Benzins	7
Kontaktregeneration	8
<u>Schleuskontakt-Verfahren</u>	8
<u>Staubkontaktverfahren in der Gasphase</u>	9
<u>Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase</u>	10
<u>Ausblick</u>	10

Einleitung

Der vorliegende Bericht soll einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Krackens im Versuchslabor Leuna während der letzten 2 Jahre geben und stellt eine Ergänzung des Berichtes von Dr. Kaufmann und Dr. Woerner, "Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen" (März 1939), auf den heutigen Stand dar.^{x)}

Zuvor soll kurz die Entwicklung des katalytischen Krackens in Amerika, wie sie uns bis jetzt bekannt geworden ist, skizziert werden.

In den USA wurde zunächst das Houdry-Verfahren, insbesondere zur Herstellung von Autobenzin aus Rohölen, entwickelt. Ein Arbeitscyclus von 30 - 36 Minuten teilt sich in eine Krack- und Kontaktregenerationsperiode von je 10 - 12 Minuten, dazwischen liegen zwei Spülperioden von je 5 - 6 Minuten. Ein technisches Charakteristikum ist die Art der Wärmeabfuhr bei der stark exothermen Kontaktwiederbelebung durch direkte Kühlung mit einer umlaufenden Salzschnmelze. Bis 1941 waren ungefähr 15 Anlagen mit einem Jahresdurchsatz von rund 6 1/2 Mill. Tonnen Öl in Betrieb genommen worden.

Einen technisch anderen Weg geht die Standard Oil-Gruppe. Produktionsanlagen sind noch nicht in Betrieb, zumal ihre ursprünglichen Konstruktionen, die auf Festbettkontakt basierten, ad acta gelegt wurden. Wie 1942 bekannt wurde, planen sie jetzt technische Anlagen, die die Anwendung von staubförmigem Kontakt als Grundlage haben. Irgend welche Einzelheiten über die hierbei zugrunde liegende Arbeitsweise sind uns nicht bekannt geworden.

In Leuna wurden die Arbeiten über das KK-Verfahren 1938 aufgenommen, und kurz vor Kriegsbeginn wurde ein eingehender Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil und Kellogg Co. gepflogen. Seit Kriegsausbruch ist die Zielsetzung unserer Arbeiten auf die Anwendung des katalytischen Krackens zur Herstellung von Flugbenzin abgestellt.

Bis heute wurden 4 verschiedene Ausführungsformen des katalytischen Krackens bearbeitet, die durch die Art der Katalysatoranwendung gekennzeichnet sind:

1. Festbettverfahren
2. Schleusverfahren
3. Staubkontaktverfahren in der Gasphase
4. " " " " Flüssigphase

Die vier Verfahren, von denen das erste einen diskontinuierlichen Prozeß darstellt, die anderen drei kontinuierlich durchgeführt werden, werden im folgenden näher beschrieben.

Festbettverfahren

Apparatur

Zur Durchführung der Versuche benutzten wir zunächst die in dem bereits zitierten Bericht ausführlich beschriebenen Apparaturen, die nur unwesentlich abgeändert bzw. verbessert zu werden brauchten. Darüber hinaus dienen unbeheizte Öfen von 10,50 und 100 l Kontaktinhalt zur weiteren Entwicklung der Arbeitsweise,

^{x)} An der Durchführung der Arbeiten sind beteiligt: Dr. Welz, Dr. Müller, Dr. Kosterhon (Kontakt Herstellung), Dr. Hartmann, Dr. Pobloth, Dr. Legutke

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u>	3
<u>Festbettverfahren</u>	3
Apparatur	3
Kontakte	4
"Produktverteilung"	5
Qualität des KK-Benzins	7
Kontaktregeneration	8
<u>Schleuskontakt-Verfahren</u>	8
<u>Staubkontaktverfahren in der Gasphase</u>	9
<u>Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase</u>	10
<u>Ausblick</u>	10

Einleitung

Der vorliegende Bericht soll einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete des katalytischen Krackens im Versuchslabor Leuna während der letzten 2 Jahre geben und stellt eine Ergänzung des Berichtes von Dr.Kaufmann und Dr.Woerner, "Über das katalytische Kracken von Kohlenwasserstoffölen" (März 1939), auf den heutigen Stand dar.^{x)}

Zuvor soll kurz die Entwicklung des katalytischen Krackens in Amerika, wie sie uns bis jetzt bekannt geworden ist, skizziert werden.

In den USA wurde zunächst das Houdry-Verfahren, insbesondere zur Herstellung von Autobenzin aus Rohölen, entwickelt. Ein Arbeitscyclus von 30 - 36 Minuten teilt sich in eine Krack- und Kontaktregenerationsperiode von je 10 - 12 Minuten, dazwischen liegen zwei Spülperioden von je 5 - 6 Minuten. Ein technisches Charakteristikum ist die Art der Wärmeabfuhr bei der stark exothermen Kontaktwiederbelebung durch direkte Kühlung mit einer umlaufenden Salzschnmelze. Bis 1941 waren ungefähr 15 Anlagen mit einem Jahresdurchsatz von rund 6 1/2 Mill. Tonnen Öl in Betrieb genommen worden.

Einen technisch anderen Weg geht die Standard Oil-Gruppe. Produktionsanlagen sind noch nicht in Betrieb, zumal ihre ursprünglichen Konstruktionen, die auf Festbettkontakt basierten, ad acta gelegt wurden. Wie 1942 bekannt wurde, planen sie jetzt technische Anlagen, die die Anwendung von staubförmigem Kontakt als Grundlage haben. Irgend welche Einzelheiten über die hierbei zugrunde liegende Arbeitsweise sind uns nicht bekannt geworden.

In Leuna wurden die Arbeiten über das KK-Verfahren 1938 aufgenommen, und kurz vor Kriegsbeginn wurde ein eingehender Erfahrungsaustausch mit der Standard Oil und Kellogg Co. gepflogen. Seit Kriegsausbruch ist die Zielsetzung unserer Arbeiten auf die Anwendung des katalytischen Krackens zur Herstellung von Flugbenzin abgestellt.

Bis heute wurden 4 verschiedene Ausführungsformen des katalytischen Krackens bearbeitet, die durch die Art der Katalysatoranwendung gekennzeichnet sind:

1. Festbettverfahren
2. Schleusverfahren
3. Staubkontaktverfahren in der Gasphase
4. " " " " Flüssigphase

Die vier Verfahren, von denen das erste einen diskontinuierlichen Prozeß darstellt, die anderen drei kontinuierlich durchgeführt werden, werden im folgenden näher beschrieben.

Festbettverfahren

Apparatur

Zur Durchführung der Versuche benutzten wir zunächst die in dem bereits zitierten Bericht ausführlich beschriebenen Apparaturen, die nur unwesentlich abgeändert bzw. verbessert zu werden brauchten. Darüber hinaus dienen unbeheizte Öfen von 10,50 und 100 l Kontaktinhalt zur weiteren Entwicklung der Arbeitsweise,

^{x)} An der Durchführung der Arbeiten sind beteiligt:
Dr.Welz, Dr.Müller, Dr.Kosterhon (Kontaktherstellung), Dr.Hartmann,
Dr.Pobloth, Dr.Legutke

insbesondere zum Studium der wichtigen Kontaktwiederbelebung. Ein halbtechnisches 1 cbm-Versuchsaggregat steht kurz vorm Anfahren.

Kontakte

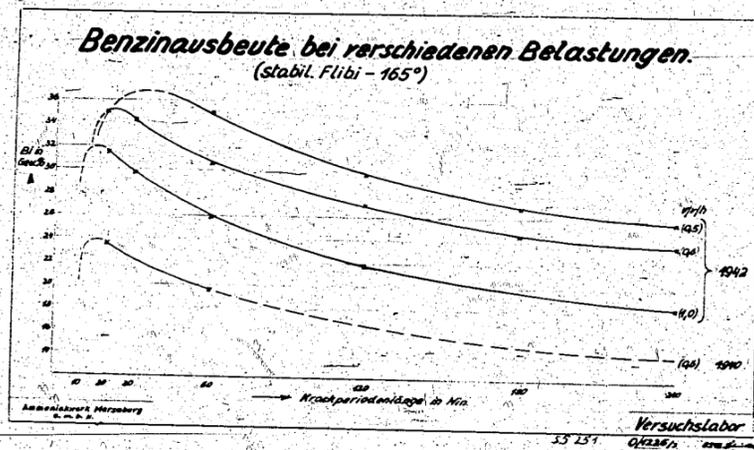
Das Festbett-Kracken ist bisher am eingehendsten bearbeitet worden. Das Ziel der Flugbenzinherstellung schloß eine Anwendung von natürlichen, aktivierten Erden und von synthetischen Kontakten auf Basis Magnesiumsilikat aus. Es erwiesen sich lediglich reine Al₂O₃-SiO₂-Kontakte ohne Zusätze anderer Metalle oder deren Oxyde als geeignet.

Die sehr umfangreichen Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet sind zu einem gewissen Abschluß gekommen.

Der jetzt verwendete Krackkontakt liegt mit seinem Molverhältnis von Al₂O₃ : SiO₂ wie 1 : 9 außerhalb des von Houdry beanspruchten Bereiches und ist durch die Art seiner Herstellung besonders gekennzeichnet. Die Aktivität dieses Kontaktes konnte im Laufe des letzten Jahres ganz erheblich gesteigert werden. Im Gegensatz zu den natürlichen Erden sind die synthetischen Aluminiumsilikat-Kontakte empfindlich gegen Wasserdampf, worauf in dem eingangs erwähnten Bericht bereits hingewiesen wird und worauf hier im Zusammenhang mit der Regeneration noch näher eingegangen werden soll.

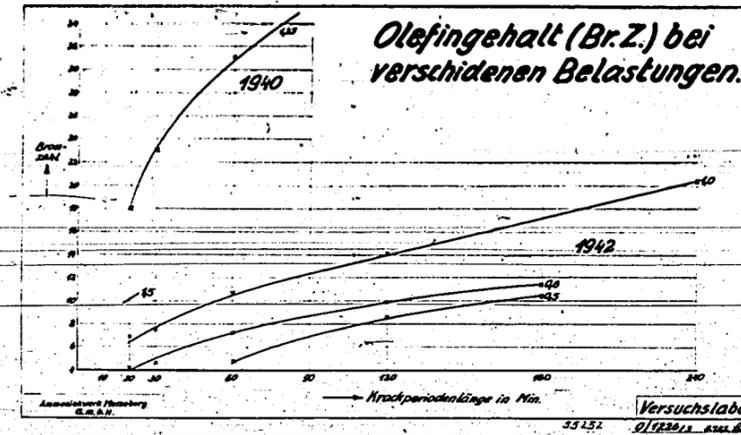
Den Fortschritt von 1940 auf den heutigen Stand durch die wesentliche Aktivitätssteigerung des Kontaktes zeigt Tafel 1.

Tafel 1



Fahrweisen von 1 - 3 Stunden jetzt gegenüber 20 - 30 Minuten früher ergeben immer noch höhere Benzinausbeuten als damals. Gleichzeitig mit der Steigerung der Aktivität ist eine Verbesserung der Qualität des entstandenen Benzins verbunden, was durch Tafel 2 veranschaulicht wird.

Tafel 2



Die Benzinqualität, die hier lediglich durch die Bromzahl, entsprechend dem vorhandenen Olefingehalt, ausgedrückt ist, wurde dadurch erheblich verbessert, daß die Bromzahl auf einen Bruchteil von früher herabgesetzt werden konnte.

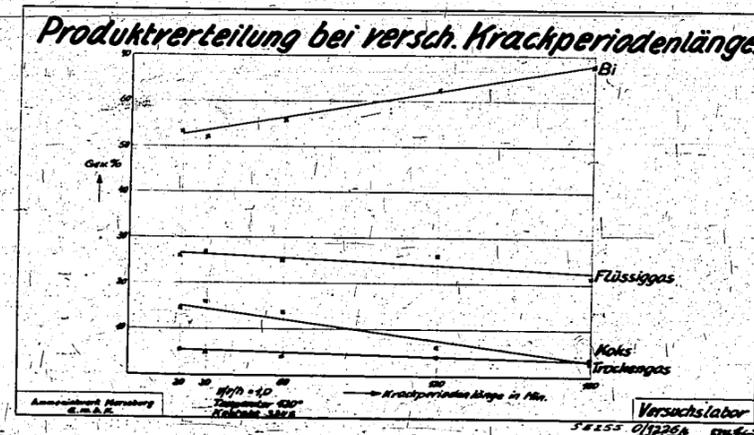
Die Kurven von Tafel 1 und 2 zeigen weiterhin deutlich den Einfluß der Periodenlänge und der Belastung sowohl auf Benzinbildung wie auf Qualität des Benzins: Verlängerung der Perioden und Erhöhung der Belastung wirken sich aus in Verminderung des Benzinsumsatzes, Erhöhung des Olefingehaltes und selbstverständlich auf Art und Menge der übrigen entstehenden Reaktionsprodukte.

"Produktverteilung"

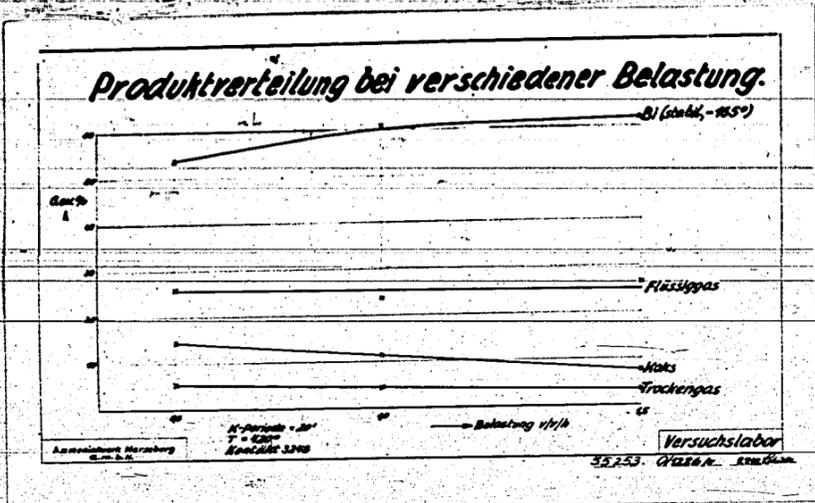
Die Krackreaktion ist schwach endotherm: etwa 20 - 30 Kalorien/kg Einsatzprodukt. Die niedrige Wärmetönung erlaubt eine leichte Durchführung in unbeheizten Ofeneinheiten. Maßgebend für die Art und Verteilung der insgesamt entstehenden Reaktionsprodukte ("Produktverteilung") ist die Wahl von Krackperiodenlänge (Tafel 3), Belastung (Tafel 4), Temperatur (Tafel 5) und Ausgangsöl.

Die entstehenden Reaktionsprodukte, wie stabilisiertes Bi (bis 165°), Flüssiggas, Trockengas und Koks, sind in den folgenden Tafeln 3 - 5 gleich 100 gesetzt.

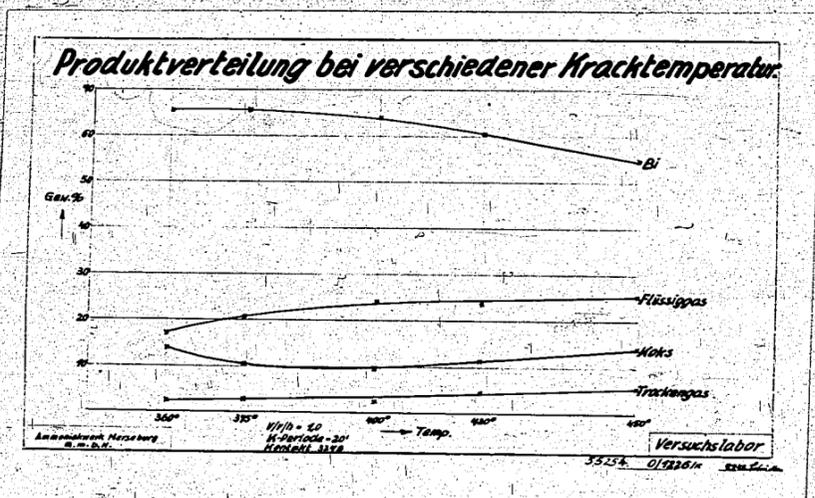
Tafel 3



Tafel 4



Tafel 5



Steigende Belastung und wachsende Krackperiodenlänge verbessern die Produktverteilung, während sie durch steigende Kracktemperatur verschlechtert wird. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß, wie Tafel 1 zeigt, der absolute Umsatz mit steigender Belastung und wachsender Krackperiodenlänge fällt, bei steigender Temperatur sich jedoch erhöht.

Das Durchschreiten eines Minimums der Kokskurve in Tafel 5 läßt sich dadurch erklären, daß bei zu niedriger Temperatur noch nicht verdampfte Olanteile auf den Kontakt gelangen und so zu einer höheren Koksabscheidung führen. Zwischen 380 und 420°, der optimalen Spalttemperatur, durchläuft die Kurve ihren niedrigsten Stand.

Welche Krackbedingungen im einzelnen Falle gewählt werden, hängt außerdem noch von der Art des Ausgangsöles ab und muß durch Versuche bestimmt werden. Am besten lassen sich mehr naphthenische Öle spalten, rein paraffinische geben schlechte Benzinausbeuten mit ungünstiger Produktverteilung.

Techn. Büro
 Me 22 Ruf 8561

Fahrweisen auf maximale Bi-Ausbeute.

Ausgangsl.: Rumänisches gemischtbasisches Gasöl > 165° (d₂₀ = 0,860)

Fahrbedingungen		Ausbeute in Gew. %				Bl.-Zerzahlen				Restöl-Zerzahlen			Verhältnis Koks zu Kontakt				
Temp.	Belastung v/h	Krackperiode in Minuten	Bi. bis 165° (Dampfdruck 0,4 atü)	Flüssiggas	Trockengas	Kokerabscheidungen	Restöl > 165°	Oktanzahl	Brookzahl	Anilin Punkt	Olefingehalt (Vol. %)	Dichte	Cetanzahl	Anilin Punkt	Dichte	Gew. % Koks/Kontakt	Gew. % Koks/Kontakt
420°	1,0	20	30	12 - 14	1,5 - 2	5 - 6	46 - 50	76	6,5	43,2	24,4	0,721	32,0	33,8	0,875	14,3-17,2	2 - 2,4
420°	0,6	60	30	13 - 14	2 - 2,5	4 - 4,5	48 - 50	76	6,8	43,0	25,3	0,724	32,5	34,0	0,877	20,6-23,2	2,86-3,2
420°	0,5	120	30	13,5-14,5	2,5	3 - 3,5	49 - 50	76	8,2	40,2	26,9	0,729	35,0	35,0	0,882	25,5-30,1	3,6-4,2
420°	0,4	180	30	14 - 15	2,7	2,7-3	50	76	8,6	39,1	26,8	0,732	36,5	35,6	0,885	27,9-31,0	3,9-4,5

Versuchsdaten

Anschwert Harberg G.m.b.H.

Die nebenstehende Tabelle zeigt nochmals Produktverteilung und Qualitätsangaben der entstandenen flüssigen Reaktionsprodukte bei gleichhoher Benzinbildung/Durchgang für verschiedene Belastungen und Periodenlängen. Man sieht z.B., daß eine Verlängerung der Crackperiode bei gleichzeitiger Senkung der Belastung ein Sinken der Koksbildung zur Folge hat, wodurch das wichtige Zeitenverhältnis Produktion : Nichtproduktion wesentlich günstiger wird. Auch sei noch auf das Ansteigen der Cetanzahl des Restöles hingewiesen, was für dessen Weiterverwendung als Dieselöl naturgemäß wichtig ist.

Die durchschnittliche Verteilung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Flüssig- + Trockengas zeigt die folgende Tabelle.

H ₂	=	1 Gew. %
CH ₄	=	2 " "
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆	=	6 " "
C ₃ H ₆	=	8 " "
C ₃ H ₈	=	19 " "
n+1 C ₄ H ₈	=	5 " "
n C ₄ H ₁₀	=	10 " "
i C ₄ H ₁₀	=	49 " "

100 Gew. %		

Danach beträgt der Anteil der C₁-C₂-Kohlenwasserstoffe einschließlich Wasserstoff nur rund 10 % vom Gesamtgas.

Im Hinblick auf die Herstellung von Alkylatbenzin ist wichtig, daß das i-Butan mit rund 50 % an der Zusammensetzung des Gesamtgases oder mit 77 % an der des Gesamtbutans beteiligt ist.

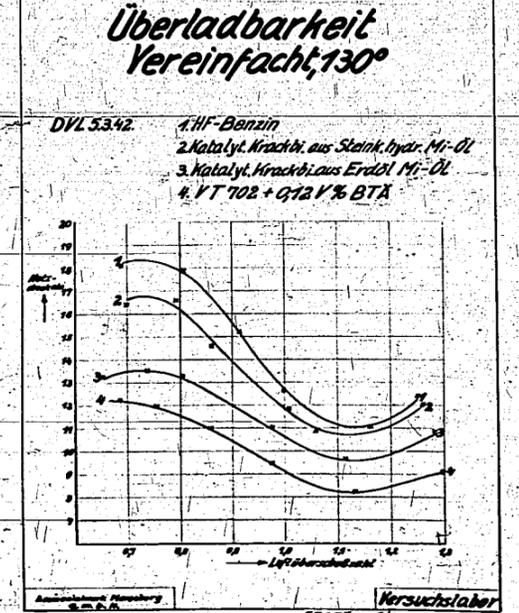
Qualität des KK-Benzins

Die Qualität des KK-Benzins wird, wie schon erwähnt, durch die Fahrbedingungen beeinflusst. Und zwar verschlechtern höherer Durchsatz, steigende Temperatur und längere Crackperiodendauer das Benzin. Für Benzin aus Erdöl liegt der Olefingehalt etwa zwischen 5 - 10 %. Die Lagerbeständigkeit ist gut. Der Aromatengehalt beträgt etwa 20 - 25 Vol. % und die OZ MM. 76 - 78, mit 0,12 % Blei etwa 90.

Für Benzine aus Braun- und Steinkohlenhydrieremittelölen liegen die Aromatengehalte höher, bei 30 %, und die Olefingehalte niedriger, zwischen 2 - 5 %. Die Lagerbeständigkeit ist ebenfalls gut. Die Oktanzahlen liegen bis 3 Einheiten höher.

Zu der wichtigen Frage der Überladbarkeit sind auf der folgenden Tafel Klopfgrenzkurven für KK-Benzine aus zwei verschiedenen Mittelölen aufgetragen.

Tafel 7



Zum Vergleich dienen ein HF-Benzin als Vertreter eines Hochleistungsbenzins und ein B4-Flugbenzin. Die Aromatengehalte dieser 4 Benzine sind folgende:

Kurve	Benzin	Arom. Geh.
1	HF-Bi	50 %
2	KK-Bi aus Steinkohle-Hydr.-Mittelöl	30 %
3	KK-Bi aus rum. Erdöl-Mittelöl	22 %
4	VT-702	~10 %

Die Kurven zeigen, daß der Aromatengehalt von ausschlaggebendem Einfluß auf die Lage der Klopfgrenzkurven ist, und daß man bei KK-Benzinen aus Steinkohlenhydr.-Mittelöl Qualitäten erreicht, die denen von HF-Benzinen nahe kommen. Trotzdem das KK-Benzin aus rum. Erdöl einen doppelt so hohen Aromatengehalt hat wie das B4, ist die Lage der Kurve 3 doch nur um wenig mehr als 1-Atm. besser. Zahlreiche weitere überlademäßig geprüfte KK-Benzine der verschiedensten Herkunft haben uns zu der Ansicht gebracht, daß beim katalytischen Cracken für das im Verhältnis zu seinem gesättigten Charakter immerhin gute Klopfverhalten des Benzins im Überlademotor weniger eine etwa besonders starke Verzweigung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, die zwar stattfindet, die Hauptsache bildet, als vielmehr die Menge der neugebildeten Aromaten. Hierfür ist die Art des Ausgangsproduktes von ausschlaggebender Bedeutung. Auch die Qualität des nicht aromatischen Anteiles des Crackbenzins ist weniger durch den Crackvorgang selbst als durch den chemischen Aufbau des Ausgangsöles bedingt.

Kontaktregeneration

Das wichtige Verhältnis von Reaktionszeit : Regenerations- einschließlich Spülzeit wird bestimmt durch die Höhe der Koksabscheidungen auf dem Kontakt (s.a. Tab., Blatt 6) und die für die Regeneration selbst gewählten Bedingungen. Die Verbrennungswärme des Kokes wird bei unserer Arbeitsweise allein durch das Regenerationsgas abgeführt. Hierzu sind Gasmengen von 3000 - 5000 l Gas/l Kontakt erforderlich. Die Höchsttemperatur des Kontaktes darf 550° nicht übersteigen, da sonst die Aktivität geschädigt wird. Konstruktiv führt die Anwendung so hoher Regenerationsgasmengen zu Mehrschichtenöfen. Die Kontaktschichten werden bei der Reaktion hintereinander und bei der Regeneration parallel geschaltet, um den Widerstand für das Gas zu erniedrigen. Nach Vorversuchen in einem 100 l Ofen liegt das Verhältnis von Reaktions- : Wiederbelebungszeit zwischen 1 : 1 bis 1 : 3, je nach den Fahrbedingungen, die ihrerseits nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu ermitteln sind.

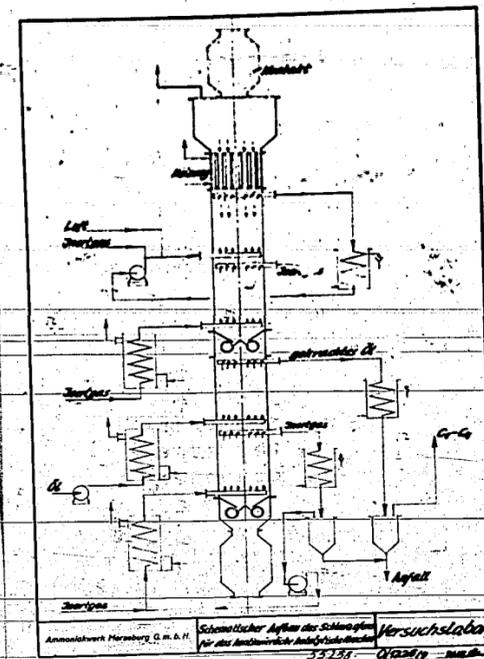
Ein wichtiger Gesichtspunkt für die Regeneration ergibt sich aus der Wasserdampfempfindlichkeit des Kontaktes. Nach der ungefähren Zusammensetzung C1H1 der koksartigen Abscheidungen entsteht bei der Regeneration Wasserdampf. Da andererseits die hohen Regenerationsgasmengen eine Regeneration im Kreislauf erfordern, kann ohne zwischengeschaltete Kondensation der Wassergehalt im Kreislaufgas bis rund 15 % ansteigen und die Aktivität des Kontaktes schädigen. Aus diesem Grunde ist eine Abscheidung des Wasserdampfes durch Kühlung erforderlich, was die Regeneration wirtschaftlich stark belastet.

Schleuskontakt-Verfahren

Wie bereits erwähnt, war es gelungen, die Aktivität des Katalysators wesentlich zu steigern. Durch eine besondere Maßnahme bei seiner Herstellung wurde vor über einem Jahr eine unerwartet hohe mechanische Festigkeit dieser Katalysatoren erreicht. Außerdem konnten die Erfahrungen in der Verformung zu Kugeln von dem T 52-Verfahren her auf diese Katalysatormasse angewendet und so kleine regelmäßige Kontaktkugeln von außergewöhnlicher Abriebfestigkeit erhalten werden. Diese beiden notwendigen Voraussetzungen gaben uns Veranlassung, das schon immer interessierende kontinuierliche Cracken mit wanderndem Kontakt ernstlich ins Auge zu fassen. Für Versuche

nach diesem Prinzip wurde ein halbertechnischer Ofen entwickelt, den die folgende Zeichnung zeigt.

Tafel 8



Die Kontaktkugeln durchlaufen nacheinander eine Regenerations-, Spül- und Reaktionszone. Der Regenerationszone ist ein Röhrenaufheizter vorgeschaltet, in dem der vom Ofenausgang kommende, inzwischen etwas abgekühlte Kontakt wieder auf Zündtemperatur aufgeheizt wird und in dem ein Teil der Verbrennung des Kokes mit Regenerationsgas stattfindet, das aus dem Kreislauf der eigentlichen Regeneration heraus nach oben geleitet wird. Da die wasserstoffhaltigen Anteile des Kokes zu allererst abbrennen, würde somit eine Schädigung des Kontaktes durch Wasserdampf auch bei heißem Kreislaufgas nicht stattfinden. Nach durchlaufener Spülzone werden die Kontaktkugeln durch eine Doppelschleuse in den Reaktionszone aufgestellt. Nachdem sie diesen durchwandert haben, werden anhaftende Öl- und Benzinreste in einer Spülzone entfernt und der Kontakt durch eine zweite Doppelschleuse aus dem Ofen ausgetragen. Durch Einstellung bestimmter Drücke in den einzelnen Zonen wird verhindert, daß die verschiedenen Gasströme ineinander gefahren werden. Der Versuchsofen ist seit über vier Monaten in Betrieb. Während dieser Zeit haben sich Störungen an den Schleusen nicht gezeigt.

In zahlreichen Versuchen wurde bestimmt, daß der Kontaktabrieb nur 2 - 3 kg Kontakt/to erzeugten Benzins beträgt.

Bei ungefähr gleichen Benzinausbeuten und gleicher Benzinqualität wie beim Festbettverfahren zeigt auch diese Arbeitsweise genügende Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen Ausgangsöle. Durch Veränderung der Dauer der Reaktionsperiode, d.h. hier durch schnelleres oder langsames Durchschleusen des Kontaktes, sowie durch verschieden hohe Belastung ist es möglich, die auf dem Kontakt abgeschiedene Koks menge ungefähr gleichhoch zu halten, sodaß bei einer bestehenden Anlage stets die gleichen Betriebsverhältnisse, namentlich hinsichtlich der Regeneration, aufrecht erhalten werden können. Das Schleusenverfahren zeigt gegenüber dem Festbettverfahren den Vorteil der kontinuierlichen Fahrweise, sowie des Wegfallens sämtlicher heißen Umschaltventile und der zusätzlichen Apparatur zu deren automatischen Betätigung.

Staubkontaktverfahren in der Gasphase

In letzter Zeit wurden die Arbeiten zur Durchführung des katalytischen Crackens mit staubförmigem Kontakt in der Dampfphase wieder aufgenommen, nachdem es ge-

lungen war, die Arbeitsweise so zu gestalten, daß auch auf diesem Wege ein gutes Flugbenzin herstellbar ist, wenn eine genügend hohe Kontaktstaub-Konzentration im Reaktionsraum aufrecht erhalten wird. Der Anreiz zur intensiven Weiterbearbeitung des Staubverfahrens ist unbedingt gegeben durch die sicher erreichbare Vereinfachung einer technischen Anlage. In letzter Zeit angestellte Versuche geben recht günstige Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute, Qualität, Produkt-Verteilung und dgl. Jedoch sind wir apparativ noch zu weit entfernt von einer Übertragung in den großtechnischen Maßstab, so daß es verfrüht wäre, zur Zeit schon eingehende Angaben über diese Arbeitsweise zu machen.

Staubkontaktverfahren in der Flüssigphase

Über dieses Verfahren liegt ein abgeschlossener Bericht von Dr. Kaufmann und Dr. Welz vor x). Der Vollständigkeit halber sei hierzu nur zusammenfassend folgendes angeführt.

Bei diesem kontinuierlichen Verfahren wurde zum Aufheizen und als Reaktionsraum lediglich eine Druckschlange benutzt, deren Volumen infolge sehr hoher möglicher Durchsätze klein gehalten werden konnte. Das Öl wurde mit 3 - 10 % Kontakt angefeuchtet, bei etwa 450 - 500° und 40 - 100 Atm. Druck und einer Belastung von 20 - 30 kg pro Schlängenvol. und Stunde verarbeitet. Als Kontakt wurden damals natürliche Erden verwendet. Gegenüber dem rein thermischen Crackverfahren findet hier kaum eine höhere Aufspaltung statt, wohl aber demgegenüber eine wesentliche Qualitätsverbesserung des erhaltenen Spaltbenzins. Diese Arbeitsweise ist besonders geeignet für reine Paraffinmittelöle, z.B. Fischer-Kogasin. Gegenüber dem katalytischen Festbettcracken zeigt sich bei solchen Ausgangsprodukten eine sehr große Verbesserung der Produktverteilung. Als hochwertige Flugbenzine kommen auf diese Weise hergestellte Produkte allerdings nicht in Frage, und deshalb ist auch das Interesse für diese Arbeitsweise zur Zeit zurückgedrängt.

Ausblick

Nachdem bisher eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse über das katalytische Cracken gegeben wurde, sollen im folgenden einige Möglichkeiten aufgezeigt werden, die sich z.B. für eine Erdölaufarbeitung bei Anwendung des katalytischen Crackens ergeben, wenn es gilt, ein möglichst hochwertiges Flugbenzin zu erzeugen. Die in nebenstehenden 4 Schematas gebrachten Zahlen erheben keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da sie zum Teil auf Schätzungen beruhen, zu denen jedoch umfangreiches Material aus zahlreichen Einzelversuchen herangezogen werden konnte.

1. Rohölaufarbeitung durch Druckdestillation, katalytisches Cracken und HF-Behandlung. Neben Flugbenzin wird hierbei viel Dieselöl, Schmieröl und Heizöl erzeugt.
2. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-Mittelöl und HF-Behandlung. Als Hauptprodukt entsteht HF-Benzin.
3. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run- und Sumpphase Mittelöl und HF-Behandlung.

Es wird wesentlich mehr katalytisches Crackbenzin bei noch reichlichen Mengen HF-Benzin erhalten.

4. Rohölaufarbeitung durch Hydrierung, katalytisches Cracken von straight run-Sumpphase-Mittelöl- und Crack-R-Öl (mit Zwischenschaltung einer Aufhydrierung) und HF-Behandlung.

Diese Fahrweise erzeugt die größte Menge katalytisches Crackbenzin.

x) Dr. Kaufmann und Dr. Welz. Katalytisches Cracken mit staubförmigem Katalysator in flüssiger Phase (Juli 1939)

Versuchslabor

Amoschwert Herberg G.m.b.H.				
K.R.öl	K2	137		
H.P.öl	"	131		
Dieselöl	"	246		
Schmieröl	"	136		
1 C4 oder	"	43		
2 C4	"	17		
3 C4	"	5		
4 C4	"	48		
Dest.-Flückstand	"	6		
Erölöl	"	207		
Koks	"	26		
Erölölmenge	"			

120	120	209	432
520	520	422	196
90	90	28	108
53	53	51	46
(10)	(9)	(5)	(5)
127	132	157	145
159	18	18	8
23	34	54	54
2	2	2	2

Amoschwert Herberg G.m.b.H.

lungen wa
Flugbenzi
im Reakti
tung des
einfachun
recht gün
dgl. Jede
großtechr
ben über

Über die
Dr. Welz
des ange

Bei dies
diglich
Durchsät
teigt, l
30 kg pr
che Erde
eine höl
verbess
für rei
Festbet
rung de
gestell
für die

Ausblic

Nachder
Kracker
die sic
ergebei
den nel
lute G
reicher

- 1. Roh
lun
- 2. Roh
tel
- 3. Roh
und

Es
HF-

- 4. Roh
Sur
unc
Di

x) Dr
in

Me 22 Ruf 8561

Welche der 4 möglichen Kombinationen zur Anwendung kommen kann, hängt weitge-
hend von der gewünschten Menge und Art der Endprodukte und von wirtschaftli-
chen Erwägungen ab, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Frage, welche der drei möglichen Arbeitsmethoden für das Kracken selbst
zur Herstellung von Flugbenzin gewählt werden soll, - ob mit festangeordnetem,
wanderndem oder staubförmigem Katalysator - müssen wir zur Zeit so beantwor-
ten: Für großtechnische Planungen haben wir für das Festbettverfahren genügen-
de Unterlagen. Das uns vorteilhafter erscheinende Schleusverfahren konnten wir
in der viel kürzeren Versuchszeit noch nicht bis zur Betriebsreife durchent-
wickeln. Wir glauben aber, daß wir in mehreren Monaten soweit sein werden,
wenn wir in einem größeren Schleusofen-Aggregat (1 cbm-Krackraum) Versuche
durchführen können. Die sehr aussichtsreiche Arbeitsweise mit staubförmigem
Kontakt bedarf sicher noch längerer Zeit bis zur Durchentwicklung auf groß-
technischen Stand.

Kaufmann

- Ø Herrn Dir. Dr. Bütetisch
- " Dir. Dr. v. Staden
- " Dir. Dr. Strombeck
- " Dr. Langheinrich
- " Dr. Ringer
- Versuchslabor. 7 x
- Reserve 3 x

710000858

Werner bin. Dr. Krause

Bottendorf, den 6.9.1944 Kl.

K. Krause

3042-71

30/4.02

Besprechungsbericht v. 5.9.1944
=====

Anwesend die Herren: Dr. Welz
Dr. Mauthner
Dr. Hartmann
Ing. Lange, zeitweise
DI. Otto

fr
Affaire Dreyer T. 3 !!

1.) Betr.: Umbau des K.K.-Versuchsofens.

Entsprechend der zu planenden Großanlage ist der Versuchsofen mit Kühleinbauten zu versehen. Es werden prinzipiell die gleichen Kühleinbauten verwendet wie beim großen 70 000 Jato-Ofen.

Hauptzweck der Besprechung war, festzulegen, wie groß der Krackraum des Versuchsofens werden soll. Der lichte Querschnitt des bisher vorgesehenen Regenerationsteils beträgt $3,2 \times 0,7 \text{ m} = 2,24 \text{ m}^2$. Der lichte Querschnitt des zu planenden großen Ofens ist $5,16 \times 5,16 \text{ m} = 26,6 \text{ m}^2$ (einschließlich Kühlluftzuführungskanal).

Werden für die erste Planung des kleineren Ofens diese Querschnitte zur Dimensionierung des Versuchsofens herangezogen, so erhält man:

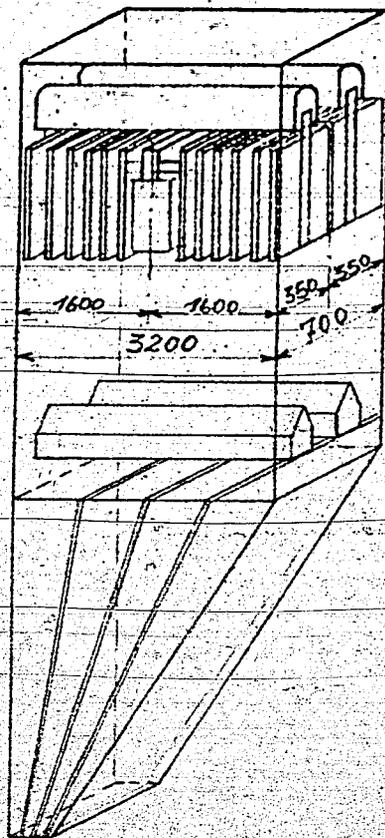
$$\frac{70\ 000}{26,6} \cdot 2,24 = 5900 \text{ Jato, bzw.}$$

$$\frac{5900}{8000} = 740 \text{ kg Oel Einspritzung/h bzw. } 0,86 \frac{\text{m}^3 \text{ Oel}}{\text{h}}$$

Dies ergibt einen Krackraum von $\frac{0,86}{0,6}$ etwa $1,4 \text{ m}^3$ bei der festgelegten Belastung von $0,6 \text{ m}^3 \text{ Oel/h}$ und m^3 Krackraum.

Der bisherige Krackraum hatte $0,6 \text{ m}^3$ Inhalt. Durch Verminderung der Isoliermauerung auf 450 mm Wandstärke läßt sich dieser auf die gewünschten $1,4 \text{ m}^3$ ohne Veränderung des Abstandes der Oel-Ein- und -Austrittskanäle vergrößern.

Im Regenerationsraum (Querschnitt $3,2 \times 0,7 \text{ m}$) werden 4 Kühlelemente entsprechend den 20 Kühlelementen des großen Ofens untergebracht. Die Breite des Kühlelementes beträgt jedoch nicht 500, sondern nur 350 mm, die Länge bis Mitte Kühlkanal etwa 1600 mm. Die Elemente werden in Bottendorf konstruiert und bestellt (bei der gleichen Firma, die auch die Kühlelemente des großen Ofens zu bauen hat). Der Einbau der Elemente in den Versuchsofen ist aus der Skizze zu entnehmen.



M. 1:100

Die Durchrechnung der oberen und unteren Kühl- und Spülkreisläufe ergab, daß Aerzener Gebläse von 300 bis 600 m³ Ansaugvolumen eingebaut werden können. Gebläse dieser Größe sind in Leuna vorhanden. Die Nachrechnung der für diese Kreisläufe erforderlichen Kühler ergab, daß von den bisherigen Regenerationswälgaskühlern der Festbettkrackanlage nur jeweils der obere Kühler mit 33 m² Kühlfläche (Deutromaterial für 500°) verwendet werden braucht. Das Kühlergerüst wird nicht benötigt, von den bisherigen beiden Ölkondensatoren und Nachkühlern braucht auch nur ein Paar mitgenommen werden und kann in eine kleine etwa 6 m hohe einfache Eisenkonstruktion gestellt werden.

2.) Betr.: Schwefelwasserstoffgehalt im Ofenausgangsprodukt der Großanlage.

Eine überschlägliche Nachrechnung des H₂S-Gehaltes ergibt unter der Annahme, daß

- 1) 0,3 % Schwefel im Einspritzprodukt sind und
- 2) von diesen 0,3 % Schwefel $\frac{1}{3}$ als H₂S nach dem Cracken im Ofenanfall auftritt: danach etwa 0,27 Vol.-% H₂S im Ofenanfall enthalten sind.

Da der höchstzulässige Wert nach einer bisherigen Rücksprache mit Herrn Dr. Büniger am 30.8.1944 niedriger als 0,1 % liegen soll in Bezug auf Schwefelkorrosion, sollen vor der Materialauswahl für die Großanlage Versuchsergebnisse mit ostmärkischem Oel in Bezug auf Schwefelgehalt im Anfall abgewartet und anschließend nochmals mit der Materialprüfung die Werkstoffauswahl durchgesprochen werden.

3.) Betr.: Einbau des Teerabscheiders.

Von uns sollte der Teerabscheider bisher zwischen den Produkt-Spitzenvorheizer und den Krackraum geschaltet werden. Inzwischen wurde festgestellt, (D.I. Brigl), daß die Kellogg den Teerabscheider nicht zwischen Spitzenvorheizer und Krackofen anordnet, sondern während der Aufheizung im Spitzenvorheizer zwischen-schaltet. Das Produkt verläßt mit 438°C den Vorheizer, geht durch den Teerabscheider und geht anschließend mit 433°C in den Vorheizer und soll auf 474° aufgeheizt werden. Herr Dipl.-Ing. Brigl betont jedoch, daß die Kellogg darüber auch keine eindeutigen Erfahrungen damals hatte. Für uns würde dieser Einbau ähnlich dem der Kellogg bedeuten, daß der Vorheizer für die Aufheizung von 433 auf 474° besonders gebaut werden muß, um die Temperaturen auch wirklich zu erhalten.

Da der Vorheizer von Herrn Obering. Hemmann bereits konstruktiv bearbeitet wird, ist eine besonders rasche Klärung der Frage, ob der Teerabscheider überhaupt eingebaut werden soll und wenn ja, an welche Stelle er kommen soll, erforderlich.

Verteiler:

Herr Dir. Dr. Herold
" Obering. Keinke
" Dr. Kaufmann
" Dr. Sackmann/Dr. Wirth
" Dr. Elbel, 2x
" Dr. Welz
" Dr. Hartmann
" Dr. Meuthner
" Ing. Bauder
" Ing. Lange
" DI. Otto

gekl. 11.11.1917

EW

Erfinder: Dr. Legutke
D. J. No. 3042-72
U. P. O.

3042-72

30/4.02

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Geheim!

720000861

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

Unser Zeichen: O.Z. 14399

Ludwigshafen a. Rhein, den 14. September 43
Hb/R.

Verfahren zur Ausführung katalytischer Umsetzungen mit kohlenstoffhaltigen Stoffen.

Es ist bekannt, kohlenstoffhaltige Stoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische, bei erhöhten Temperaturen in der Gas- oder Dampfphase in Gegenwart von staubförmigen Katalysatoren zu spalten. Bei diesen Verfahren scheiden sich auf dem Katalysator infolge von Zersetzungen hochmolekulare, koksartige Ablagerungen ab, die ihn nach einer gewissen Zeit unwirksam machen. Der Katalysator muss dann vor der weiteren Verwendung wiederbelebt werden, was bekanntlich durch Abbrennen der koksartigen Ablagerungen mit Hilfe von sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere Luft, geschieht. Man kann die Spaltung kohlenstoffhaltiger Stoffe in Gegenwart von staubförmigen Katalysatoren auch fortlaufend ausführen. In diesem Fall verfährt man beispielsweise so, dass man zwei Reaktionsgefäße verwendet, von denen das eine zur Spaltung der Ausgangsstoffe, das andere zur Wiederbelebung von verbrauchtem Katalysator dient. Durch beide Gefäße wird der staubförmige wiederbelebte bzw. verbrauchte Katalysator laufend hindurchbewegt, wobei die gas- oder dampfförmigen Ausgangsstoffe bzw. das Wiederbelebungs gas im Gleichstrom oder zweckmässig im Gegenstrom zum Katalysator geführt werden. Aus dem Spaltgefäss wird der verbrauchte Katalysator durch Fördervorrichtungen laufend in das Wiederbelebungsgefäss übergeführt, während aus diesem der wiederbelebte Katalysator laufend in das Spaltgefäss zurückbefördert wird. Bei dieser Arbeitsweise ist ausser den beiden Reaktionsgefässen noch je eine Spülzone am Ende der Gefässe erforderlich, die dazu dienen, vor der Überführung des Katalysatorstaubs in das Wiederbelebungs- bzw. Spaltgefäss mit Hilfe von Fördervorrichtungen, wie Schnecken, Zellenrädern usw., die in ihm noch vorhandenen Kohlenwasserstoffdämpfe bzw. sauerstoffhaltigen Gase mittels Inertgas, wie Stickstoff, zu verdrängen. Dies ist notwendig, um Verluste an Kohlenwasserstoffen beim Austritt aus dem Spaltgefäss zu vermeiden.

bezw. um eine Vermischung von brennbaren Gasen oder Dämpfen mit Sauerstoff im Spaltgefäss zu verhüten. Um die eine der beiden umständlichen und technisch in mancher Hinsicht schwierigen Überführungen des hochohitzten Katalysators von dem einen Reaktionsgefäss zum anderen, beispielsweise vom Spalt- in das Wiederbelebungsgefäss, zu sparen, könnte man das Spalt- und das Wiederbelebungsgefäss, wie dies schon bei der Verwendung stückiger oder körniger Katalysatoren vorgeschlagen wurde, auch in einem Reaktionsraum vereinigen. Bei dieser Anordnung müsste man aber für eine scharfe Trennung der Reaktions-, Spül- und Wiederbelebungszone untereinander sorgen, da sonst die umzusetzenden Dämpfe entweder mit inertem Gas verdünnt oder durch die Wiederbelebungszone zur Entzündung gebracht werden würden.

Es wurde nun gefunden, dass man bei Unterbringung der verschiedenen Zonen in einem einzigen Ofen und bei Verwendung staubförmiger, von oben nach unten sich bewogender Katalysatoren die Absperrung der einzelnen Zonen voneinander dadurch herbeiführen kann, dass man unter bzw. über den einzelnen Zonen durchlässige Zwischenböden anordnet, auf denen man, zwecks Abschluss, den Katalysatorstaub sich ansammeln lässt. Die Zwischenböden können als Kipp- oder Öffnungsvorrichtungen, wie z.B. um eine Achse drehbare Blechplatten oder Schieber, oder als Schwingsiebe, ausgebildet sein. Der Katalysatorstaub, der aus der darüberliegenden Zone auf einen solchen Zwischenboden fällt, wird durch das Inert- bzw. Wiederbelebungs- bzw. durch das dampfförmige Umsatzgut, das durch den über dem Boden liegenden Gaseingang eintritt, auf den Boden gedrückt und verhindert, dass die Dämpfe bzw. das Inert- bzw. das Wiederbelebungs- gas nach unten bzw. nach der nächsten Zone durchschlagen. Gleichzeitig ist der Widerstand, den die Katalysatorschicht auf dem Boden hat, grösser als der Widerstand, den die Inert- bzw. Wiederbelebungs- gas bei ihrem Austritt am oberen Ende der darunter liegenden Spül- bzw. Wiederbelebungszone haben, so dass der Staub, der sich auf dem Zwischenboden befindet, nicht aufgewirbelt wird und somit die Spül- bzw. Wiederbelebungs- gas am Durchschlagen nach den darüberliegenden Zonen hindert. Die Hauptforderung bei dieser Abdichtung ist die gleichmässige Verteilung des Katalysatorstaubes auf den Zwischenböden. Nach dem Verhalten von trockenem Staub bei gewöhnlicher Temperatur war dies aber nicht zu erwarten, da trockener Staub bei gewöhnlicher Temperatur zur Brückenbildung neigt und beim Kippen oder Öffnen eines Zwischenbodens unter einem Böschungswinkel auf das nächstfolgende fällt.

Überraschenderweise zeigte es sich jedoch, dass hochoverhitzter, mit Dampf oder Gasblasen beladener Staub sich wie eine Flüssigkeit verhält und sich gleichmässig auseinanderfliessend auf der Unterlage verteilt.

Das Verfahren sei an Hand der beigefügten Abbildung näher erläutert. Diese zeigt eine in einem einzigen aufrecht stehenden Ofen untergebrachte Spalt- und Wiederbelebungsanlage, in der 1 den Spaltteil und 2 den Wiederbelebungsraum darstellt. Die Anlage steht in dem Gerüst 3. Sie enthält zwei Spülzonen 4 und 5, von denen sich die erstere zwischen dem Spalt- und dem Wiederbelebungsraum, die letztere am Ausgang des Wiederbelebungsraumes befindet. Die Spülzone 4 ist durch zwei über bzw. unter ihr angeordnete, durch Zwischenböden begrenzte Sperräume 6 bzw. 7 gesichert, während zu der Spülzone 5 nur ein über ihr befindlicher, mit Zwischenböden begrenzter Sperraum 8 gehört. Der Katalysator durchwandert die Anlage von oben nach unten über die einzelnen Zwischenböden 9, die beispielsweise nach den Angaben des Patents ... (Anmeldung I 74 507 IVb/12 g) kippbar oder ausziehbar oder des Patents ... (Anmeldung I 74 797 IVb/12 g) als Schwingsieb ausgebildet sein können. Das zu spaltende Öl tritt bei 10 in den Spaltraum ein. Bei 11 verlassen die Spalterzeugnisse den Spaltraum.

In dem Wiederbelebungsraum 2 wird die Wiederbelebung des Katalysators beispielsweise nach Patent ... (Anmeldung I 74 936 IVd/23 b) unter Abführung der schädlichen Wärme vorgenommen. Bei 12 tritt Luft von etwa 450° in den Wiederbelebungsraum ein, während ihn die Abgase bei 13 verlassen. Durch die Rohre 14 wird Luft von gewöhnlicher Temperatur zugeführt, wodurch die Temperatur des Wiederbelebungsraumes in den zulässigen Grenzen gehalten wird, so dass eine Überhitzung des Katalysators nicht stattfinden kann.

Der Katalysator wird nach dem Durchwandern des ganzen Ofens an seinem unteren Ende durch eine Fördervorrichtung, z.B. ein Zellenrad 15, ausgetragen und durch eine weitere Fördervorrichtung 16 dem Ober- teil 17 des Ofens wieder zugeführt.

Den beiden Spülzonen 4 und 5 wird bei 18 bzw. 20 ein inertes Gas, vorzugsweise Stickstoff, zugeführt, das die Spülzonen bei 19 bzw. 21 wieder verlässt. In den beiden Spülzonen wird ein schwach erhöhter Überdruck gegenüber dem in den anderen Teilen der Anlage be-

14399

- 4 -

stehenden Druck gehalten.

Die jeweils unmittelbar über bzw. unter den beiden Spülzonen 4 und 5 befindlichen beiden Zwischenböden, die ebenso wie die übrigen Zwischenböden 9 mit Katalysator bedeckt sind, reichen vollkommen aus, um eine einwandfreie Absperrung der beiden Spülzonen von den benachbarten Räumen der Anlage zu gewährleisten. Da jeder Sperraum aus zwei übereinanderliegenden Zwischenböden besteht, kann die Förderung des Katalysators in der Richtung von oben nach unten auch über die Zwischenböden der Sperräume ohne irgendwelche Störungen vor sich gehen. Denn wenn einer der beiden die Sperrung bildenden Zwischenböden zwecks Förderung des Katalysators betätigt wird, so bewirkt der zweite Zwischenboden, der während dieser Zeit in Ruhestellung bleibt, allein die Absperrung der benachbarten Zonen voneinander so vollkommen, dass der etwa vorhandene geringe Druckunterschied zwischen ihnen keinen Übertritt von Gasen oder Dämpfen von der einen Zone in die andere zur Folge hat.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Ausführung katalytischer Umsetzungen mit kohlenstoffhaltigen Stoffen, insbesondere Spaltungen von Kohlenwasserstoffen, in der Gas- oder Dampfphase in Gegenwart von staubförmigen Katalysatoren, die durch Überleiten von sauerstoffhaltigen Gasen, insbesondere Luft, laufend wiederbelebt und im Reaktions-, Wiederbelebungs- und Spülraum von oben nach unten bewegt werden, dadurch gekennzeichnet, dass man in an sich bekannter Weise Reaktions- und Wiederbelebungszone samt den erforderlichen Spülzonen in einem einzigen zusammenhängenden Ofen anordnet und die Absperrung der einzelnen Zonen voneinander, insbesondere der Spülzonen von den benachbarten Zonen, durch den auf durchlässigen Zwischenböden angesammelten Katalysatorstaub vornimmt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durchlässigen Zwischenböden als Kipp- oder Öffnungsvorrichtungen oder als Schwingsiebe ausgebildet sind.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Zeichnung.