

nur 10% ein Benzin mit 40-50% Aromaten und rund 10% Toluol an. Das Toluol kann vorteilhaft mit Propan-SO₂ und nachfolgender Destillation isoliert und rein hergestellt werden.

Auch die Schmieröl-Gewinnung aus deutschen Rohstoffen konnte im letzten Jahr durch die Entwicklung des Tieftemperaturhydrierverfahrens auf eine breitere Basis gestellt werden. Der Kernpunkt dieses Verfahrens liegt darin, daß schwach asphalthaltige Produkte über festen Kontakt gefahren werden können, wenn 1. die Asphaltpkonzentration durch geeignete Verdünnungsmittel bis auf ein geringes Maß heruntergedrückt wird und 2. solche Bedingungen eingehalten werden, daß eine Aufspaltung und Ausflockungen nicht auftreten. Die Arbeitstemperatur liegt bei Verwendung von 5058 bei ca. 340 - 350°C. Unter diesen Bedingungen werden aus Braunkohle-Schwelteeren farblose Produkte erhalten.

Speziell beim Böhlener Teer ergab die Untersuchung folgende Ausbeuten, auf Teer einschließlich 10% Leichtöl bezogen:-

	<u>1.</u>	<u>2.</u>
% Schmieröl	16	16
% Paraffin	16	16
% Gasöl	44	35
% Benzin	<u>14</u>	<u>22</u>
	90	89

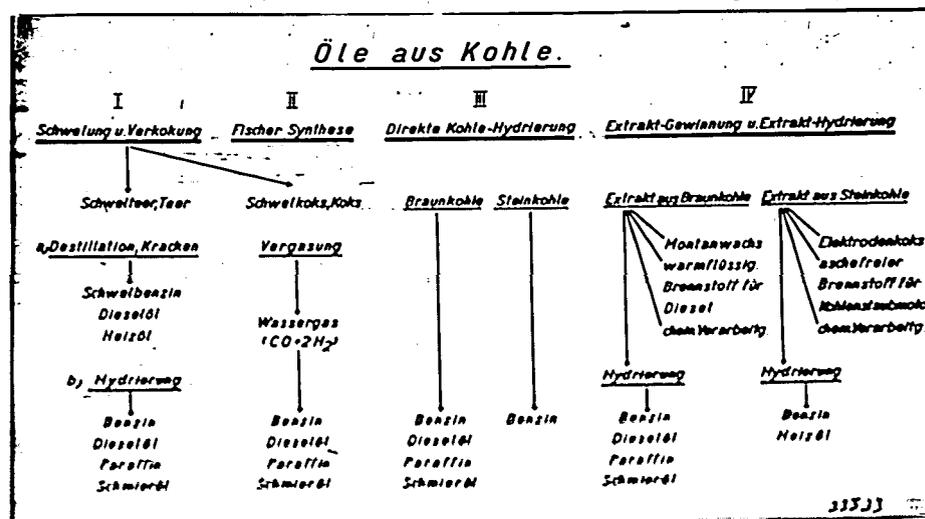
Die Übertragung der Kleinversuche von Ludwigshafen auf einen Großversuch in Leuna bestätigte diese Ergebnisse.

2) Hydrierungsfragen.

K. Winkler.

Auf dem Gebiete der Extraktion der Kohle haben sowohl die IG als auch Pott und Broche in den Jahren 1926 und 1927 zahlreiche Patente angemeldet. Daraus ergab sich ein sehr unerquicklicher und unfruchtbarer Patentstreit zwischen IG und den verschiedenen Ruhr-gesellschaften mit dem einzigen negativen Erfolg, daß die Parteien sich gegenseitig ihre Patente zerschlugen. Im März dieses Jahres kam nun zwischen IG und Stinnes und später auch zwischen IG und den andern Ruhr-gesellschaften eine Einigung zustande, die zu Verträgen über eine Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kohleextraktion und nachfolgenden Hydrierung des Extrakts führte. Die bedeutenden Fortschritte, die mit der Extraktverarbeitung in den letzten Monaten erzielt wurden, und die neuen Erkenntnisse, die bei der Bearbeitung dieses ganzen Problems gewonnen wurden, lassen es möglich erscheinen, daß diese Arbeitsweise in Zukunft eine große Bedeutung sowohl in der Mineralölwirtschaft als auch in anderen Richtungen erlangen wird.

Die Verfahren zur Herstellung von Ölen aus Kohle kann man heute in folgende vier Gruppen unterteilen:



Bei der Gruppe I ist man begrenzt durch die Menge der zur Verfügung stehenden schwelwürdigen Kohle, besonders bei der Braunkohle, und durch die Verwendungsmöglichkeit des anfallenden Koks. Letzterer Punkt hat besondere Bedeutung bei der Verschwelung und Verkokung der Steinkohle. Einen Ausweg bis zu einem gewissen Grade gibt das Verfahren Gruppe II, wo der anfallende Koks weiter auf Kohlenwasserstoffe verarbeitet wird.

- Ia. Die Gewinnung von Schwelbenzin, Dieselöl und Heizöl direkt durch Zerlegung des Teeres oder auch durch Kracken hat nur geringe Bedeutung, sowohl hinsichtlich Menge als auch Qualität der anfallenden Produkte.
- Ib. Die Verarbeitung der Teere durch Hydrierung wird von der IG schon seit Jahren durchgeführt (Leuna, Brabag). Bis jetzt hat man in der Hauptsache auf Benzin gearbeitet.

Den Erfordernissen des Marktes entsprechend wird man in Zukunft voraussichtlich aus Braunkohlenteeren neben wenig Benzin in der Hauptsache Dieselöle herstellen und dabei noch Paraffin und Schmieröl gewinnen (T.T.H.-Verfahren). Steinkohlenteere eignen sich in erster Linie für die Herstellung guter Benzine.

- II. Die Fischer-Synthese arbeitet bekanntlich über die Vergasung der Kohle bzw. des Koks, stellt ein Wassergasgemisch bestimmter Zusammensetzung her und baut aus den CO-H₂-Molekülen wieder die Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Kontakten neu auf. Das Verfahren arbeitet drucklos. Es befindet sich zur Zeit erst in der Übertragung in den Großbetrieb, sodaß noch kein abschließendes Urteil darüber vorliegt. Erzeugt können werden: Benzin, Dieselöl, Paraffin und Schmieröle. Die anfallenden Benzine können erst durch nachfolgendes Kracken auf markt-

gerechte Normen gebracht werden. Das Dieselöl ist gut, aber vielleicht zu teuer. Paraffin und Schmieröl spielen zunächst eine untergeordnete Rolle.

III. Das IG-Verfahren der direkten Kohlehydrierung wird für Braunkohle seit Jahren im großtechnischen Maßstab in Leuna durchgeführt und hat besonders seit Verwendung des billigen Eisenkontakts einen hohen Grad von Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit erlangt. Die Lebensdauer der Kohlekammern beträgt durchschnittlich heute 6 - 8 Monate und mehr; zur Zeit wird nur Benzin hergestellt, doch wäre auch die Herstellung von Dieselöl ohne weiteres möglich, ebenso von Paraffin und Schmieröl.

Die direkte Steinkohlehydrierung wird von der ICI in England seit etwa zwei Jahren durchgeführt und in Deutschland läuft die Anlage in Scholven seit einigen Monaten. In beiden Anlagen wird nur Benzin hergestellt.

IV. Über den Stand der Extraktgewinnung und Hydrierung wird folgendes berichtet:

Die Grundlagen für die technische Durchführung der Extraktgewinnung, wobei vor allem die Entwicklung einer leistungsfähigen Filtrierapparatur eine ausschlaggebende Rolle spielte, wurden durch die Arbeiten von Pott und Broche geschaffen. Die Versuche zur Hydrierung des Extrakts wurden von der IG durchgeführt und die Unterlagen für die im Bau befindliche Großanlage Welheim der Gewerkschaft Mathias Stinnes wurden durch Großversuche bei 300 at in Leuna erhalten.

Das Verfahren selbst geht davon aus, daß zunächst von der Kohle mittels eines geeigneten Lösungsmittels bei einem Druck von

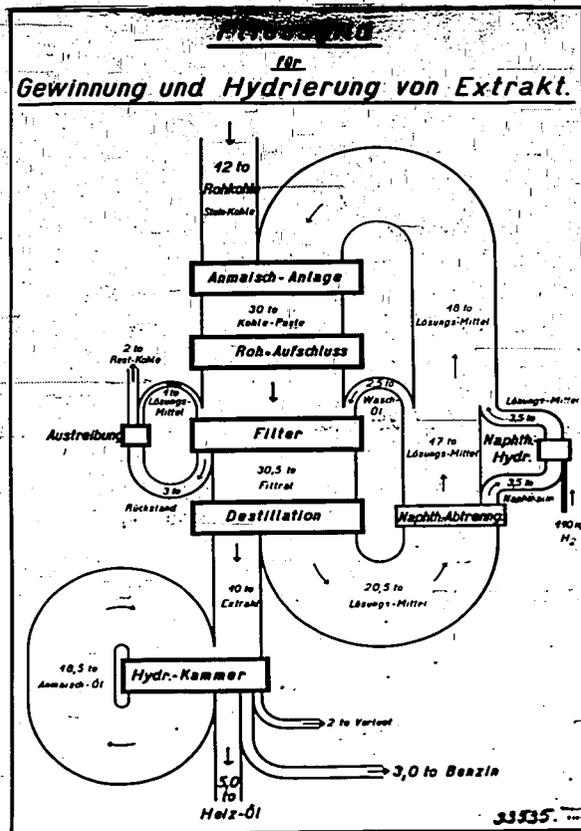
ca. 100 at und einer Temperatur von 400 - 420° ca. 35% in Lösung gebracht werden und daß dieses Gelöste, Extrakt genannt, von der nicht gelösten Kohle und Asche mittels Filter leicht und schnell getrennt wird. Nach Abtrennung des Lösungsmittels bleibt der Extrakt als feste schwarze pechartige Masse zurück. Soll der Extrakt durch Hydrierung weiterverarbeitet werden, so läßt man ihn nicht erst erstarren, sondern nimmt ihn noch heiß mit Anreibeöl auf und führt das Extrakt-Anreibeölgemisch genau wie bei der Kohlehydrierung die Kohlepaste in den Hochdruckofen zusammen mit H₂. Kontakt wird als feingemahlene Pulver zugegeben. Je nach den Bedingungen, Druck, Temperatur und Durchsatz erhält man aus dem festen Extrakt flüssige Produkte: Benzin, Mittelöl und Schweröl.

Die Extraktion wird mit einem Gemisch von 80% Tetralin und 20% Kresol ohne Zugabe von gasförmigem H₂ durchgeführt. Durch Tetralin allein werden schon ca. 50 - 60% der Kohle rein physikalisch gelöst und die weiteren 25 - 30% werden durch die depolymerisierende Wirkung des Kresols in Lösung gebracht, wobei der vom Tetralin abgegebene H₂ stabilisierend auf die Spaltstücke der Kohle wirkt. Pro Tonne Extrakt werden ca. 125 m³ H₂ = 350 kg Tetralin benötigt. Es findet also nur eine sehr milde Hydrierung statt, wobei der aromatische Charakter des Extrakts erhalten bleibt, was für die Filtrierbarkeit der Extraktlösung wichtig ist. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Filtrierbarkeit¹⁾ ist ferner, daß die Kohle unter eine bestimmte Molekülgröße abgebaut wird und daß die Restkohle eine bestimmte physikalische

1) Pro m² Filterfläche werden 400 - 500 kg Flüssigkeit pro Stunde durchgesetzt.

Struktur hat¹⁾.

Das durch H₂-Abgabe aus Tetralin entstandene Naphthalin wird in einer besonderen Hydrieranlage wieder in Tetralin umgewandelt und geht in den Kreislauf zurück. Das der Restkohle anhaftende Lösungsmittel wird in einer Büttnertrommel zurückgewonnen und die Restkohle, die als trockener Staub mit ca. 6 400 WE anfällt, unterm Kessel verbrannt. Die Verluste an Tetralin betragen unter 1%, bezogen auf Extrakt.



1) Es entstehen pro t Extrakt 20 - 30 m³ Gas mit 70% CH₄ und Rest CO₂.

Über die Verwendungsmöglichkeiten des Extrakts, abgesehen von seiner Weiterverarbeitung durch Hydrierung, wurde folgendes mitgeteilt:

Beim Schwelen des Extrakts bei 500° erhält man aus dem Extrakt 60% Schwelkoks und 24% Urteer.

Bei $900 - 1000^{\circ}$ erhält man 70% Hochtemperaturkoks, der einen erstklassigen Elektrodenkoks darstellt. Er enthält nur 0,01 - 0,02% schädliche Asche, während sonst guter Elektrodenkoks 0,03% enthält. Man kann damit außergewöhnlich reines Aluminium herstellen. Auf die Bedeutung, die der Extrakt für die Elektrodenherstellung im Hinblick auf die geplante starke Steigerung der Aluminiumerzeugung gewinnt, sei damit hingewiesen. Die leichte Graphitierbarkeit des Extraktkokes macht ihn auch für elektrotechnische Zwecke aller Art verwendbar.

Ein weiteres Anwendungsgebiet kann der Extrakt als aschefreier Brennstoff im Kohlenstaubmotor finden, indem er nach einem in Oppau entwickelten Verfahren nitriert wird, wobei der Schmelzpunkt von 220° auf über 500° steigt, während der Zündpunkt von 480° auf etwa 185° herabgesetzt wird. Die in Oppau laufenden Versuche sehen recht vielversprechend aus. Für die chemische Verarbeitung des Extrakts stehen noch alle Wege offen; erinnert sei nur an die Möglichkeit der Verwendung in der Kunststoffabrikation.

Bei der Extraktion der Braunkohle erhält man ein Produkt, das sich beim Erkalten in zwei Schichten trennt, eine obere mit einem Schmelzpunkt von etwa 40° , eine Art Montanwachs, und eine untere von Schmelzpunkt 110° .

Der Braunkohleextrakt, besonders das Montanwachs, stellt

warmflüssig einen guten Dieselmotortreibstoff dar.

Über die chemische Verarbeitung gilt das bei Steinkohleextrakt Gesagte.

Hydrierung des Extrakts.

Der Steinkohleextrakt mit einem Schmelzpunkt von 220° ist anfänglich vielfach als warmflüssiger Treibstoff bezeichnet worden, weil man hoffte, ihn durch vorausgehendes Schmelzen wie Dieselöl im Motor verbrennen zu können. Diese Hoffnungen waren fürs erste etwas überspannt; jedenfalls haben wir heute noch nicht den geeigneten Motor dafür.

Aufgabe der Versuche in Leuna war zunächst, aus diesem festen Extrakt einen flüssigen Brennstoff zu machen, der den Charakter eines Heizöles hatte und deshalb sehr billig sein mußte. Das bedingte wiederum, daß die Wasserstoffaufnahme auf der untersten möglichen Grenze gehalten wurde.

Die Versuche wurden zunächst in Autoklaven, später in kleinen 4 Ltr. Öfen und dann in einer halbtechnischen Apparatur von 400 Ltr. Ofenvolumen durchgeführt. Bei den kleinen Öfen konnte mit Drücken von 700 at, bei den 400 Ltr. Öfen von 300 at gearbeitet werden.

Die Hydrierung des Extrakts geht in flüssiger Phase vor sich. Der Extrakt wird in seinem eigenen bei der Hydrierung entstehenden Schweröl angepasst. Es wurden die verschiedenartigsten Kontakte angewendet. Als sehr guter und dabei billigster Kontakt wurde ein Eisenkontakt gefunden, derselbe, der sich bei der Braunkohlehydrierung in Leuna seit mehr als einem Jahr gut bewährt hat. Der Verlauf der Extrakthydrierung wurde anhand des Schemas (s.S.) erläutert.

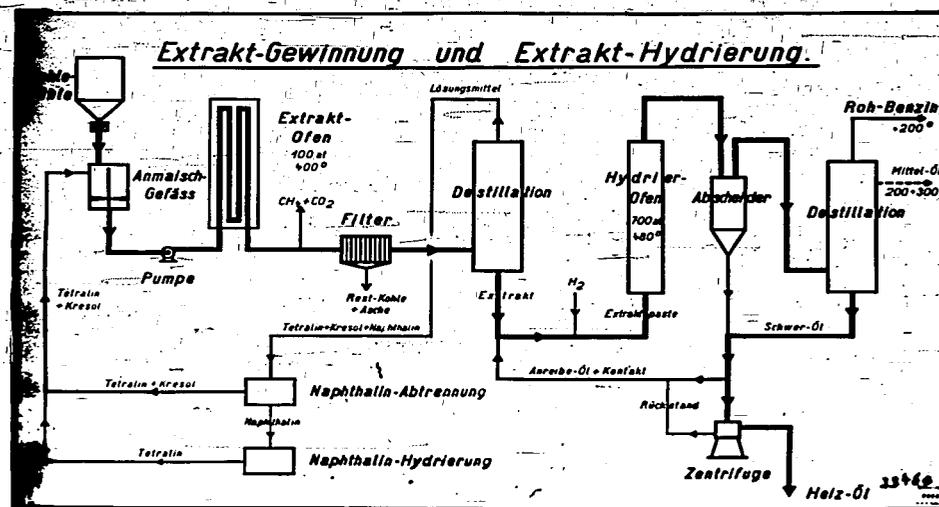
Die Entschlammung mit dem Kontakt dient immer wieder als Anreibeöl für neuen Extrakt. Ein Teil der Entschlammung kann als Heizöl herausgenommen werden.

Der Versuch bei 300 at in 400 Ltr. Ofen lief 5½ Wochen ohne Störung und mußte aus Mangel an Extrakt abgestellt werden. Der Ausbau zeigte keinerlei Koksbildung.

Durchsatz an Extrakt: 0,33 kg/Ltr. Ofenvolumen

Aus 1 t Extrakt wurden erhalten:

300 kg Bi - 200°
500 kg Heizöl > 200°
200 kg Vergas. + Verlust



Die Versuche bei 650 at im 4 Ltr. Ofen ergaben:

Durchsatz an Extrakt: 0,7 kg/Ltr. Ofenvolumen.

BAG Target
3414 30/4.17

Die Benzinbildung blieb bei 300 und 650 at praktisch gleich, aber die Qualität des Heizöls war bei 650 at wesentlich besser. Bei 300 at besteht das Heizöl zu 60 - 70% aus Destillat und 30% Entschlammung, bei 650 at zu 100% aus Destillat.

Zusammensetzung von Extrakt und Extrakt-Produkten.

	Steinkohle (Rein-Kohle)	Steinkohle- Extrakt	Heizöl I 650 at	Heizöl II 300 at	Benzin			Braunkohle (Rein-Kohle)	Braunkohle- Extrakt
					Auto-	Gemisch-	Flieger-		
					80% Auto-	20% Flieger-			
C	87,09	88,08	87,56	90,04	88,61		87,49	68,76	82,28
H	5,24	5,57	8,81	7,10	11,13		12,58	6,05	6,85
O	5,90	4,60	2,64	1,93	0,00		0,00	20,90	8,01
N	1,17	1,13	0,92	0,77	0,43		0,12	0,75	0,98
S	0,72	0,60	0,067	0,158	0,003		0,001	3,55	1,78
unt. Heizwert Kcal/kg	8600	8603	9298	9230	10071	9024	10354	6870	8633
unt. Heizwert Kcal/l					8399	7400	8304		
Spez. Gewicht bei 20°					0,834	0,820	0,802		
Klopffwert					92,0 Res	99,5 Res	85,0 Det		

3334

Der Wasserstoffverbrauch war bei 300 at ca. 950 m³/t Extrakt. Eine Umrechnung auf Totalbenzinierung des Extrakts, wobei also das Heizöl in der Gasphase restlos in Benzin übergeführt würde, ergibt einen Wasserstoffverbrauch von nur ca. 2 100 - 2 200 m³/t Benzin, also ungefähr 500 - 600 m³ weniger als bei der direkten Kohlehydrierung. Diese Zahl muß jedoch noch durch Versuche bestätigt werden.

Eigenschaften der erhaltenen Produkte, Benzin bei 300 at.

Das Rohbenzin (-200°) hat 4-7% Phenole, ca. 17-20% bis 100° siedende Anteile und nach der Raffination mit Lauge und Säure einen Klöpfungswert von 85 (Res.). Die Phenole, die sich in der Hauptsache zwischen 170 - 220° des Abstreiferprodukts konzentrieren, bestehen zu 65% aus Karbolsäure, Rest Kresole und Xylenole. Eventuell kommt eine getrennte Gewinnung der Phenole in Frage, die als solche verwendet werden oder zu Aromaten (Toluol) reduziert werden.

Besser als die chemische Raffination eignet sich ein katalytisches Verfahren, das in Leuna vor etwa vier Jahren entwickelt wurde. Dieses sogenannte Dehydrier- und Raffinationsverfahren arbeitet bei 50 at mit einem Ni-W-Kontakt bei ca. 480°. Die Phenole werden dabei restlos reduziert, die Olefine weitgehend hydriert und Naphthene dehydriert. Eine Spaltung tritt nur in geringem Maße ein; demzufolge betragen die Verluste nur 2 - 3%. Der Wasserstoffverbrauch ist klein, wenn überhaupt vorhanden. Eventuell fällt sogar zusätzlicher Wasserstoff an. Das obige Rohbenzin bis 200°, nach diesem Verfahren raffiniert, hat

spez. Gewicht	0,830 - 0,840
- 100°	30%
Oktanzahl	92 (C.F.R.Res.)
Aromaten ¹⁾	65 - 70%
Olefine	5%
Naphthene	20%
Aliphaten	5 - 10%

1) Bemerkenswert ist der niedrige H₂-Gehalt der Benzine, der den aromatischen Charakter anzeigt. In dem Benzin bis 200° sind 7 - 10% Toluol festgestellt. Diese Menge an Toluol wird sich erhöhen, wenn man den Abstreifer höher, etwa bei 240°, abschneidet, weil man dann noch die Kresole mehr erfaßt.

Ein Fliegerbenzin daraus hat:

spez. Gewicht	0,802
- 100°	64%
- 125°	91,5%
- 150°	98,2%
Oktanzahl	85 (Delco)

Es überrascht nicht, daß sich das Autobenzin infolge seines durchaus aromatischen Charakters in jedem Verhältnis mit Methanol mischen läßt. Mit 20% Methanol ergibt sich ein Entmischungspunkt von -25 bis -30°; die Wasseraufnahmefähigkeit bei 0° beträgt 0,2%, was etwa den heutigen Markenbenzinen entspricht.

Heizwert des Benzingemisches im Vergleich zu Aral:

Aral	7 700 WE
89/11 Gemisch	7 200 WE

Die Oktanzahl dieses Gemisches ist 99,5 (C.F.R.Res.) und liegt damit weit über allen auf dem Markt befindlichen Gemischen. Der etwaige Mangel an Anteilen -100° ist durch Zugabe von Methanol behoben.

Das aus dem Extrakt gewonnene Benzin wird sich infolge seines hohen spez. Gewichts und seiner hohen Oktanzahl direkt als Benzolersatz verwenden lassen, ebenso zum Verschneiden von Brabag- und Fischer-Benzin, bei denen spez. Gewicht und Klopfwert den Marktanforderungen nicht ganz entsprechen. Ein Brabag-Benzin, spez. Gewicht 0,715 und Klopfwert 58, kann mit 20% dieses Benzins verschnitten auf spez. Gewicht 0,741 und Oktanzahl 65 gebracht werden.

Das Heizöl bei 300 at (siehe Tabelle auf Seite 21 unter Heizöl II) entspricht mit Ausnahme einer etwas zu hohen Viskosität und Nichtmischbarkeit mit anderen Heizölen aus Erdölen allen sonstigen Anforderungen. Als besonders gute Eigenschaft wird die leichte

Zündbarkeit hervorgehoben, sowie die Verbrennung ohne Rauchentwicklung bei vollkommen klarer Flamme bei jeder Belastung.

Bei höherem Druck, 700 at, wird das Benzin praktisch nicht H₂-reicher, während der H₂-Gehalt des Heizöls von 7,1 auf 8,8 steigt (siehe Tabelle auf Seite 2 unter Heizöl I). Das Heizöl ist asphaltfrei und hat die Viskosität etwa eines Gasöls (20° ca. 1,5° E), Stockpunkt -50°. Dieses Heizöl läßt sich auch mit jedem anderen paraffinischen Heizöl mischen. Für die meisten Zwecke dürfte dieses Heizöl schon zu gut sein.

Durch Wahl der Reaktionsbedingungen, Druck, Temperatur und Durchsatz hat man es in der Hand, das Verhältnis Benzin zu Heizöl sowie die Qualität der Produkte zu beeinflussen.

Über die Hydrierung des Braunkohleextrakts liegen noch zu wenige Versuchsergebnisse vor, vor allem bei höherem Druck. Beachtenswert ist, daß bei der Gewinnung des Braunkohleextrakts schon der größte Teil des O₂ als CO₂ entfernt wird, wodurch sich erhebliche Ersparnisse an H₂ (ca. 400 - 500 m³/t Benzin) gegenüber der direkten Hydrierung ergeben werden.

Eine Beobachtung der letzten Zeit soll hier noch nachgetragen werden. Bei der Raffination des Benzins entsteht durch Dehydrierung von darin vorhandenem Tetralin Naphthalin und diese Menge deckt eventuelle Tetralinverluste bei dem Prozeß, sodaß das Verfahren nicht durch Naphthalin- bzw. Tetralinmangel begrenzt wird; denn 1 Mill.t Extrakt würden bei 1% Verlust 10 000 t Naphthalin erfordern. Es wird jedoch auch wieder mindestens 1% Naphthalin, bezogen auf Extrakt, gewonnen. Aus dieser Beobachtung wurde gefolgert, daß vielleicht eine bestimmte Fraktion, ca. 190 - 240°, die Eigenschaften eines Tetralins

Kresol-Gemisches hat; der Versuch hat diese Vermutung auch teilweise bestätigt. Ferner wurde durch Versuche festgestellt, daß in einem Tetralin-Naphthalin-Kresolgemisch unter den Bedingungen der Extrakt-hydrierung das Naphthalin teilweise zu Tetralin hydriert wird, wobei die Kresole erhalten bleiben. Das Lösungsmittel könnte also immer wieder im Kreislauf zurückgeführt werden. Ein Lösungsmittel und ein Anreibeölkreislauf greifen dann ineinander. Der Wegfall einer besonderen Naphthalinhydrierung und Lösungsmittelabtrennung würde eine erhebliche Vereinfachung des ganzen Prozesses bringen.

Der Vortragende führte zusammenfassend aus:

Es ist heute noch verfrüht, darüber zu streiten, ob die direkte Kohlehydrierung oder die Extrakt-hydrierung der richtigere Weg zur Gewinnung von Ölen aus Kohle ist. Dafür sind die Erfahrungen noch zu kurz, besonders bei dem Extraktionsverfahren, das im großtechnischen Maßstab noch nicht durchgeführt ist. Zugunsten des Extraktverfahrens kann gesagt werden, es umgeht die Schwierigkeiten der festen Kohle und Asche im Hochdruckraum und erspart eine Rückstands-aufarbeitung. Es hat für sich die hohe Leistung im Hochdruckraum, geringeren H_2 -Verbrauch pro t Benzin, sehr geringen Kontaktverbrauch und die Verwendung inländischer, billiger und nicht korrodierender Kontakte, die Erzeugung eines Benzins mit ungewöhnlich hoher Klopfzahl, hohem spez. Gewicht und hoher Mischbarkeit mit Methanol. Außerdem besteht die Möglichkeit, aus diesem Benzin reine Aromaten, z.B. Toluol, zu gewinnen. Möglicherweise wird später jedes Verfahren sein besondere Anwendungsgebiet finden. So sind wir der Ansicht, daß die im Rahmen des Vierjahresplanes geforderten großen Mengen von Heizöl am besten

nach dem Extraktionsverfahren geschaffen werden können. Die erste Anlage nach dem Extraktionsverfahren wird von der Gewerkschaft Mathi Stinnes zur Zeit gebaut und kommt am 1. Mai 1937 in Betrieb. Sie ist in ihrem Endausbau auf

50 000 Jahrestonnen Benzin und

100 000 Jahrestonnen Heizöl

abgestellt.

3) Über Alkohole.

Giesen

Die Ausführungen gaben einen Überblick über die Entwicklung der Methanolsynthese in 13 Jahren und kennzeichneten die weitere Arbeitsrichtung, um das Verfahren so billig wie möglich zu gestalten.

Ferner wurde über die Synthese der höheren Alkohole berichtet und im Zusammenhang damit auf die bereits im Bau befindliche Anlage zur Herstellung von Isooktan eingegangen.

Die Synthese-Apparatur

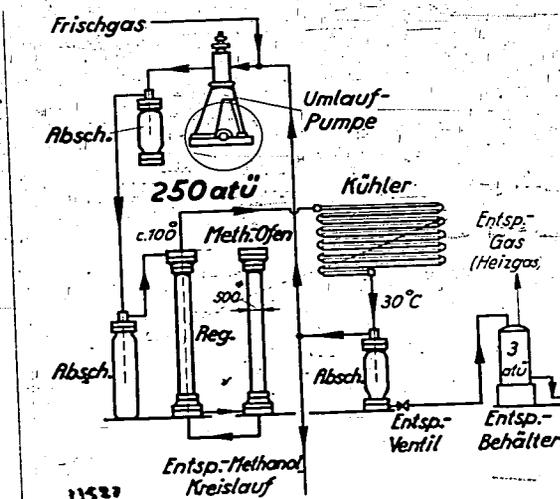


Bild 1.

ist ähnlich wie bei der Ammoniaksynthese. Das Frischgas wird durch Kompressoren in einen zwischen 230 und 250 atü laufenden Kreislauf hineingedrückt. In diesem Kreislauf geht das Gas durch eine Umlaufpumpe über einige Öl-Abscheider zum Regenerator, wo durch Wärmeaustausch mit dem austretenden Gas die zum Einsetzen der Reaktion

notwendige Temperatur erreicht wird. Beim Durchgang durch den Ofen findet dann über dem Kontakt die stark exotherme Reaktion statt, die durch Regelung der Gaseschwindigkeit und Zufuhr von Kaltgas in den richtigen Temperaturgrenzen gehalten wird. Das den Ofen verlassende Gasgemisch wird unter Druck gekühlt und in einem Abscheider wird das gebildete Methanol von dem nicht umgesetzten Gas getrennt. Ein Teil des Gases muss dauernd aus dem Kreislauf entspannt werden, um den Gehalt an inerten Gasen (N_2 und CH_4) unter einer bestimmten Grenze zu halten.

Sowohl die Synthese von Methanol wie die von höheren Alkoholen verläuft exotherm und ist stark druckabhängig und zwar so, dass erhöhter Druck die Bildung der Alkohole begünstigt. Außerdem ist das Gleichgewicht zwischen CO und H_2 einerseits und Methanol andererseits wie fast alle chemischen Reaktionen temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck, wie sie sich aus theoretischen Berechnungen ergibt, ist aus folgendem Kurvenblatt ersichtlich:

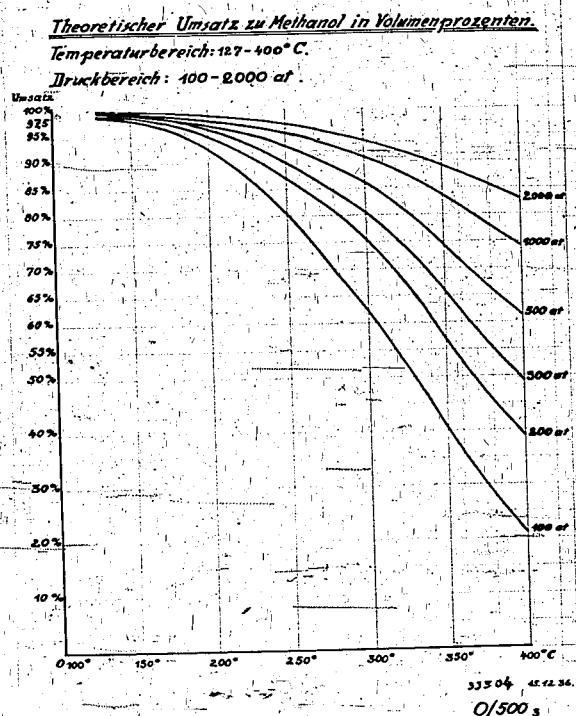
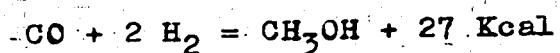


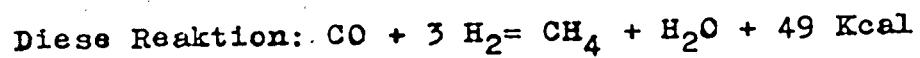
Bild 2.

Praktisch lassen sich diese Methanolkonzentrationen aus verschiedenen Gründen nicht erreichen.

Aus der Reaktionsgleichung für die Methanolbildung:

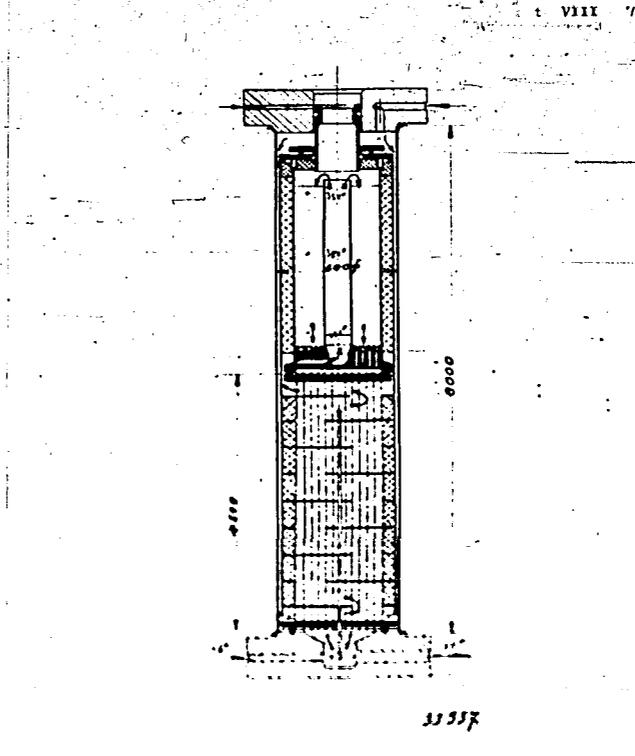
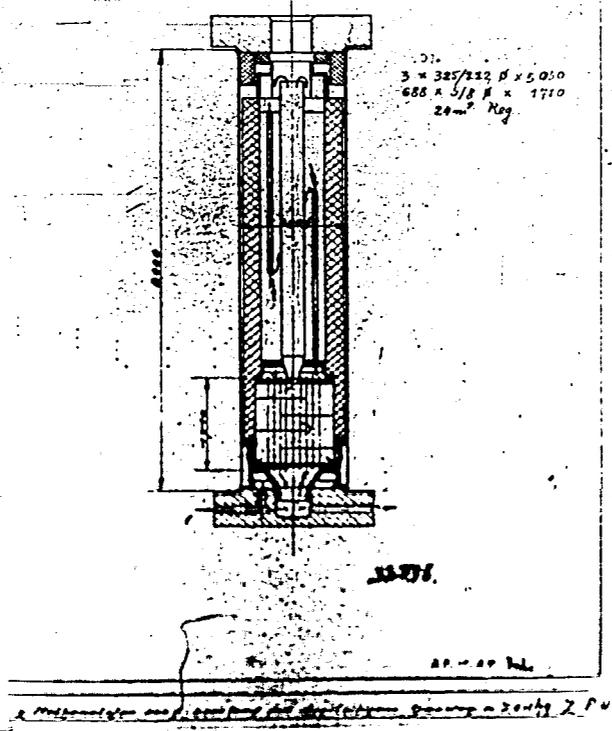


ergibt sich die große Bedeutung, die einer guten Abführung der Reaktionswärme zukommen muß. Das ist deshalb besonders wichtig, weil eine Wärmestauung im Ofen sofort ein Ansteigen der Temperatur und damit verbunden die Auslösung der Methanreaktion zur Folge hat.



kann, wenn sie einmal richtig im Gang ist, bei ihrer großen Wärmetönung in der gegebenen Apparatur kaum abgebremst werden und kann dann in einer halben Minute die Ofentemperatur auf 1000 - 1500° ansteigen lassen. Im Anfang der Methanolsynthese

sind viele Öfen diesen Wärmetod gestorben. Heute sind solche Zwischenfälle selten, weil allmählich Ofenkonstruktionen gefunden wurden, bei denen durch zweckmäßige Kaltgaszufuhr an verschiedenen Stellen die Reaktion beherrscht werden kann. Die wichtigsten Ofentypen von dieser Entwicklung sind auf den folgenden Bildern dargestellt:



021

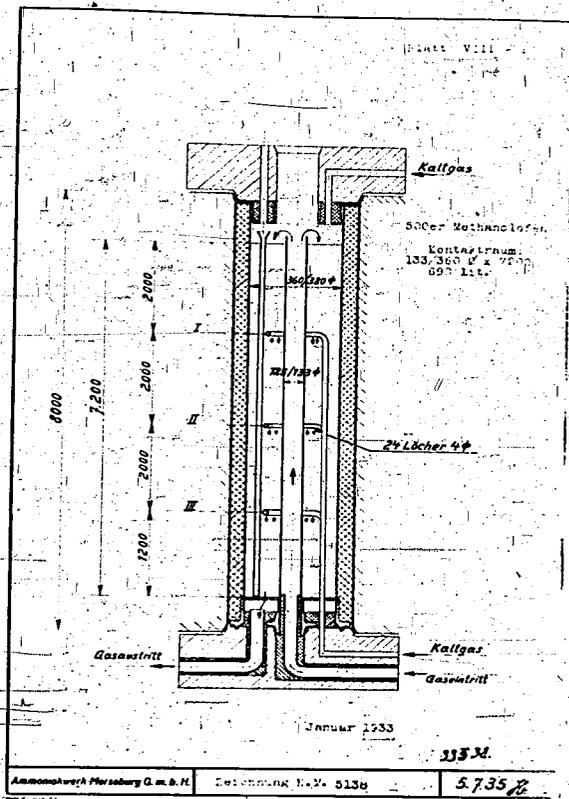


Bild 5.

Bei dem sogenannten dreiteiligen Ofen (Bild 3) sollte das Gas auf drei Wegen in ungefähr gleichen Teilen durch das obere, mittlere und untere Drittel des Kontaktraumes gehen. Der damals benutzte Kontakt 617 war jedoch ziemlich weich und rutschte leicht im Ofen zusammen. Infolgedessen wurde der Strömungswiderstand im oberen Drittel viel kleiner als in den beiden unteren Dritteln und die Gasverteilung wurde sehr ungleichmäßig. Der Ofen war dann schlecht zu bedienen und die Ausbeute war ebenfalls schlecht. Mit dem heute benutzten Kontakt aus festen Pillen wären ohne Zweifel mit dem dreiteiligen Ofen bessere Ergebnisse zu er-

zielen. In der Zwischenzeit haben sich aber die Ofenkonstruktionen weiter entwickelt, nämlich über den Typ auf Bild 4, der einen kleinen Kontaktraum mit nur einem Gasweg gemeinsam mit dem gesamten zugehörigen Regenerator innerhalb eines Hochdruckmantels enthält, bis zu dem Großraumofen auf Bild 5, bei dem der Regenerator vollständig abgetrennt ist. Dieser Ofentyp, der beim 500er Ofen 700 Liter Kontaktraum und beim 800er Ofen 3000 Liter Kontaktraum enthält, besitzt eine Anzahl von Kaltgasringen mit isolierten Zuleitungen. Durch diese Zufuhr von Kaltgas an verschiedenen Stellen wird die Ofentemperatur beherrscht. Nachfolgende Tabelle zeigt diese Entwicklung der Ofenleistungen zusammen mit der Abnahme der spezifischen Regeneratorflächen; denn der Überschuß der Reaktionswärme über die Verluste durch Abstrahlung usw. darf natürlich nicht im Regenerator an das eintretende Gas abgegeben werden, sondern muss im Kühler vernichtet werden.

Die Ofenleistungen im Vergleich mit den Regeneratorflächen.

Ofen Typ	Regenerator Typ	Regenerator Fläche	Produktion Tato	m ² Regeneratorfläche a.1 tato Produktion
500er	Innen u. Außen	208 m ²	10	20,8
500er	Innen	78 m ²	10	7,8
500er	Außen	84 m ²	32	2,6
800er	Außen	226 m ²	140	1,6

Ebenso wichtig wie die Konstruktion von Ofen und Regenerator ist der Kontakt. Von einem guten Methanolkontakt muss man verlangen:

0221

1. Die Bevorzugung einer bestimmten Reaktion unter den verschiedenen möglichen.
2. Eine ausreichende Reaktionsbeschleunigung.
3. Eine Mindest-Haltbarkeit.
4. Eine bestimmte mechanische Festigkeit.
5. Regenerierbarkeit.

Die Reaktionslenkung des Zink-Chrom Kontakts ist ausgezeichnet. Das Rohprodukt enthält 95 % Methanol (der Rest ist Wasser aus einer Nebenreaktion, der Methylätherbildung).

Die Reaktionsbeschleunigung ist nicht sehr hervorragend. Erst von einer ziemlich hohen Temperatur und einem bestimmten Druck an setzt die Reaktion merklich ein. Die Berührungszeit zwischen Gas und Kontakt liegt zwischen 3 und 7 Sekunden. Die Haltbarkeit des Kontaktes ist groß und seine mechanische Festigkeit gut, seitdem es gelungen ist, ihn zu festen Pillen zu pressen.

Was den letzten Punkt anbelangt, so ist es in letzter Zeit gelungen, auf verhältnismäßig einfache Weise den Kontakt zu regenerieren.

Einen Vergleich der verschiedenen Betriebskontakte der letzten Jahre zeigt die folgende Tabelle:

Kontaktleistungen bezogen auf die gleiche Volumenmenge Kontakt.

Kontakt Nr.:	617	355	616	2106
Leistung:	100%	80%	200%	350%

Der Kontakt 617 zeigte eine ungenügende mechanische Festigkeit und wurde deshalb von dem etwas weniger aktiven Kontakt 355 abgelöst. Der Kontakt 2106 ist der gleiche wie 616, nur in der Form von sehr fest gepressten Pillen.

Die Entwicklung des Methanolgeschäfts.

Methanolabsatz 1925-1937.

1925	7 500 t	Reinmethanol	
1926	12 500 t	"	
1927	16 000 t	"	
1928	19 000 t	"	
1929	21 500 t	"	
1930	13 000 t	"	
1931	18 000 t	"	
1932	14 500 t	"	
1933	16 000 t	"	
1934	16 000 t	"	
1935	25 000 t	"	
1936	25 000 t	"	u. 60 000 t Treibstoffmethanol
1937	30 000 t	"	" 90 000 t "

Bevor das Gesetz über die Beimischung von Methanol zu Treibstoffen erlassen war, wurde fast das gesamte Methanol auf Reinmethanol verarbeitet, was in Ludwigshafen, Leverkusen und Wolfen geschah. Mit der Einführung des Treibstoffmethanols, das zum großen Teil nach Mitteldeu- schland abgesetzt wird, wurde es nötig, auch in Leuna zu destillie- ren. Hierfür wurden zwei kontinuierlich arbeitende Kolonnen aufgestellt, von denen die neueste mit einem Durchmesser von 3 m und 65 Glockenböden (Bild 6) eine tägliche Leistung von 220 t Treibstoffmethanol hat, das nur 0,01% Wasser enthält.

Methanoldestillation

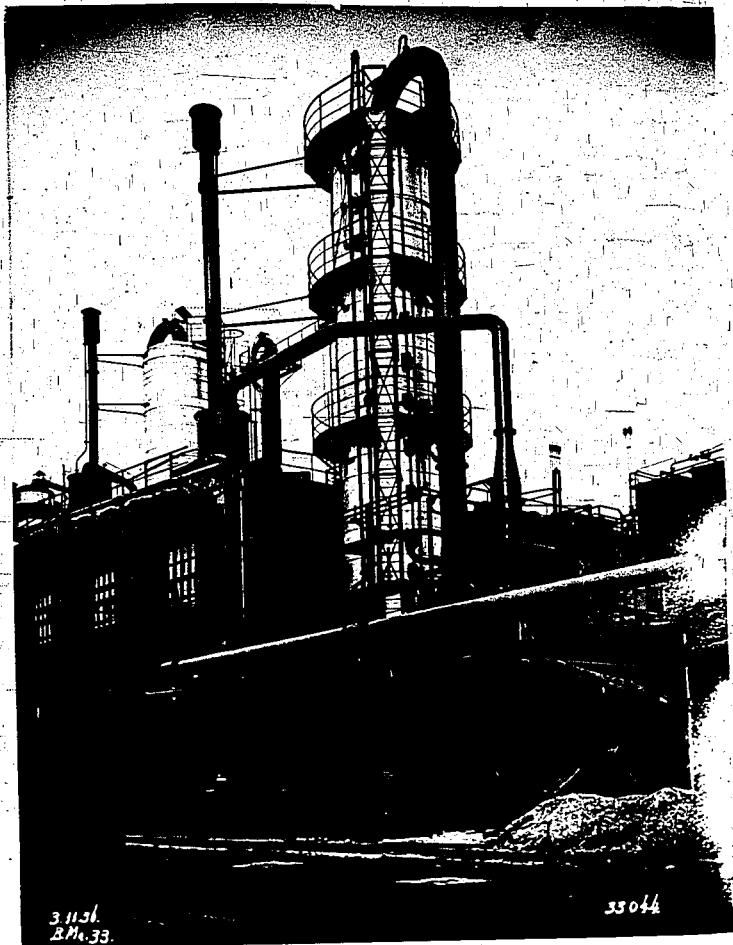


Bild 6.

Wie bereits erwähnt entsteht durch eine Nebenreaktion noch Methyläther, der bis vor kurzer Zeit zum größten Teil ungenutzt über Dach ging. Da aber in Zukunft etwa 4 000 t/Jahr Äther im Werte von über einer halben Million Mark anfallen werden, ist bereits eine Anlage errichtet worden, um Dimethyläther mit Wasser in Methanol zurückzuverwandeln.

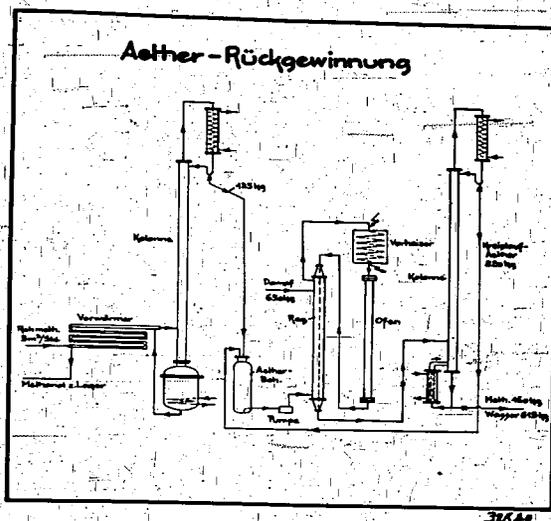


Bild 7.

Der Äther wird zunächst aus dem Rohmethanol in einer Druckkolonne (ca. 14 at) abdestilliert und dann mit Wasserdampf bei 350 - 400° über einen Tonerdekontakt geleitet, wo ein Teil des Äthers zu Methanol umgesetzt wird. In einer anderen Druckkolonne erfolgt die Abtrennung des nicht umgesetzten Äthers von dem Wasser-Methanol-Gemisch, das dann in einer drucklosen Kolonne getrennt wird. Monatlich werden bereits über 100 t Methanol aus Äther hergestellt und die Anlage wird entsprechend erweitert werden, sodass der gesamte anfallende Äther untergebracht wird, abgesehen von dem Äther, der für andere Zwecke verwendet werden kann. In Höchst ist nämlich ein Verfahren entwickelt worden zur Herstellung von Dimethylsulfat aus Dimethyläther und SO₂ und in Oppau ein solches zur Herstellung von Dimethylanilin aus Anilin und Methyläther (früher Anilin und Methanol). Beide Verfahren werden im Laufe des Jahres 1937 betriebsmäßig ausgebaut werden, wobei etwa 800-900 t/Jahr Äther untergebracht werden können.

Die Synthese der höheren Alkohole.

Bei diesem sogenannten Isobutylölverfahren ist hochdruckmäßig gegenüber dem Methanolverfahren nichts besonderes zu erwähnen. Dagegen besteht folgender grundsätzlicher Unterschied:

Die Methanolbildung ist eine einfache Hydrierung des CO mittels H_2 , wobei es unerheblich ist, ob etwa ein Zwischenprodukt gebildet wird oder nicht. Bei der zweiten Synthese werden Kohlenstoffketten aufgebaut, wobei eine Reihe von Reaktionen nebeneinander herlaufen. Die Bildung der höheren Alkohole erfordert deshalb viel mehr Zeit als die Methanolbildung, sodass nicht so große Gas-mengen wie beim Methanolo-fen durchgesetzt werden können. Eine Folge davon ist eine viel kleinere Ofenausbeute pro Zeiteinheit. Damit verbunden natürlich höhere Anlage-, Reparatur- und Bedienungskosten.

Die folgende Tabelle zeigt die Entwicklung der Tagesleistungen eines Isobutylofens:

Durchschnittliche Tagesleistung eines Isobutylofens bei
30 % Öl im Produkt.

1930	1,4	tato	500er	Ofen		
1931	1,6	"	"	"		
1932	2	"	"	"		
1933	3	"	"	"		
1934	4	"	"	"		
1935	5	"	"	"		
1935	16	"	800er	"	9 mm ϕ	Kontaktpillen
1936	18	"	"	"	9	"
1936	27	"	"	"	5	"
1937	ca.45	"	"	"	3	"
1937	ca.60	"	"	"	3	" , neuer Kontakt

Der Hauptfortschritt des Jahres 1936 liegt in der Einführung einer kleineren Kontaktkörnung (5 mm ϕ -Pillen statt der bisherigen 9 mm ϕ -Pillen). Eine weitere Verkleinerung (3mm ϕ -Pillen) ist für

das Jahr 1937 vorgesehen; da ferner in letzter Zeit auch ein noch aktiverer Kontakt gefunden wurde, so besteht die begründete Hoffnung auf eine Leistung von 50-60 tato pro Ofen zu kommen.

Die Zusammensetzung des Rohisobutylöls kann durch Änderungen im Kontakt und in der Ofentemperatur etwas variiert werden.

Zusammensetzung des Rohisobutylöls.

Methanol	44,0 %
n-Propylalkohol	1,5 %
Iso-Butylalkohol	16,0 %
Iso-Amylalkohol	1,0 %
Fraktion 145-160°	4,0 %
Fraktion 160-220°	2,5 %
Fraktion über 220°	0,5 %
Vorlauföl	1,0 %
Methyläther	1,0 %

Ein Hauptproblem bei der Isobutylölsynthese war immer die Verwendung sämtlicher Produkte, insbesondere des dabei anfallenden Methanols. Die Methanolbeimischung hat hier einen sehr wertvollen Dienst getan, da es möglich war, dieses Methanol von Anbeginn dafür zu verwenden. Heute ist es sogar möglich, dieses Methanol so zu reinigen, dass es für die Formaldehydherstellung benutzt werden kann. Die Reinigung der höheren Alkohole bis zu 160°, die große Schwierigkeiten bereitete, ist so weit gelungen, daß sie technischen Anforderungen genügt. Die höchsten Fraktionen wurden durch Alkalischemelze in Natriumsalze der entsprechenden Säuren überführt, die als solche oder nach Weiterbehandlung als Säuren Verwendung finden sollen.

War es schon schwierig, die Produkte des Isobutylöls zu trennen und zu reinigen, so hat es noch größere Schwierigkeiten bereitet, Verwendungszwecke dafür zu finden. Sehr viele Möglichkeiten sind versucht worden und man kann heute sagen, dass für alle Produkte, mit Ausnahme des Hexyl- und Heptylalkohols, Interessenten gefunden wurden. Und auch diese Alkohole können untergebracht werden, wenn das Waschmittel Hö 144 großtechnisch hergestellt werden wird.

Absatz an höheren Alkoholen
to/Monat.

1934	1935	1936	1937
35	105	145	330

Der für 1937 geschätzte Absatz bezieht sich auf das normale Geschäft ohne die Isooktan-Produktion.

Die Aufarbeitung des Isobutylöls ist aus folgendem Schema ersichtlich:

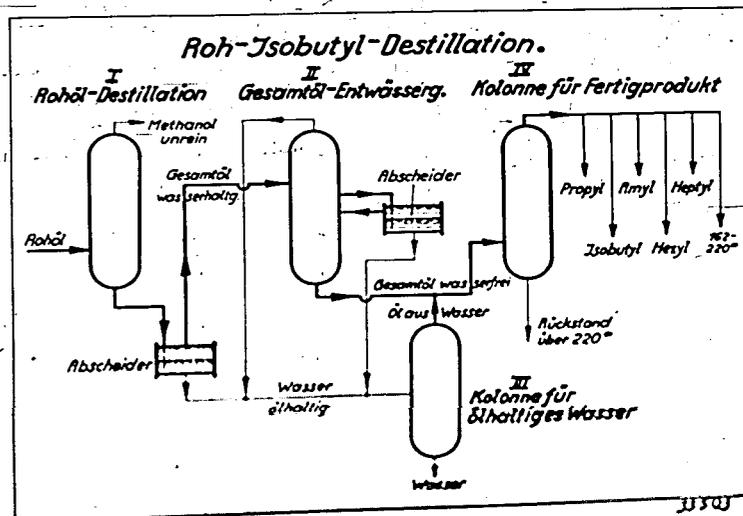


Bild 8.

Zunächst wird in Kolonne 1 das Methanol abdestilliert, wonach sich das Gemisch von Wasser und höheren Alkoholen in zwei Schichten trennt. Aus diesen beiden Schichten, dem wasserhaltigen Öl und dem ölhaltigen Wasser, werden in den Kolonnen 2 und 3 Öl und Wasser geschieden. Früher geschah diese Entwässerung mit Hilfe von Benzol, während es heute möglich ist azeotropische Entwässerung durch entsprechende Rückführung des Öls ohne Zusatz von Benzol durchzuführen. In Kolonne 4 werden dann die höheren Alkohole durch fraktionierende Destillation zerlegt. Alle Produkte bedürfen jedoch noch weiterer Reinigung. Bei den höheren Alkoholen geschieht das durch vorsichtiges Nachhydrieren über besonderen Kontakten und abermaliges Destillieren, bei dem Methanol müssen auch noch Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden. Das erfolgt nach Zusatz von Wasser in Zentrifugen. Bei der anschließenden Trennung von Wasser und Methanol muss dann noch ein besonderer aldehydhaltiger Vorlauf abgezogen werden, der noch einer besonderen Nachhydrierung unterworfen wird. Die Aufarbeitung ist also nicht ganz einfach und hat viele Schwierigkeiten geboten. Doch ist es gelungen sämtliche Destillationen kontinuierlich und mit großen Durchsätzen auszuführen. Im Laufe des Jahres 1937 soll die Produktion von 4000 jato Isooktan aufgenommen werden. Das bedeutet eine zusätzliche Produktion von 40 000 jato Rohisobutylöl, dessen mengenmäßige Zusammensetzung und Verwendung die folgende Tabelle zeigt:

40 000 to Rohisobutylöl enthalten:

Methanol	17 600 t
Propylalkohol	600 t
Isobutylalkohol	6 400 t
Heptyl-u. Hexylalkohol	1 600 t
Fraktion 160-220°	1 000 t
Fraktion 220-300°	200 t

2: 400 t

Verwendung:

Treibstoff
Absatz möglich
Isooktan
) vielleicht für
) Waschmittel und
) Mattierungsmittel.

Hexyl- und Heptylalkohol werden für die Herstellung eines Dihexylen-Diheptylen-Gemisches gebraucht, wenn das Waschmittel H₆ 144 eingeführt wird, und zwar würden für die erste Ausbaustufe bereits 1 800 to benötigt. Wird die Produktion dieses Waschmittels nicht aufgenommen, so müssen die Alkohole anderweitig verwendet werden. (Z.B. können sie zu einem guten Benzin mit dem Klopffwert 79 aufhydriert werden oder zur Herstellung von Estern der Phthalsäure oder Phosphorsäure dienen.)

Spiritus-Versuche.

Bei den bisher betrieblich durchgeführten Alkohol-Synthesen aus CO und H₂ tritt merkwürdigerweise der Äthylalkohol nur in ganz geringen Mengen auf. In der letzten Zeit ist es nun gelunge. Katalysatoren zu finden, die auch diese Reaktion neben der Methanolbildung begünstigen. Leider befriedigen die Versuche noch nicht, da ungefähr die gleiche Menge Wasser wie Spiritus zusätzlich gebildet wird. Es ist noch nicht gelungen, in großtechnischem Maßstabe (400 Liter Kontaktraum) zu produzieren. Bei zwei Versuchen stieg beim Anfahren die Temperatur über 1000°. Inzwischen sind in kleinem Maßstab bessere Resultate mit anderen Kontakten erzielt worden, sodass zu hoffen ist, auf diesem Wege weiter zu kommen.

4) Neuester Stand der Energieversorgung Leuna. Wälder.

Zur Begründung des Ausbaus der II. Vorschaltstufe (I. Bauabschnitt) wurde ein Überblick gegeben, wie sich das vorliegende Programm in die Energiewirtschaft der Leuna Werke eingliedert.

Im Januar wurde eine Höchstdruck-Vorschaltanlage mit 8 Kesseln und 4 Turbinen genehmigt, die die Stillsetzung der schadhafte 16 at-Kessel gestatten und außerdem folgende Vorteile bringen sollte:

1. große Kohlenersparnis
2. die Möglichkeit der Verfeuerung von Salzkohle und dadurch eine Streckung der Kohlenbasis des Geiseltales.

Das Produktionsprogramm, mit dem Anfang 1936 gerechnet wurde, lautete:

Alkohole	100 000 Jato.	} Winterbedarf ca. 1 500 t/h
über Kohle	250 000 "	
Benzin	75 000 "	} Strombedarf ca. 65 000 kW
über Teer	200 000 "	
Stickstoff	200 000 "	

Die vorauszusehende Gesamtantriebsleistung des Werkes war mit ungefähr 210 000 kW angenommen. Bemerkenswert ist der rasche Anstieg von 1935 auf 1936. (siehe Anlage 1). V 120 auf dieser Skizze sind die im Zuge der Entwicklung neu zu errichtenden Vorschaltanlagen von 120 at. V 45 ist die vorhandene Kesselanlage mit 45 at. GB sind die Gegendruck-Turbinen in der elektrischen Zentrale. GB sind die Gegendruckmaschinen in den Betrieben. KE sind die Kondensations-Turbinen in den elektrischen Zentralen. KB sind die Kondensations-

Maschinen in den Betrieben.

Mit einem Steigen des Strombedarfes über 65 000 kW im Mittel wurde nicht gerechnet, sodaß also nach dem vollen Ausbau der genehmigten ersten Höchstdruck-Vorschaltstufe mit ca. 35 000 kW Leistung die elektrische Kondensationsleistung von ca. 45 000 kW auf 10 000 kW hätte zurückgenommen werden müssen.

Der Ausbau der zweiten Vorschaltstufe hätte eine Elektrifizierung der Dampf- und Gasantriebe in einer Höhe von 30 000 kW bedingt, der Ausbau der dritten Vorschaltstufe eine Elektrifizierung dieser Betriebe um weitere 30 000 kW.

Es sind also drei nicht unterteilte Ausbaustufen vorhanden.

Die Kondensationsleistung von 45 000 kW wäre nach dem vollen Ausbau der ersten Vorschaltanlage auf 10 000 kW zurückgegangen.

Die Elektrifizierung hätte bereits bei der zweiten Vorschaltanlage begonnen.

Anstelle der oben angeführten Produktionsvorausschätzungen, die Anfang 1936 aufgestellt wurden, wird Ende 1936 mit folgendem Produktionsprogramm gerechnet:

Alkohole	185 000	Jato	}	Winterdampfbedarf ca. 1 800 t/h
über Kohle	300 000	"		
Benzin	50 000	"		
über Teer	275 000	"		
Stickstoff	275 000	"	}	Strombedarf ca. 110 000 kW
Neuproduktionen u. a.				
Hy-Gas-Verwertung				
E T 100				
Zornöl				
Athylenoxyd				

Die vorauszusehende Gesamtantriebsleistung, die Anfang 1936 210 000 kW betragen sollte, steigt auf schätzungsweise 255 000 kW, was zu einer Änderung des vorhin gezeigten Ausbauprogramms zwingt. Die erste, bereits genehmigte Ausbaustufe ist in einen Ia- und Ib-Abschnitt unterteilt. Dazwischen liegt die ebenfalls unterteilte zweite Ausbaustufe. (siehe Anlage 2). Die Begründung geht am besten aus dem jetzt eingereichten Programm hervor, dessen Text lautet:

"Die Fertigstellung der ersten Ausbaustufe zur Umstellung der Dampferzeugung in Leuna auf 120 at, für welche 16 Millionen im Januar 1936 genehmigt waren, ist durch den unerwarteten rasch angestiegenen Energiebedarf der Fabrikationen gestört worden. Es ist zur Zeit nicht möglich, durch Stillsetzung und Abbruch von 16 at-Kesseln den hierfür vorgesehenen Platz frei zu machen. Es soll daher heute schon die zweite Ausbaustufe, welche auf einem freien Platz des Werksgeländes vorgesehen ist, in Angriff genommen werden. Als erster Bauabschnitt dieser zweiten Ausbaustufe sollen zur Aufstellung gelangen:

200 t/h Dampfleistung,
20 000 kW Vorschaltleistung,
30 000 kW nachgeschaltete Turbinenleistung."

Die eben genannten Turbinen werden gebraucht, da die Kondensationsleistung in der elektrischen Zentrale auf über 70 000 kW steigt. Sie beträgt selbst nach den Bauabschnitten Ia und IIa noch im Jahresmittel ca. 60 000 kW, im Sommer über 70 000 kW. Leuna ist bis zur Fertigstellung der Ausbaustufen Ia und IIa gezwungen, Strom aus der Sammelschiene, und zwar bis zu 25 000 kW zu entnehmen. Der Strom steht bis zur Inbetriebnahme der Schkopauer Großanlage zur Verfügung, für die 40 000 kW bereitgestellt werden. Ein Unterschied gegenüber der vorher gezeigten Entwicklung ist noch, daß eine Elektrifizierung der Dampf- und Gasantriebe erst mit der dritten Vorschaltstufe erfolgt. Wenn man annimmt, daß wesentliche Energieverbraucher gegenüber den heutigen Vorausberechnungen nicht mehr hinzukommen, gilt die Dampf-

erzeugungskurve entspr. Anlage 3). Sie beträgt 1936 1 375 t im Jahresmittel, steigt bis 1939 auf ca. 1 680 t und fällt nach dem vollständigen Ausbau der drei Vorschaltstufen auf ca. 1 400 t.

Der Anteil der alten 16 at-Anlage ist auch nach der Inbetriebnahme der Ausbaustufen Ia und IIa noch ausserordentlich hoch, sodaß mit dem baldigen Ausbau der Anlage IIb gerechnet werden muß.

Nach der Errichtung der drei 120 at-Vorschaltanlagen, deren Bau schätzungsweise nach 8 Jahren beendet sein wird, ist die Stilllegung des weitaus größten Teiles der 16 at-Kessel möglich. Die Kessel waren dann ungefähr 25 Jahre im Betrieb.

Die 120 at-Anlagen bringen eine Vorschaltleistung von ca. 90 000 kW, eine tägliche Kohlenersparnis von ungefähr 3500 t und gestatten selbst bei einer Mischung mit 30% Tannenber-Kohle, die wir nach dem heutigen Stand der Versuche für erforderlich halten, eine Verfeuerung von 6 - 7 000 t salzhaltiger Kohle der Grube Hermine-Henriette II täglich.

Anlage 4) zeigt einen Lageplan des Werkes. Im Nord-Osten des Werkes liegen die Hochdruckbetriebe, im Nord-Westen die Niederdruckbetriebe, im Süd-Osten die Hydrierung, im Süd-Westen die Salzbetriebe, zentral die Werkstätten.

Die sieben Kesselhäuser, die heute in Betrieb sind, ziehen sich vom äussersten Norden nach Süden durch das Werk bis zu den Salzbetrieben.

Nach Ausbau der drei 120 at-Vorschaltanlagen sind im Werk 2 ältere und drei neuzeitliche Energieerzeugungsanlagen vorhanden:

BAG Target
3414 30/4.17

- 1) Im Süden das 16 at-Kesselhaus Me 202,
- 2) die 45 at-Vorschaltanlage im Kesselhaus Me 245, die seit 8 Jahren im Betrieb ist,
- 3) die 120 at-Vorschaltanlage im Kesselhaus Me 203. Der erste Teil ist bereits im Bau.
- 4) Die 120 at-Vorschaltanlage auf freiem Gelände im Bereich der Hydrierung. Für den ersten Teil dieser Anlage liegt das Programm heute vor.
- 5) Die 120 at Vorschaltanlage im Kesselhaus Me 3, in dem jetzt 20 Garbekessel stehen.

Drei Kesselhäuser können sodann dauernd stillgelegt werden, und zwar:

Kesselhaus Me 244 mit 11 Kesseln nördlich von Me 245,
" " 103 " 10 " südlich " " 245,
" " 4 " 9 " " " " 3.

Zusammenfassend wurde ausgeführt:

- 1) Um die erforderlichen Energiemengen für das Produktionsprogramm, mit dem Ende 1936 gerechnet wird, und zwar 1800 t/Stunde Dampf und 110 000 kW liefern zu können, soll der erste Abschnitt der zweiten Ausbaustufe wie vorgeschlagen gebaut werden.
- 2) Mit dem vollen Ausbau der zweiten Stufe muß bald gerechnet werden, um alte Kessel stillsetzen zu können.

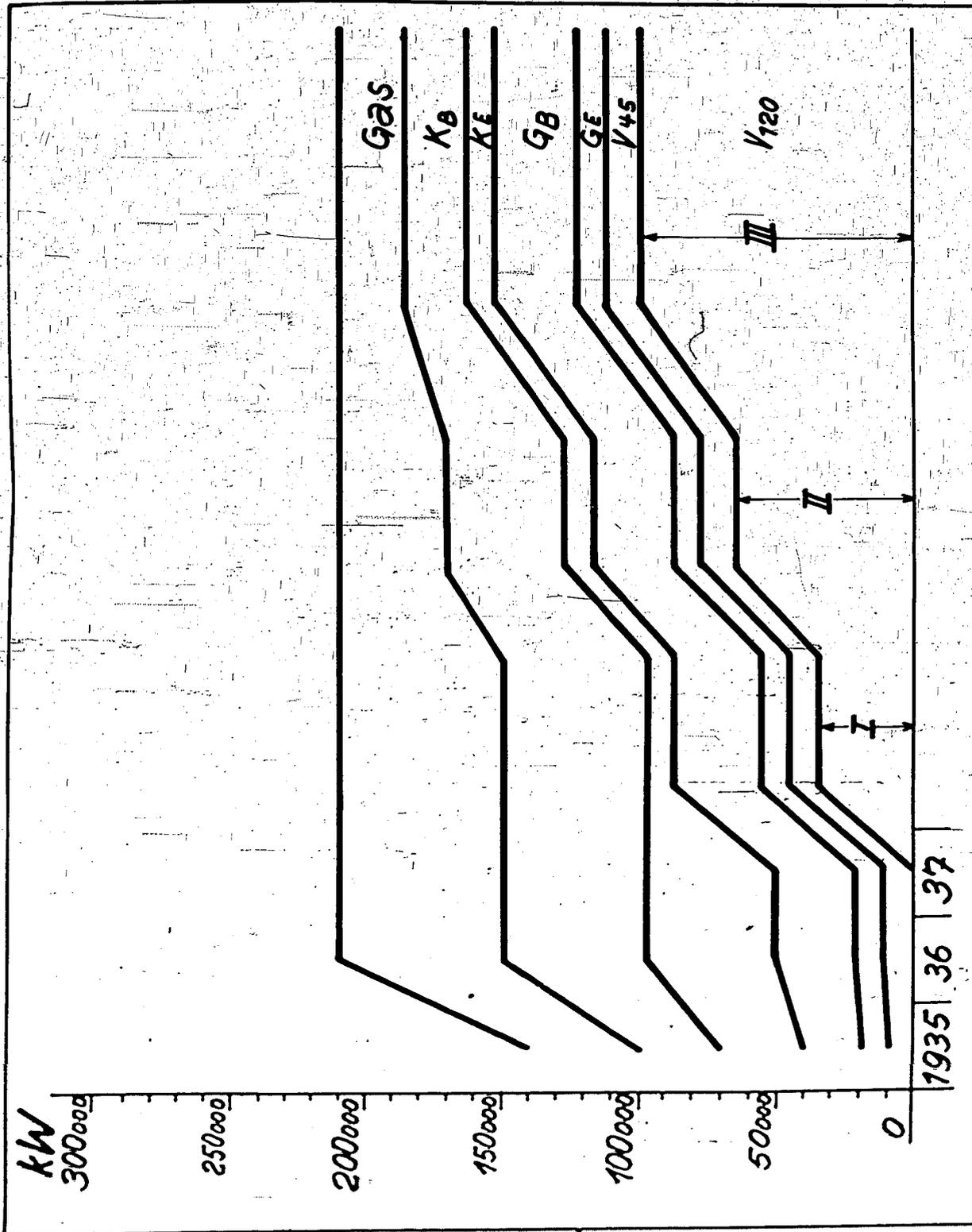
Die drei 120 at-Vorschaltanlagen bringen folgende Vorteile;

- 1) Einsparung von ca. 3500 t Kohle täglich.
- 2) Möglichkeit der Verfeuerung bis zu 7000 t Salzkohle pro Tag.

Bei diesen Mengen kann mit niedrigen Förderkosten gerechnet werden, sodaß die Nachteile der Salzkohle, die eine Verteuerung des Betriebes mit sich bringen, hoffentlich ausgeglichen werden.

Als Kesselsystem kommen Schmidt-Kessel in Frage, da Leuna dieses System bereits in Me 203 baut und Gelegenheit hat, Erfahrungen im Hochdruck und der Verfeuerung von Salzkohle zu sammeln. Je-

der Wechsel der Konstruktion kann Überraschungen bringen. Leuna wird sich jedoch auch mit dem Benson-Kessel beschäftigen. Ob dieses System in der Gesamtanlage mit geringeren Kosten und weniger Material gebaut werden kann, bedarf noch einer eingehenden Untersuchung.



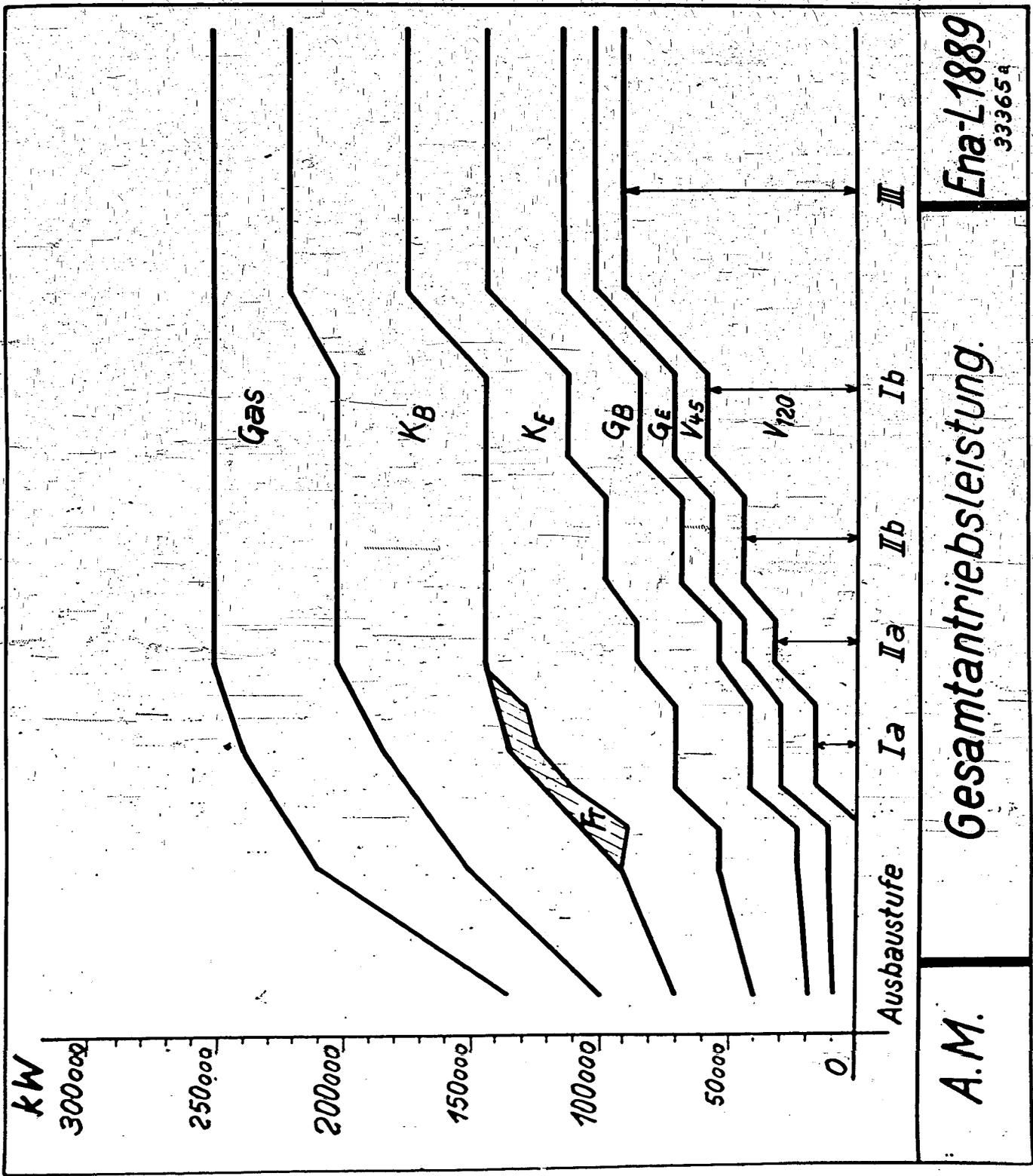
Ena-L1888
33364

Gesamtantriebsleistung.

A.M.

BAG Target
3414 30/4.17

0231



Ena-L1889

333654

212369

Gesamtantriebsleistung.

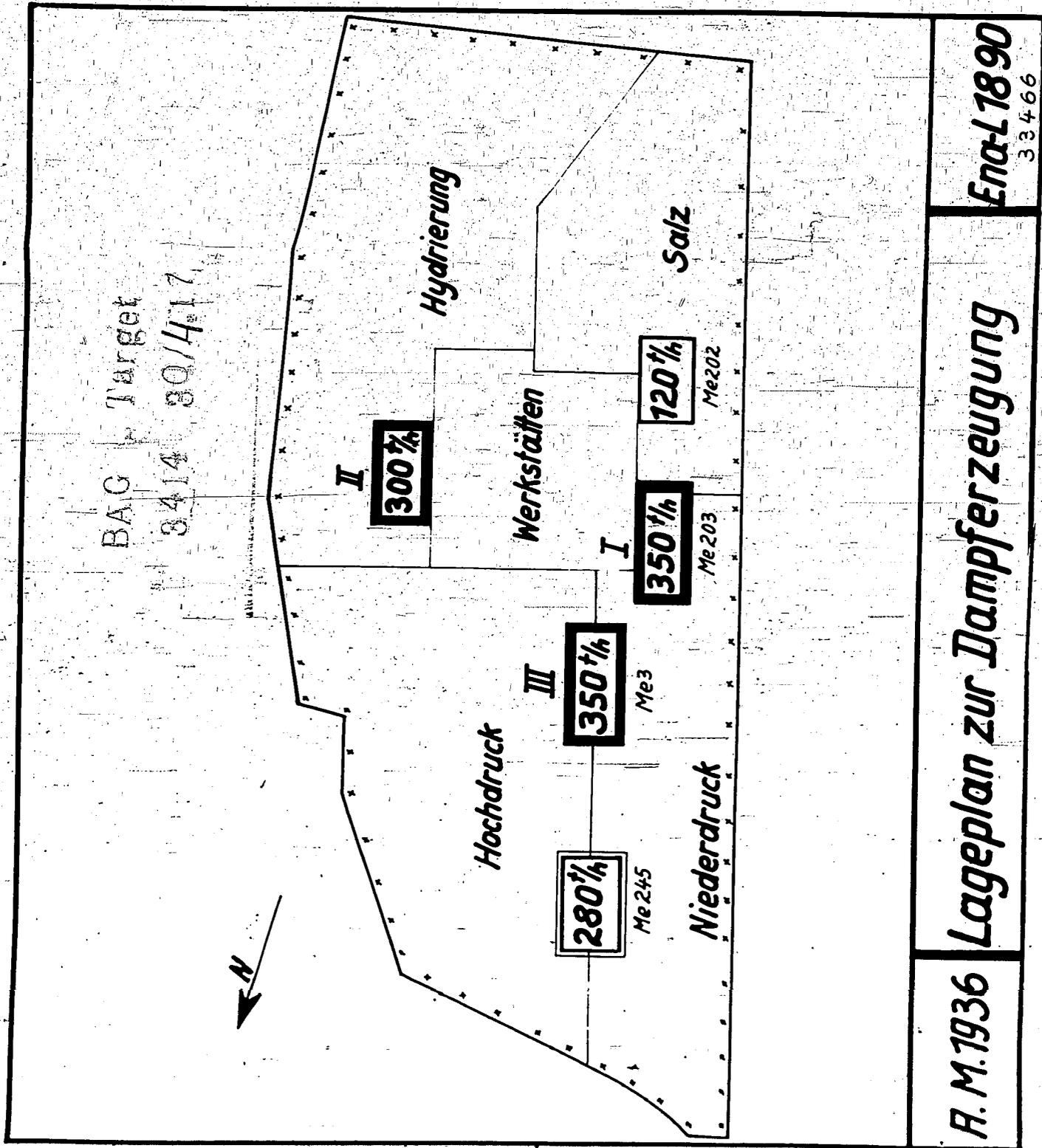
A.M.

30.10.1941

023

BAG Target

3414 30/H.17



R. M. 1936 Lageplan zur Dampferzeugung

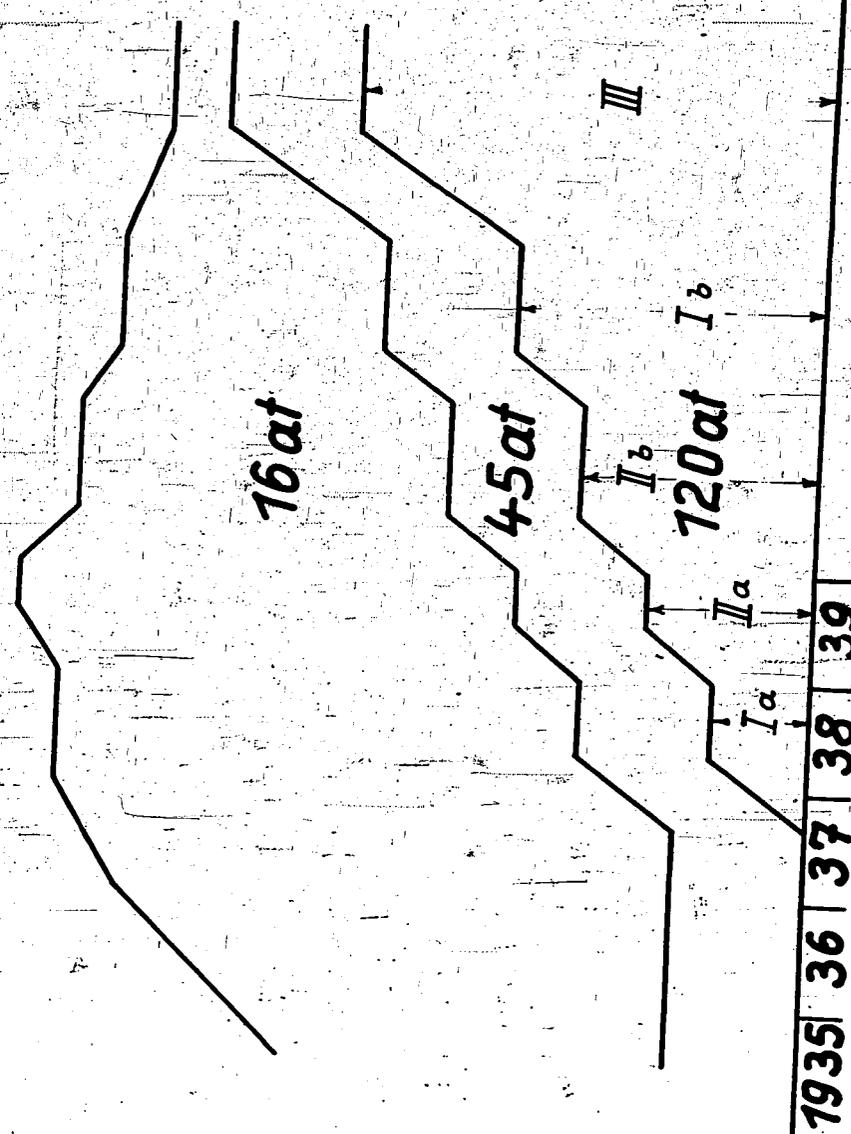
Eno-L 1890

33466

0237

2000
z/h
1500
1000
500
0

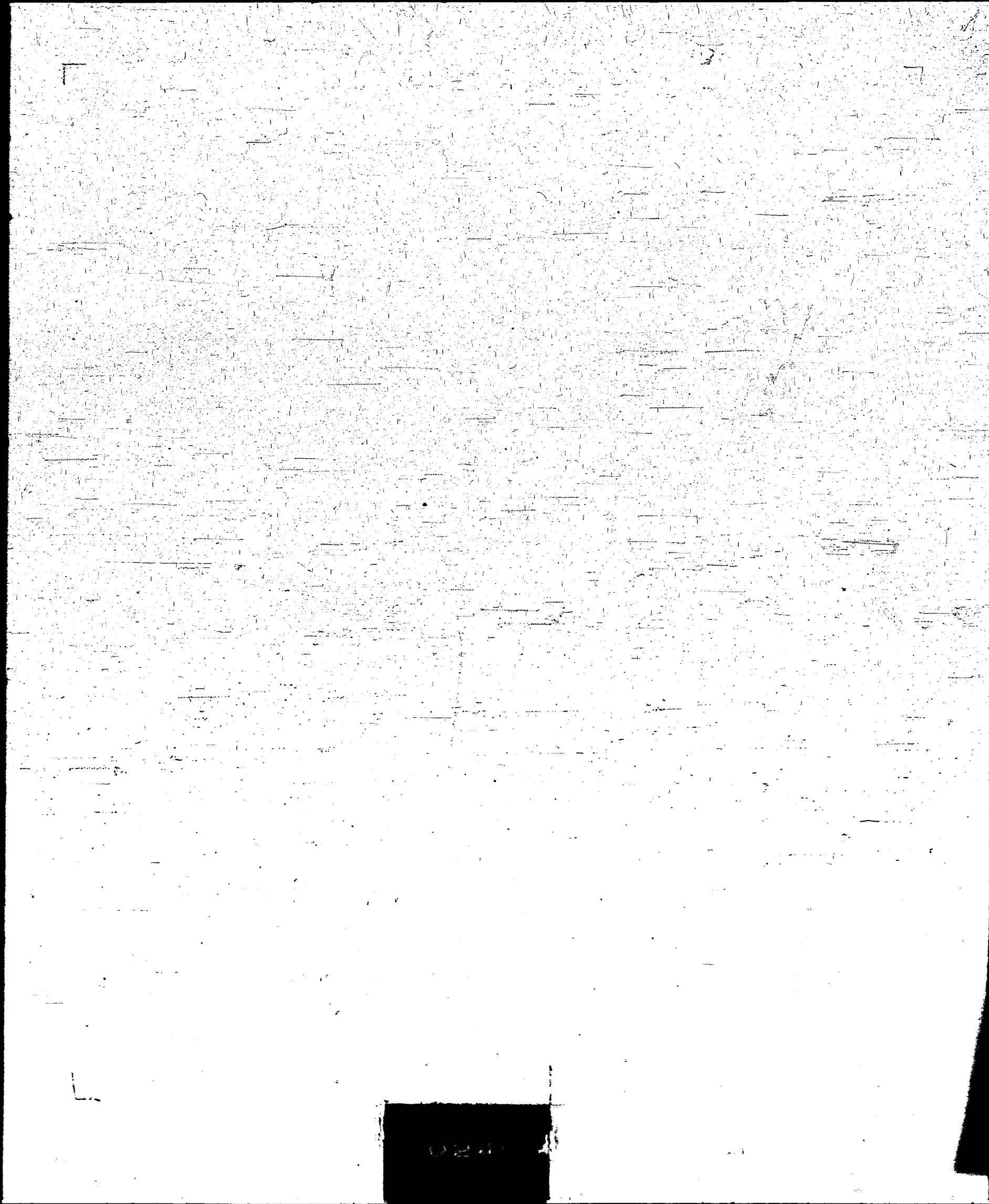
BAG Tare
3414 3J/4.1



A.M.1936

Dampferzeugung

Ena-L.1897
33+67



Report on second meeting of group 1
in Leuna, 12 April 1940: Miscell.
topics incl. description of Wickel-
oven

BAG Target

3414 30/4.17 — 4

024

A

Handwritten notes in the top left corner, possibly including "Gottlieb" and "König".

Do not print

Empf. 19. JULI 1940

This page
C. Boudier
Paris 1940

C103 TARGET 30/4/17 18

Herrn Dir. Dr. tea Koer	Zeichen
" " " Struss	
" " " König	
" " " Giesler	
" " " Loehr	
" " " Eichrode	
" " " Eisfeld	
zur Kenntnis u. Rückgabe Tea-Büro	

COL. K. GORDON
US PETROLEUM ATTACHE
LONDON

0242

19. JULI 1940

Vertraulich!

B e r i c h t

über die zweite Sondersitzung der Hauptgruppe I
am 12.4.1940 vormittags 10 Uhr in Leuna.

	<u>Seite:</u>
1) Absatz-und Marktlage für Düngestickstoff im In-und Ausland	3 - 7
2) Absatz-und Marktlage für technischen Stickstoff	8 - 13
3) Produktionsprogramm und Neuanlagen	14 - 19
4) Neuere Verfahren zur Herstellung von Hochdruckhohlkörpern	20 - 32
5) Überblick über technische Neuerungen bei der Herstellung von Fettsäuren	33 - 41
6) Hochkonzentrierte Salpetersäure	42 - 60
7) Entparaffinierungsverfahren	61 - 69

BAG Target

3414 30/4.17

L

024

Anwesend waren nachstehende Herren:

Direktor	Hanser	Berlin
"	Dr. Oster	"
"	Dr. Bürgin	Bitterfeld
"	Dr. Struss	Frankfurt
"	Dr. Scharf	Halle
"	Dr. Winnacker	Höchst
"	Dr. Schneider	Leuna
"	Dr. Bütetisch	"
"	Dr. Sauer	"
"	Dr. v. Staden	"
"	Dr. Strombeck	"
	Dr. Willfroth	"
	Dr. Herold	" (zeitweise)
	Dr. Schunck	"
	Dr. Langheinrich	"
	Dr. Rumscheidt	" (zeitweise)
	Dr. Löwenberg	"
	Dr. Höhn	"
Direktor	Dr. Ritter	Piesteritz
Direktor	Dr. Petersen	Wolfen
"	Dr. Pier	Ludwigshafen (zeitweise)
"	Dr. Ströbele	"
"	Dr. Müller-Cunradi	Oppau
"	Dr. Goldberg	"
	Dr. Schierenbeck	"
	Dr. Adolf Müller	"
	Dr. Christoph Beck	"

1) Absatz-und Marktlage für Düngestickstoff
im In-und Ausland.

Oster.

a) Inland.

Im September 1939 wurde der Stickstoffverbrauch auf 75 % der Vorjahrsmenge kontingentiert als Vorsichtsmassnahme wegen evtl. feindlicher Einwirkung auf die Stickstoffwerke und zur Sicherung einer gerechten Verteilung der Stickstoffdüngemittel. Im Januar 1940 wurde die Kontingentierung auf 95 % erhöht. Nach heutiger Schätzung wird die Landwirtschaft in dem bis zum 31. Mai 1940 laufenden Düngejahr praktisch dieselbe Stickstoffmenge erhalten, wie im vorigen Düngejahr, nämlich rd. 738 000 t N. Dazu kommen 15 000 t N Zuschusslieferungen in den neuen Ostgebieten; da ausserdem im Vorjahr von den 738 000 t N rd. 28 000 t N als Chilesalpeter geliefert wurden, die dieses Jahr praktisch ganz wegfallen, so sind die Leistungen der deutschen Stickstoffindustrie für die grossdeutsche Landwirtschaft in diesem Jahr grösser als im Vorjahr.

Ein Beweis, dass die Kontingentierung keine falsche Massnahme war, ergibt sich daraus, dass die am Ende des Düngejahres zu erwartenden Lagerbestände dieses Jahr sogar noch kleiner sein werden als im Vorjahr.

Bestände am 31.5.39	75 000 t N
voraussichtl. Bestände am 31.5.40	40 000 t N.

Von den 40 000 t N sind 11 000 t N immobil, 13 000 t N werden in Form von Kalkstickstoff lagern, bei dem ein grösserer Absatz der Sorte wegen nicht möglich ist, die restlichen 16 000 t N verteilen sich auf alle übrigen Produkte und sind weniger als 5 % des deutschen Stickstoffverbrauchs.

Im laufenden Düngejahr musste der Kalkstickstoff besonders stark zur Bedarfsdeckung herangezogen werden. Der Vorjahresabsatz

./.

betrug 132 000 t N, in diesem Jahr stehen 160 000 t N zur Verfügung; der Absatz im Altreich wird 142 000 t N und als Zuschuss in die Ostgebiete 6 000 t N, also zusammen 148 000 t N betragen.

Das Syndikat hat die über eine 95 %ige Zuteilung hinausgehende verfügbare Menge für einen Härtefonds des Reichsnährstandes zur Verfügung gestellt. Insbesondere handelte es sich dabei um Kalkstickstoff und Sulfat. Der Härtefonds betrug 9 000 t N, er wurde bis heute nur mit 3 000 t N in Anspruch genommen.

Die neuen Ostgebiete hatten im vergangenen Jahr einen Verbrauch von 26 000 t N. Der Stickstoffabsatz dürfte schon im laufenden Jahr infolge der Massnahmen von Regierung und Reichsnährstand auf über 50 000 t N steigen, für die nächsten Jahre muss mit mehr als 100 000 t N gerechnet werden. Auch im nächsten Jahr werden diese neuen Ostgebiete im Stickstoff noch erhebliche Zuschussgebiete sein.

Die Wagengestellung für die Stickstoffdüngemittel blieb erheblich hinter den angeforderten Wagen zurück, und zwar betragen die gestellten Wagen in Prozent der angeforderten Wagen:

September	49 %
Oktober	72 %
November	24 %
Dezember	43 %
Januar	71 %
Februar	72 %
März	80 %.

Die wesentliche Verbesserung in den ersten Monaten des laufenden Jahres ist dem Eingreifen von Prof. Dr. Krauch und seiner diesbezüglichen Rücksprache mit dem Feldmarschall zu verdanken. Bei der schlechten Wagengestellung im Herbst konnte das Syndikat seine Verkäufe nicht danach richten, was an Ware verfügbar war, sondern danach, was abtransportiert werden konnte. In den

./.

letzten Tagen kam eine neue Verordnung der Reichsstelle Chemie über die Stickstoffdüngemittel-Kontingentierung heraus. Das Kontingentierungsjahr endet am 31.5.40. Die Bestellungen müssen bis zum 30.4.40 abgegeben werden, sonst verfallen noch etwa unausgenützte Bezugsberechtigungen. Das Syndikat hat den Termin bis zum 8.5. hinausgeschoben. Wegen des nächsten Jahres liegt noch keine Anordnung bezüglich der Kontingentierung vor. Das Syndikat würde vorschlagen, dass von vornherein die Kontingentierung auf 85 % festgelegt wird, und zwar so, dass die Hälfte der Bezugsberechtigung bis zum 31.12.40 ausgenutzt werden muss. Der dadurch zu erreichende rasche Abtransport der Ware aus den Werken liegt insbesondere wegen Oppau im Interesse der Regierung, da von diesem in nächster Nähe der Grenze liegenden Werk etwa 1/3 der deutschen synthetischen Stickstofferzeugung produziert wird.

b) Ausland.

Bei Kriegsbeginn sind die internationalen Stickstoffverträge aufgefliegen. Hydro hat von seinem Recht Gebrauch gemacht, den Vertrag für die Dauer des Krieges zu suspendieren. Wir haben mit Hydro verhandelt und Hydro veranlasst, dahin zu exportieren, wohin wir nicht mehr liefern können. Die Verhandlungen waren besonders bezüglich Schweden schwierig, da dorthin Hydro sehr frachtgünstig liefern kann. Der Export des Syndikats betrug rd. 60 000 t N deutsche Ware. Die wichtigsten Exportländer sind folgende:

Dänemark	10 500 t
Schweden	7 000 t
Finnland	3 500 t
Randstaaten	7 000 t
Holland	19 000 t
Ungarn	4 000 t
zusammen	51 000 t

Zu den 60 000 t N Export in deutscher Ware ab Deutschland kamen noch aus Cia-Ware und aus Konsignationslagern 16 000 t N, insbesondere nach Ägypten, Brasilien usw., ausserdem 2 000 t N Nitrophoska und dazu noch 2 000 t N verschiedene Düngemittel, welche letztere Menge ausserhalb des Exportkontingents auf besondere Veranlassung der Regierung exportiert wurde. Die mit den sich so ergebenden 80 000 t N vergleichbare Vorjahresexportzahl beträgt 108 000 t N. Im Export wären noch weitere Verkaufsmöglichkeiten vorhanden gewesen, aber der Export musste gedrosselt werden, da es wichtiger war, durch erhöhte Stickstoffanwendung im Inland mehr Eiweiss zu erzeugen und damit devisenkostende Eiweisseinfuhr zu sparen, als Stickstoff für 35 Pfg/kg N zu exportieren. Ohne diese Hemmungen hätten bestimmt statt 60 000 t N 80-90 000 t N deutsche Ware verkauft werden können. Für nächstes Jahr ist noch kein Exportprogramm aufgestellt.

Holland, Belgien und Norwegen haben sich zu einer kleinen Cia, der sogenannten Kola, zusammengeschlossen. Die Führung hat Norwegen. Es bestehen nur lose Vereinbarungen über Preise und Mengen. England hat, soviel wir wissen, überhaupt keinen Stickstoff exportiert. Nach Britisch Indien ging holländische Ware, ebenso ging holländische und belgische Ware in andere englische Märkte. Die Exportpreise waren zum Teil bis um 50 % erhöht.

Diskussion.

Dr. Schneider bestätigt, dass das Kontingentierungssystem für die Inlandsversorgung, welches von verschiedenen Seiten schlecht kritisiert worden war, sich letzten Endes doch gut ausgewirkt habe. Der Gesamtabsatz sei in diesem Jahr von den verfügbaren Mengen und von den Transportmöglichkeiten diktiert gewesen, sodass es auch ohne die anfängliche Einschränkung auf 75 % nicht möglich gewesen wäre, mehr Stickstoff in die deutsche Landwirtschaft zu bringen. Dr. Bürgin fragt wegen der bei Norsk

./.

Hydro bestehenden Kraftreserven. Dr. Goldberg weist dazu auf die noch nicht ausgebauten Tyin-Fälle hin. Dr. Schneider meint, dass u.U. auch wieder die Frage des Stromtransports akut werden könnte. Dr. Ströbele teilt mit, dass bei gewissen Stellen des Reichsnährstandes von der Einführung einer Bezugsscheinplicht für Stickstoff geredet werde. Dr. Oster glaubt nicht, dass solche Überlegungen ernstlich angestellt werden. Dr. Oster sagt, dass ^{der} Reichsnährstand wieder einen Härtefond haben will. Diesem Wunsch soll zugestimmt werden, obwohl der Härtefond dieses Jahr keine grosse Bedeutung hatte. Für die Kontingentierung 40/41 wird, wie Dr. Oster sagt, wiederum das Jahr 38/39 zu Grunde gelegt, da für dieses Jahr alle notwendigen Unterlagen schon ausgearbeitet sind.

2) Absatz-und Marktlage für technischen Stickstoff. Hanser.

Anlässlich der Sitzung im August 1939 haben wir die Beschäftigung der I.G. in technischen Stickstoff-Produkten für das Kalenderjahr 1939 auf ungefähr 100.000 t N geschätzt.

Diese Zahl wurde in der Tat nicht nur erreicht, sondern überschritten. Sie belief sich auf rund 108.000 t N gegenüber 85.500 t N im Kalenderjahr 1938.

Die Steigerung betrug also etwa 26 %.

Diese Zahlen verstehen sich für reine I.G.-Beschäftigung, also ohne Norsk Hydro usw..

Diese 108.000 t N verteilen sich auf:

	<u>1939</u>	<u>1938</u>
Syndikat	44.400 t N	37.100 t N
angeschl. Werke	29.000 t N	19.500 t N
I.G.-Eigenbedarf	34.800 t N	29.000 t N
Zusammen	<u>108.200 t N</u>	<u>85.600 t N</u>

a) Inland.

Der Bedarf für Heereszwecke in den in Betracht kommenden Produkten wie Salpetersäure und Ammonsalpeter ist seit Kriegsbeginn naturgemäss gestiegen, hat die ursprünglich vorgesehenen Ausmasse aber nicht erreicht. Die Kapazitäten waren nicht voll ausgenutzt, sodass keine Schwierigkeiten bei der Ausführung der vorliegenden Aufträge entstanden.

In Futterharnstoff war die Aktion 1939/40 mit 12.000 t Harnstoff vorgesehen. Man hat jetzt allerdings die Aktion mangels Ölkuchen für gewisse Gebiete, z.B. für das Hamburger Gebiet, um etwa ein Drittel gestoppt, sodass sich die Lieferungen nur auf 9.000 t stellen werden. Für die nächstjährige Campagne sind nach Angabe der Hauptvereinigung 24.000 t Futterharnstoff

./.

vorgesehen, wobei hervorzuheben ist, dass die Aktion nicht nur auf das Altreich beschränkt ist, sondern Lieferungen bereits auch nach dem Sudetenland erfolgen. Während früher nur einige wenige Fabriken sich mit der Verarbeitung von Futterharnstoff beschäftigten, ist der Kreis immer grösser geworden. Wir beliefern zurzeit etwa 25 Firmen.

Eine weitere günstige Entwicklung hat Diammonphosphat erfahren, durch die vermehrte Hefeherzeugung und Aufnahme der Futterheferzeugung nach dem Holzverzuckerungsverfahren. Nach Angabe der Reichsstelle Chemie können wir zunächst für die Holzverzuckerungsindustrie mit einem zusätzlichen Jahresverbrauch bis zu 10.000 t Ware rechnen, also das vierfache unseres Friedensabsatzes.

Diammonphos fällt wegen der Phosphate unter die Beschlagnahme und wir haben uns an die Richtlinien der Reichsstelle Chemie zu halten. Jeder Mehrverbrauch des Kunden ist bis jetzt genehmigt worden; jetzt sollen sogar, im Einverständnis mit der Reichsstelle Chemie, in Piesteritz 1.000 t als Vorrat hergestellt werden, die bei der Kundschaft eingelagert werden.

Bei Kriegsausbruch erfolgte auch die Beschlagnahme von Stickstoff seitens der Reichsstelle Chemie. Wir haben für technischen Stickstoff alsbald mit der Reichsstelle Chemie vereinbart, dass wir die Arbeit übernehmen, und die dadurch gebrachte Entlastung war für die Reichsstelle sehr angenehm. Wir melden nun monatlich die Produktionen auf den einzelnen Werken usw., haben aber im übrigen wegen des Absatzes vollständig freie Hand, sodass wir auch den an manchen Stellen durch die Kriegereignisse hervorgerufenen Mehrbedarf decken können.

Der Absatz von Hirschhornsalz hat in Deutschland eine gewisse Ausbreitung erfahren durch die Verwendung als Füllmasse bei der Seidenindustrie.

./.

Die Preise für technischen Stickstoff im Inland waren, mit geringen Änderungen in Spezialfällen, unverändert. Neuerdings wurden von uns für Heereszwecke die Preise einer Prüfung unterzogen. Bei Salpetersäure, die schon seit Jahren für Heereszwecke in grösserem Umfange verkauft wird, haben wir schon von Anfang an einen um etwa 20 % gegenüber dem Normalpreis geringeren Preis seinerzeit festgesetzt.

Für Heereszwecke sollen ab 1. April 1940 die Preise gesenkt werden und zwar

für HNO_3 um 20 Pfg. per kg N
und für Ammonsalpeter gewöhnlich und A I um 15 Pfg. per kg N

Für die I.G. bedeutet dies eine Mindereinnahme von mehreren Millionen Mark pro Jahr.

Die Preise für Spezialbedarf und die übrigen Produkte bleiben zunächst unverändert.

Über das Inlandsgeschäft wäre noch zu sagen, dass wir im Zuge der Zeit uns nach Kriegsausbruch in sämtlichen hierfür geeigneten Produkten auf den Versand in Papiersäcken umgestellt haben.

Über neue Verträge mit Stickstoff-Herstellern ist folgendes zu berichten:

Mit Chorzow haben wir für die Übergangszeit, d.h. bis 30. Juni 1940, ein Abkommen getroffen. Wir nehmen monatlich gewisse Mengen Ammonsalpeter ab. Die Mengen werden nicht grösser sein, als wenn Chorzow Gesellschafter wäre. Der Verkehr wickelt sich reibungslos ab.

Ab 1. Juli 1940 tritt Chorzow dem Syndikat als Gesellschafter bei und erhält eine Quote nach den Richtlinien des Gesellschafter-Vertrages.

Auch Knurów ist indirekt dem Syndikat beigetreten. Die dortige Produktion in Stickstoff für technische Zwecke ist jedoch unbedeutend.

./.

Weiter haben wir mit den Deutschen Solvay-Werken ein Verarbeitungsabkommen in S a l m i a k getroffen. Wir stellen Bernburg das Ammoniak zur Verfügung und Bernburg stellt Salmiak im Lohn her. Es handelt sich zunächst um 160 Monatstonnen; später sollen 280 Monatstonnen fabriziert werden. Diese Massnahme haben wir auf Betreiben der Reichsstelle Chemie getroffen, um bei einem etwaigen Ausfall von Oppau anderweitig über eine grössere Fabrikation verfügen zu können.

Inzwischen haben wir die Fabrikation in Oppau in vollem Umfang ausgenutzt, und es war uns möglich, einen Vorrat von etwa 4.000 t Ware anzusammeln, welcher bereits von Oppau zum weitaus grössten Teil abgefahren ist, sodass alle Massnahmen getroffen sind, um Schwierigkeiten in der Versorgung der Kundschaft zu vermeiden.

Mit der Chemischen Fabrik K a l k haben wir einen Umarbeitungsvertrag in Ammonsalpeter für technische Zwecke geschlossen. Als Höchstmenge ist eine der Kalker Kapazität entsprechende Menge von 7.200 t N p.a. in Aussicht genommen.

Die Chemischen Werke Aussig-Falkenau - deren Vorgängerin schon seit vielen Jahren Sondervertragspartnerin des Syndikats war - werden mit Wirkung ab 1. Juli 1940 Gesellschafter. Aussig erhält eine Beteiligung von 1,4 % des jeweiligen Syndikats-Gesamt-Absatzes, was bei dem heutigen Absatz eine volle Ausnützung der Kapazität darstellt. Andererseits haben wir im Hinblick auf die besondere Lage bei Aussig eine Minimalquote von 1.000 t N zugestanden. Der Verkauf geht ab 1. Juli ds. Js. auf das Syndikat über.

./.

b) Ausland.

Das Übersee-Geschäft kam kurz nach Kriegsausbruch praktisch vollständig zum Stocken, lediglich nach U.S.A. konnten wir bis Ende 1939 noch grössere Mengen verschiffen. Auch im Februar 1940 war es noch möglich, auf Grund eines Antrags von Dupont in England einige 100 t Kalisaltpeter nach U.S.A. zu verschiffen. Dagegen war auf dem uns noch zur Verfügung stehenden Raum, also in Skandinavien, den Randstaaten, Ungarn, Jugoslawien und den Balkanländern der Absatz vorübergehend lebhaft, kam aber auch dann durch die Eisverhältnisse wieder ins Stocken. Die Preise konnten wir in manchen Ländern nicht unbeträchtlich heraufsetzen. Im Norden aber, namentlich in Schweden, haben wir in Übereinstimmung mit der Reichsstelle Chemie die Preise auf dem ursprünglichen Stand belassen.

Während das Syndikat im Jahre 1938/39 noch 17.000 t N exportierte, wird die Menge in 1939/40 auf etwa 10.000 t N herabsinken und im nächsten Jahr vermutlich noch geringer sein. Wir halten mit der Reichsstelle Chemie und dem RWM bezüglich des Exports von technischem Stickstoff dauernd Fühlung und werden uns im übrigen in diesem Geschäft Zurückhaltung auferlegen. Mit Frankreich hatten wir schon im Laufe der letzten Jahre nur ein sehr unbedeutendes Geschäft gehabt, dagegen war das Geschäft mit England auf Grund der vielen Verständigungen, die wir mit der I.C.I. hatten, noch sehr umfangreich und betrug in den letzten Jahren ungefähr 2.000 t N. Voraussichtlich belaufen sich die ausstehenden Beträge bei den feindlichen Ländern auf rund 1/4 Million RM, wozu noch für verloren gegangene rd. 4.000 Stahlflaschen ein Wert von rd. 200.000 RM hinzukommt, sodass der Gesamtverlust zwischen 400.000 bis 500.000 RM liegen dürfte.

Infolge des Kriegsausbruchs sind auch viele Konventionsverträge in technischem Stickstoff ausser Kraft getreten, da die meisten an die CIA gekoppelt waren. Infolgedessen leben wir augen-

./.

blicklich mit Belgien in einem vertragslosen Zustand. Mit Italien wollten wir uns weiterhin auf der alten Basis verständigen, d.h. wir verzichten auf den italienischen Markt und Italien verzichtet auf Exporte. Die Montecatini wollte aber freie Hand in verschiedenen Ländern haben, sodass eine Einigung nicht zustande kam. Infolgedessen haben wir mit Erfolg den Verkauf nach Italien wieder aufgenommen, ohne dass wir die Konkurrenz von Montecatini im Ausland ernstlich verspürten. Mit Holland haben wir den Vertrag, soweit er den holländischen Markt betrifft, erneuert. Für Export ist Verständigung von Fall zu Fall vorgesehen. Mit der Schweiz wurde ebenfalls der Vertrag verlängert. Der Vertrag mit Hydro ist auch für technischen Stickstoff vorläufig ausser Kraft gesetzt. Es wurde abgesprochen, dass wir beide nach den nordischen Ländern und den Randstaaten im Verhältnis der beiderseitigen Beteiligung während des Geschäftsjahres 1938/39 verkaufen, und zwar zu gleichen Preisen und Bedingungen. Südost-Europa bleibt uns zur alleinigen Bedienung überlassen. In der übrigen Welt sind beide Parteien frei. Irgend eine mengenmässige oder preisliche Poolung findet nicht statt. Die x-Spanne des laufenden Jahres wird einige Pfennige höher sein als im Vorjahr. Die erwähnte Preisermässigung für Salpetersäure und Ammonsalpeter wirkt sich erst im Geschäftsjahr 1940/41 aus. Trotzdem wird die x-Spanne auch späterhin unter der Voraussetzung, dass sich an der übrigen Preisgestaltung nichts ändert, nur wenig unter der x-Spanne von 1938/39 liegen.

Für 1940/41 rechnen wir bei Anhalten des Krieges mit einer weiteren Steigerung des Absatzes in technischem Stickstoff, sodass auch für das laufende Kalenderjahr die Beschäftigung der I.G. vielleicht bei 120.000 bis 125.000 t N liegen dürfte.

3) Produktionsprogramm und Neuanlagen.

Goldberg.

a) Produktionsprogramm.

Es wurde die Entwicklung gezeigt, wie sie sich seit der Sparten-sitzung im August 1939 durch den Ausbruch des Krieges für 1939/40 ergeben hat.

Beim Düngestickstoff wird der Gesamtabsatz des Stickstoff-Syn-dikats gegenüber der August-Schätzung um ca. 104.000 t N niedri-ger liegen. Von diesem Rückgang entfallen etwa 79 000 t N auf den Export, 10 000 t N auf den Heimabsatz Norsk Hydro und ca. 15 000 t N auf das Inland. Es ist zu beachten, dass in der August-Schätzung die deutschen Ostgebiete noch nicht enthalten waren. Dieselben sind jetzt, wie die kontingentielle Aufteilung des Absatzes auf die Syndikats-Gesellschafter zeigt, als Sonder-vertragspartner neu hinzugekommen. Das quotenmässige Absatz-volumen der I.G. im Düngestickstoff ist gegenüber der August-schätzung um 63 000 t N niedriger, im technischen Stickstoff, dessen Entwicklung anschliessend genauer gezeigt wird, um etwa 30 000 t N höher, insgesamt also für Dünge-und techn. N um rd. 33 000 t N geringer.

Beim techn. Stickstoff wurde die seit August eingetretene Ent-wicklung in der gleichen Weise wie beim Düngestickstoff gezeigt. Der Syndikatsabsatz zeigt eine Steigerung von 29 000 t N, die sich auch hier anteilmässig auf die einzelnen Gesellschafter ver-teilt. Die Steigerung bei der I.G. (einschl. des Eigenverbrauchs und des Verbrauchs der angeschlossenen Werke) beträgt, wie be-reits erwähnt, 30 000 t N. Die Aufteilung des Bedarfs auf die einzelnen Produkte zeigt deutlich, dass der Mehrbedarf im techn. Stickstoff auf die durch den Krieg bedingten Verhältnisse zurück-zuführen ist.

Bei der Entwicklung der Produktion der I.G. zeigt sich zunächst, dass infolge der durch den Krieg erforderlich gewordenen Um-stellung, die Primärstickstoff-Erzeugung, sowohl in Merseburg

0251

als auch in Oppau gegenüber dem August-Programm zurückbleiben wird. Der Gesamtrückgang an Primärstickstoff wird (einschl. der von Scholven zu liefernden Mengen) ca. 80.000 t N betragen. An Düngestickstoff werden gegenüber dem Augustprogramm ca. 116 000 t N weniger erzeugt werden. Dies bedeutet, dass das Produktionsprogramm nicht mehr in der ursprünglich vorgesehenen Höhe durchgeführt werden kann und zur Deckung des Bedarfes auf die vorhandenen Lagerbestände zurückgegriffen werden muss. Die dadurch bedingte starke Verringerung unserer Lagerbestände wird später bei der Besprechung der Lagerbewegung für das laufende Düngjahr genauer ersichtlich. An technischen Stickstoff-Produkten werden 43 000 t N mehr hergestellt. Diese Mehrerzeugung an technischem Stickstoff entspricht nicht genau dem eingangs genannten Mehrbedarf, sondern sie ist höher, weil wir veranlasst wurden, in bestimmten Produkten stärkere Bevorratungen vorzunehmen. Selbstverständlich ist auch der strenge Winter in gewissem Umfange am Produktionsrückgang beteiligt (Transportschwierigkeiten, Kalksteinmangel usw.).

Die Lagerbewegung in der üblichen Darstellung für das Düngjahr 1939/40 zeigt, dass wir im laufenden Düngjahr zur Deckung des Bedarfes etwa 50 000 t N aus den Vorräten entnehmen müssen, so dass die Lagerbestände am Ende des Düngjahres sehr klein sein werden. Es kann also für 1940/41 mit Belieferung aus Beständen kaum mehr gerechnet werden und wir werden im nächsten Düngjahr für den Absatz nur die Mengen zur Verfügung stellen können, die wir in der Lage sind zu produzieren.

Sodann wurde der Verlauf der Inland-Abladungen beim Syndikat und bei der I.G. im Vergleich zum Vorjahr in 2 Kurven gezeigt. Es war klar zu ersehen, dass die Abladungen zu Anfang des Düngjahres 1939/40 über denen des Vorjahres lagen. Etwa Mitte Dezember bleiben dann die Abladungen infolge der damals schlechten Wagengestellung stark zurück und es bestand die Gefahr, dass auch der Absatz gegenüber dem des Vorjahres stark zurückbleiben müsste. Durch das Eingreifen von Herrn Dr. Krauch konnte die

katastrophale Entwicklung rechtzeitig noch abgefangen werden.
Die Abladungen haben jetzt wieder annähernd die Höhe des Vorjahres erreicht.

Zum Schluss wurde noch über das Produktionsprogramm 1940/41 gesprochen. Bei der Aufstellung des Produktionsprogramms für das kommende Düngjahr muss grundsätzlich ganz anders vorgegangen werden wie sonst, weil diesmal nicht der Bedarf der Landwirtschaft massgebend ist, sondern die Menge Stickstoff, die unter Berücksichtigung der für Stickstoff überhaupt vorhandenen Kapazitäten und des Bedarfes in technischen Stickstoff-Produkten noch verbleibt. Es wird also das Produktionsprogramm in erster Linie begrenzt durch die Primärmenge, die die Primärwerke erzeugen können, zweitens wieviel davon für technischen Stickstoff gebraucht wird. Erst die Differenz gibt dann die Stickstoffmenge, welche für die Landwirtschaft im In- und Ausland zur Verfügung gestellt werden kann. Es ist zurzeit das Produktionsprogramm noch nicht genau zu übersehen; es kann jedoch heute schon gesagt werden, dass im kommenden Düngjahr für das Inland ungefähr die gleichen Mengen wie im gegenwärtigen Düngjahr zur Verfügung sein werden. Welche Mengen jedoch für den Export verbleiben werden, ist dabei heute noch sehr unsicher, da dieselben, wie schon gesagt, erstens von der gesamten Primärerzeugungsmöglichkeit und zweitens von dem Bedarf an technischem Stickstoff abhängig sind.

b) Neuanlagen.

Auf der letzten Spartensitzung am 25.8.39 wurde ausgeführt, dass die Ausgaben der Sparte I für 1939 im Hinblick auf die intensive Investierertätigkeit bei etwa 70 Mill. RM liegen würden; doch wurde gleichzeitig angedeutet, dass die Ausgaben sich noch um einige Millionen RM vermindern können. Erwartungsgemäss liegen die Gesamtausgaben, wie sie in Schaubildern dargestellt wurden, auch niedriger, nämlich bei 66,45 Mill. RM.

./.

Selbstverständlich sind bei den einzelnen Werken verschiedene Verschiebungen eingetreten. Die Gründe für das Zurückbleiben der Ausgaben waren im wesentlichen bedingt durch die 22. Anordnung zur Versorgung von Eisen und Stahl, durch die die Kontingentierung der Bauvorhaben bei Kriegsbeginn stark beeinflusst wurde. Weiterhin wurde angeführt, dass die Ausgabenhöhe von 66 Mill. RM, die ungefähr derselben Summe entsprach, wie sie 1938 für Neuanlagen verausgabt wurde, nicht ein Zufallsergebnis war, sondern dass diese Summe das Höchstmass an Ausgaben darstellt, welches gegenwärtig durch das Arbeitsvolumen der Werke geleistet werden kann. Ferner wurde in kurzen Zügen angedeutet, wie sich diese Ausgaben nach sachlichen Gesichtspunkten verteilen und zwar:

- 1) zur Sicherstellung der Energieversorgung,
- 2) zum Ausbau der Stickstoffanlagen,
- 3) zur Treibstoffherstellung,
- 4) für sonstige kleinere Produktionen,
- 5) für allgemeine Anlagen.

In weiteren Schaubildern wurde das Ergebnis der Schätzungen für 1940 für Neuanlagen der Werke gezeigt. Die Ausgaben werden sich ungefähr auf der gleichen Höhe halten wie im letzten Jahr, dagegen wird die Verteilung auf die einzelnen Werke eine andere sein.

Die Ausgaben werden sich verteilen auf:

Ausgabenschätzung für 1940	I. Qu. 1940	II. Qu. 1940	III. Qu. 1940	IV. Qu. 1940	Gesamt
	Mill. RM	Mill. RM	Mill. RM	Mill. RM	Mill. RM
Merseburg	10,95	11,45	12,82	11,72	46,94
Oppau	3,26	3,80	3,46	3,18	13,70
Verarbeitungswerke	1,68	1,34	0,94	1,10	5,06
	15,89	16,59	17,22	16,00	65,70

./.

Zu den Ausgaben für die Werke der I.G. kommen noch eine Reihe von Ausgaben für Werke, die zum Teil im Auftrag der Regierung als sogenannte Ausweich- oder Bereitschaftsanlagen erstellt werden. Wie auf einem weiteren Schaubild gezeigt wurde, verteilen sich diese Ausgaben, die auf insgesamt 18,4 Millionen RM geschätzt wurden, auf:

	<u>Mill. RM</u>
Pölitze: Kontaktfabrik	1,0
Frose: Oppanolanlage 300 moto	1,2
Gapel: Eisenpulveranlage 50 moto und Fettsäureanlage 1000 moto	1,3
Waldenburg: Methanolanlage 70000 jato	1,6
Heydebreck:	13,3

Heydebreck erhält eine Stickstoffanlage für 100 000 jato N, Oppanolanlage 6 000 jato, Fettsäureanlage 22 000 jato, Glycerinanlage 6 000 jato, Chlorelektrolyse 14 000 jato Chlor, Kauritleimanlage 7 200 jato flüssig und Kontaktfabrik.

Einschliesslich dieser angegliederten neuen Werke wird also mit einem Ausgabenvolumen der Sparte I von rund 84 Mill. RM für 1940 gerechnet.

Weiterhin wurde in Schaubildern die Entwicklung des derzeitigen Kreditvolumens, das mit Stand vom 1. April 1940 etwa 145,7 Mill. Restkredite incl. Vorausgenehmigungen aufweist, gezeigt und deren Verteilung auf die einzelnen grossen Projekte der Werke erläutert. In weiteren Ausführungen wurde auf den voraussichtlichen Kapitalbedarf der neuen angegliederten Werke eingegangen, der durch diese Bauvorhaben für die Zukunft festgelegt ist. Es ist klar, dass es sehr schwer ist, heute genaue Zahlen zu geben, doch es kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass ein Betrag, der zwischen 115 und 150 Mill. RM liegt, als ausreichend angesehen werden kann.

./.

Zum Schluss des Referates wurde noch in grossen Zügen auf die Neuanlagen und Kredite der Gruben eingegangen. In Schaubildern wurden die Ausgaben für die Gruben, die ähnlich wie die der Stickstoffwerke beträchtlich hinter der Schätzung zurückblieben (36,56 Mill. RM effektiv, 40,0 Mill. RM geschätzt) gezeigt und erörtert. Desgleichen wurden die geschätzten Ausgaben, die voraussichtlich in 1940 43,02 Mill. RM betragen, und die Entwicklung des Kreditvolumens, das mit Stand vom 1. April 1940 etwa 72,55 Mill. RM ausmacht, besprochen.

4) Neuere Verfahren zur Herstellung von Hochdruckhohlkörpern.

Schierenbeck.

1) Mehrlagen-Verfahren der Firma Smith, Amerika.

Auf dünne Kernrohre werden 6-7 mm starke Bleche in solcher Zahl aufgebracht, dass die Summe der Lagen die erforderliche Wandstärke ergibt.

Die Bleche werden cylindrisch gewalzt und über das betreffende Kernrohr und die vorhergehende Lage geschoben, zusammengespannt und an den zusammenstossenden Längskanten elektrisch verschweisst. Die Verbindung zwischen Mehrlagen-Mantel und Flanschen oder Boden- und Kopfstücken erfolgt mittels elektrisch geschweissten, durchgehenden Rundnähten.

Derartige Mehrlagenbehälter kommen aber nur für untergeordnete Zwecke in Frage, da bei Hydrier- und ähnlichen Anlagen legierte Stähle verwendet werden müssen, die sich nur sehr schwer schweissen lassen und verschiedene teure Nachbehandlungen verlangen.

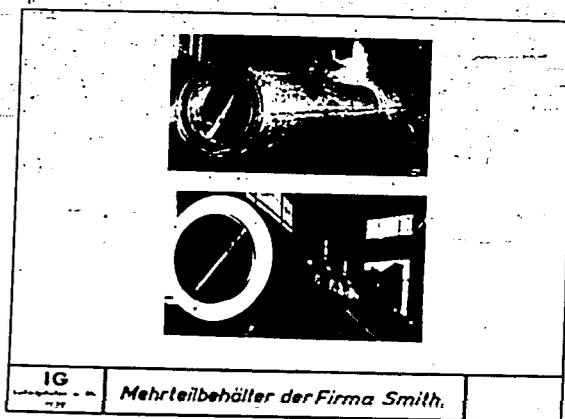


Bild 1)

BAG Target

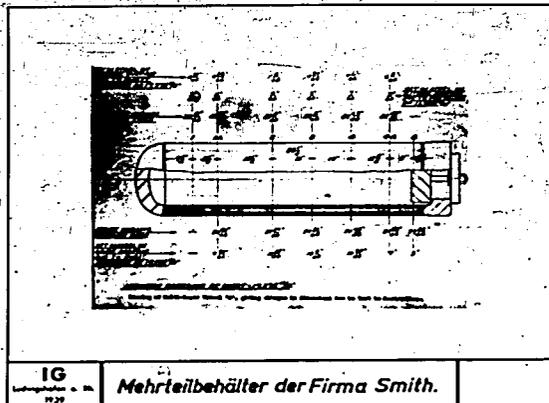
3414 30/4.17

026



IG
1930
Mehrtteilbehälter der Firma Smith.

Bild 2)



IG
1930
Mehrtteilbehälter der Firma Smith.

Bild 3)

./.

II) Vorschläge grosser deutscher Firmen.

Drei Gegenvorschläge von grossen deutschen Firmen sehen Ausführungen vor, die nur wenig von dem Original-Smithverfahren abweichen.

Vier weitere grosse deutsche Firmen schrumpfen oder walzen cylindrische Bleche in verschiedener Form und Stärke übereinander, die je nach der geforderten Mantellänge in mehreren Schüssen zusammengeschweisst werden.

Die Verbindung zwischen Mantel und Flansch erfolgt bei allen diesen Vorschlägen ebenfalls durch elektrische Rundschweissnähte. Diese Verfahren sind aber alle so umständlich und teuer, dass sie nicht mehr in Frage kommen. Es sollen lediglich noch 2 Versuchsbehälter, die unter Reichsgarantie in Auftrag gegeben wurden, zur Ausführung kommen. Bisher hergestellt wurden von Dezember 1927 bis heute von allen sieben Firmen zusammen nur 2 kleine Versuchsbehälter, während Leuna einen 500er Mehrlagenbehälter selbst hergestellt und als Abscheider in Betrieb genommen hat.

III) Hochdruckwickel-Verfahren Dr. Schierenbeck.

Nach diesem Verfahren werden auf dünne, mit Rillen versehene Kernrohre dünne, schmale, profilierte Stahlbänder wendelförmig und mit ^{einer} der Bandbreite entsprechenden Steigung bei etwa 800° in mehreren Lagen ohne Verschweissung aufgewickelt. Die Bänder der einzelnen Lagen sind um 1/3 der Bandbreite oder weniger derartig gegeneinander versetzt, dass die Stoßstellen der einzelnen Lagen durch die Bänder der darüber liegenden Lagen überdeckt und kraftschlüssig verriegelt werden. Die Flanschen werden auf die so hergestellten Mäntel entweder in geschmiedeter Ausführung in derselben Weise wie bei Vollwandkörpern aufgeschrumpft oder aus einzelnen Lagen genau wie die Mäntel gewickelt.

Hergestellt wurden nach diesem Verfahren bisher rund 50 kleinere Behälter bis zu 200 mm l.W. und bis zu 2 m Länge und über

./.

20 grössere Behälter bis zu 800 mm l.W. und bis zu 12 m Länge. Von den grösseren Wickelkörpern sind mehrere bereits im Betrieb eingebaut oder im Einbau begriffen. Die grösste Zahl der so hergestellten Behälter wurde bis zum Platzen abgepresst unter genauer Feststellung der achsialen und tangentialen Dehnung. Die Versuche ergaben.

- 1) Die mit den profilierten Bändern erzielte achsiale Verriegelung ist so hervorragend, dass die achsiale Festigkeit der Wickelkörper allen Anforderungen genügt.
- 2) Es ist ohne weiteres möglich, durch Versetzung der Bänder um weniger als $1/3$ der Bandbreite die achsiale Festigkeit der Wickelkörper bis an die der Vollwandkörper heranzubringen.
- 3) Die Wickelkörper halten bei gleicher Wandstärke und gleichem Material erheblich höhere Drucke aus als die Vollwandkörper, da einmal die Bänder beim Wickeln vergütet werden und zum anderen die Elastizität der Lagen eine gleichmässige Spannungsverteilung über den ganzen Querschnitt zur Folge hat.
- 4) Der durch die Elastizität der Wickelkörper bedingte Vorteil nimmt mit dem Durchmesser Verhältnis $d_a : d_i$ zu und beträgt z.B. bei $d_a : d_i = 1,4$ 18 % und mit Vergütung 38-45 %. Die Wickelkörper können daher künftig schwächer ausgeführt werden.
- 5) Die Anlage der Bänder ist so gut, dass die Wärmeleitfähigkeit der Wickelkörper 80 - 90 % der des Vollwandkörpers beträgt.
- 6) Trotz der guten Anlage ist die Wicklung gasdurchlässig, sodass keine Entgasungslöcher erforderlich sind.
- 7) Die Verarbeitung des Bandmaterials beim Walzen und Wickeln ist derartig gleichmässig, dass an allen Stellen des Wickelkörpers ein völlig homogenes Gefüge garantiert werden kann.

- 8) Bei Anwendung des Wickelverfahrens kann erheblich an Chrom und Molybdän gespart werden, da nur das Kernrohr aus hochlegiertem Stahl hergestellt werden muss.
- 9) Die Durchführung des Wickelverfahrens mit der eigens dazu in Oppau ausgebildeten Wickelbank ist so einfach, dass nur 3 Mann zur Bedienung nötig sind und die Herstellungsdauer weniger als 1/5 der bei Vollwandkörpern erforderlichen Zeit beträgt.
- 10) Dementsprechend fallen die Wickelkörper bei gleicher Wandstärke etwa 20-30 % billiger aus als Vollwandkörper.
- 11) Die Herstellung unterteilt sich in Anfertigung der Kernrohre, Walzen der Bänder und in das eigentliche Wickeln. Diese Arbeitsvorgänge können nebeneinander und ausserdem bei verschiedenen Firmen durchgeführt werden.
- 12) Werden die Kernrohre geschweisst, was bei den geringen Wandstärken ohne weiteres möglich ist, so bleiben nur noch die Deckel als einzige Schmiedestücke übrig. Die grossen Schmiedepressen, die 2 Millionen Mark und mehr kosten, fallen daher fort.
- 13) Die erforderlichen Wickelbänke lassen sich aus alten Bänken mit geringen Mitteln herstellen, sodass die Umstellung keine Schwierigkeiten bereitet und die Herstellungsbasis dementsprechend erweitert werden kann.
- 14) Während beim Vollwandkörper ein sehr grosser Verschnitt auftritt, da etwa von dem dreifachen Fertiggewicht ausgegangen werden muss, ist der Verschnitt beim Wickelkörper ganz unbedeutend. Daher kommt man beim Wickelkörper mit leichteren Kranen und sonstigen Einrichtungen aus, oder es können mit denselben Einrichtungen erheblich grössere Körper hergestellt werden als bisher. Es besteht sogar die Möglichkeit, die Wickelkörper am Verwendungsort herzustellen, sodass deren Grösse durch den Bahntransport nicht beschränkt ist.

Die einzelnen Verfahren wurden an Hand der folgenden Lichtbilder erläutert, die Wickelbank in mehreren Abbildungen vorgeführt und das Wickeln selbst an Hand eines kurzen Farbfilms erklärt.

Nach dem Muster der Oppauer Wickelbank hat Krupp zwei schwere Drehbänke umgebaut, sodass diese Firma jetzt in der Lage ist, Wickelkörper bis zu 2 1/2 m Durchmesser und 20 m Länge herzustellen. Ebenso beabsichtigen auch die Vereinigten Stahlwerke die Herstellung von Wickelkörpern mit vier Bänken aufzunehmen.

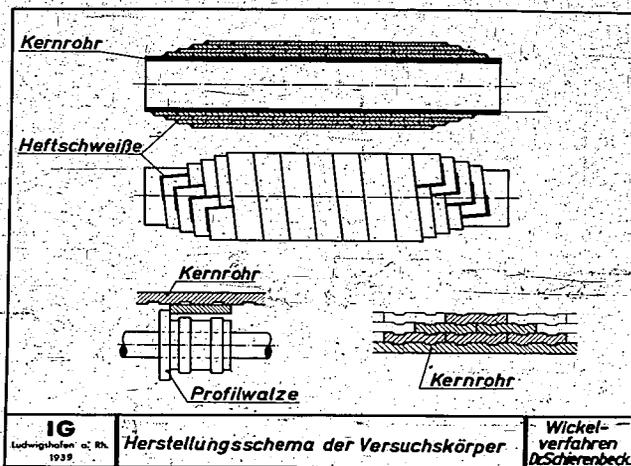


Bild 4)



Bild 5)

./.

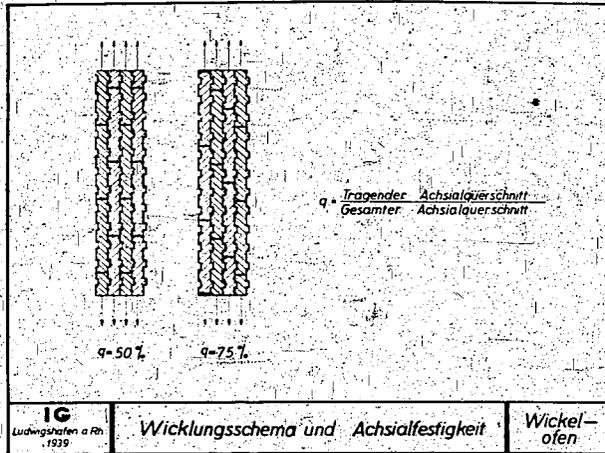


Bild 6)

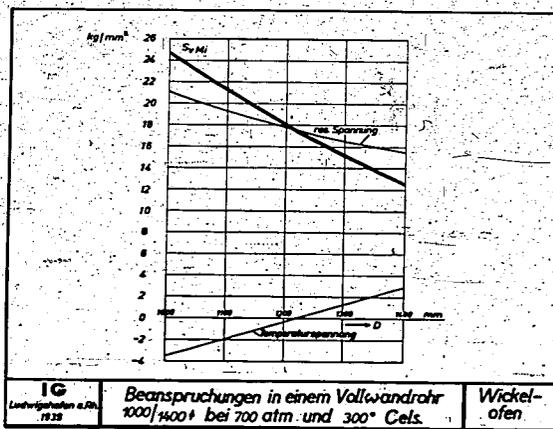


Bild 7)

g = Platzdruck d. Wickelkörpers Platzdruck d. Vollwandkörpers	Durchmesser verhältnis u = d ₁ : d ₂	Gütwert g	Wandstärke s
		in %	
	1,1	rd. 1	0
	1,2	1,03	3
	1,3	1,11	11
	1,4	1,18	18
	1,5	1,25	25
	1,6	1,31	31
	1,7	1,37	37
	1,8	1,43	43
	1,9	1,49	49
	2,0	1,54	54

IG Ludwigshafen a. Rh. 1939

Gütwert g der Wickelkörper.

Wickelverfahren

Bild 8)

0261

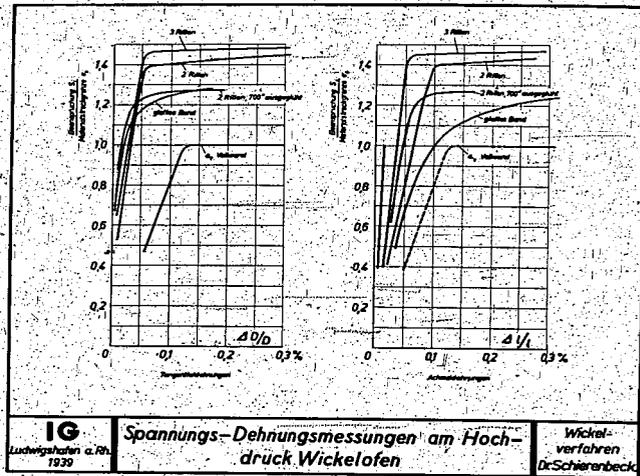


Bild 9)

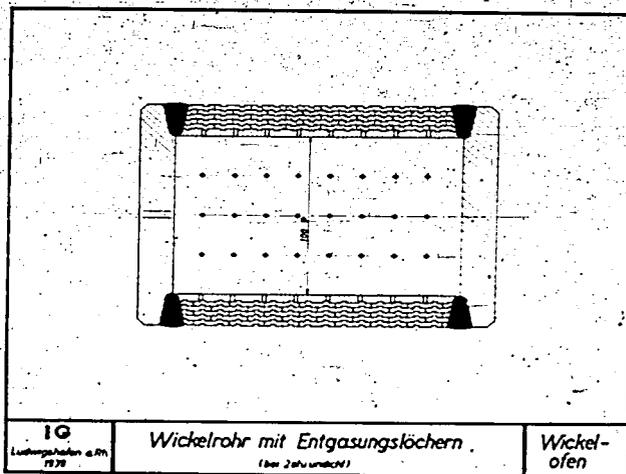


Bild 10)

BAG Target
3414 30/4.17

026

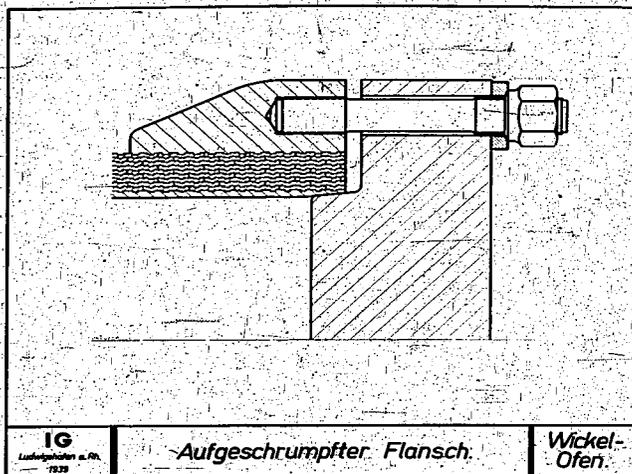


Bild 11)

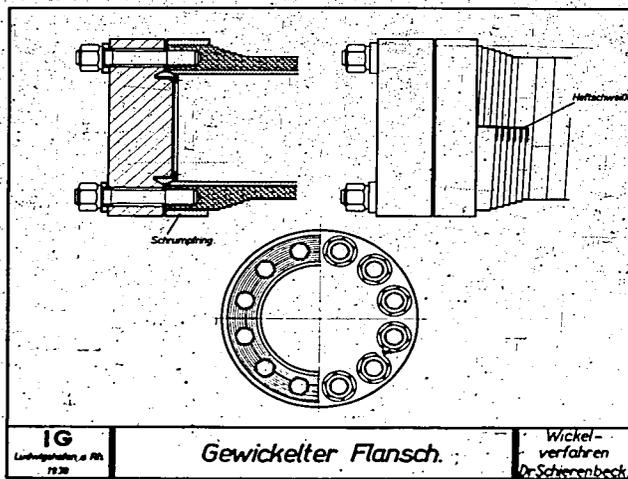
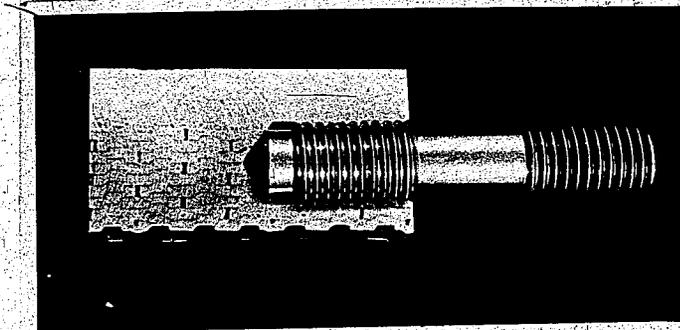


Bild 12)

027



Wickellagen m. eingeschr. Stiftschraube

Bild 13)

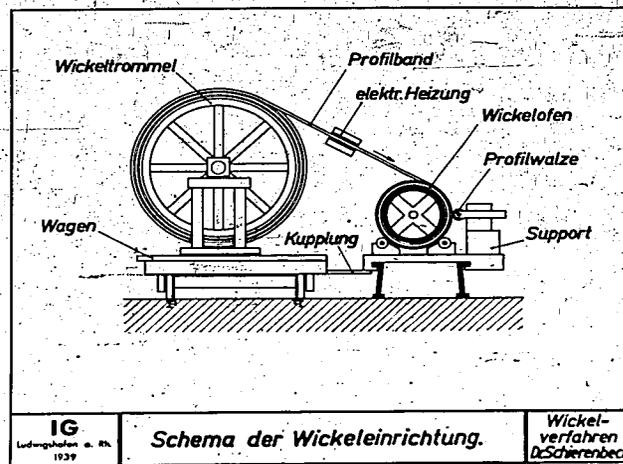
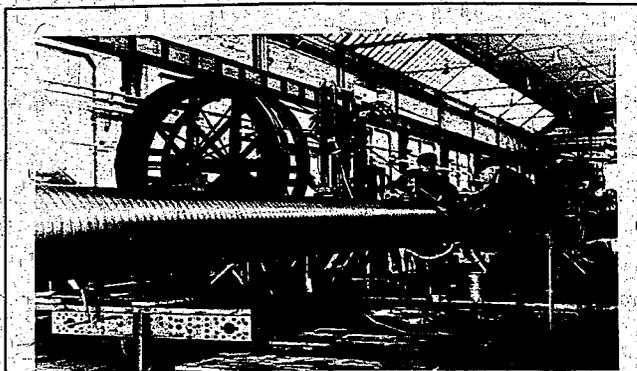


Bild 14)

./.

027

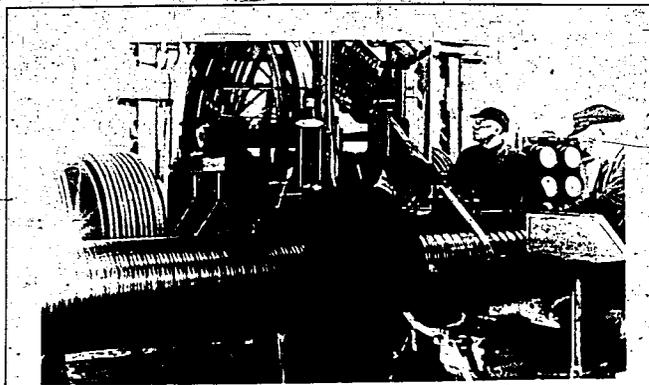


IG
Ludwigshafen a. Rh.
1939

Wickeln eines Hochdruckwaschers.

Wickel-
verfahren
Dr. Schierenbeck

Bild 15)



IG
Ludwigshafen a. Rh.
1939

Wickeln eines Hochdruckwaschers.

Wickel-
verfahren
Dr. Schierenbeck

Bild 16)

BAG Tazot
3414 3.14.17

0277



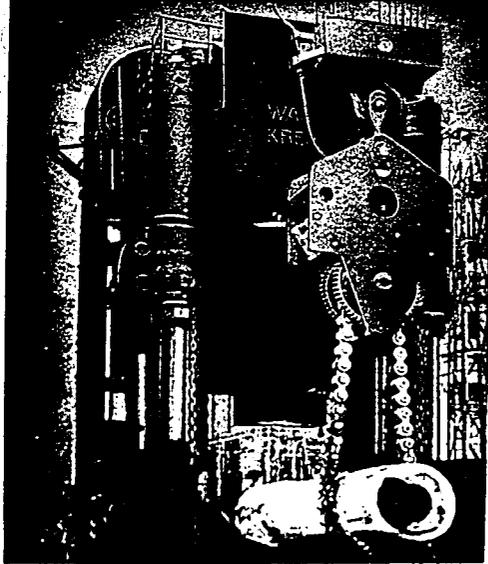
IG
Ludwigshafen a. Rh.
1939

Wickeln eines Hochdruckwaschers.

Wickel-
verfahren
Oschwabenbeck

Bild 17)

15 000 t Presse



z. Schmieden v. Vollwandkörpern

Bild 18)

./.

-32-

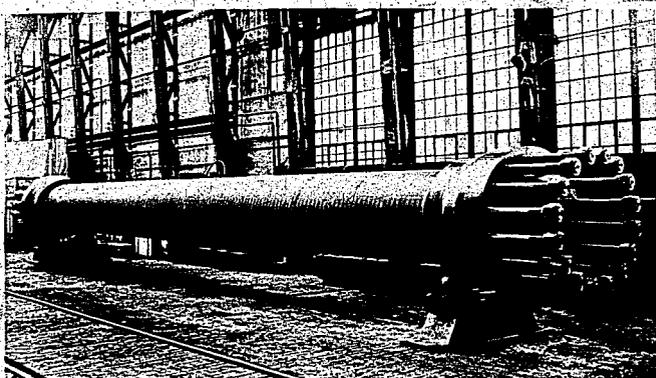


Bild 19)
Wickelbehälter 800 mm Ø
12 m lang
für die Butyl-Fabrik Oppau.

027.

5) Überblick über technische Neuerungen bei der Herstellung von Fettsäuren. Müller-Cunradi
Löwenberg

a) Müller-Cunradi.

Der Standort Oppau erschien für eine Paraffinoxydationsanlage günstig wegen der Frachtlage zu den Seifenfabriken, ausserdem aber auch im Hinblick auf die Möglichkeit der Hilfestellung durch die koloristische Abteilung Lu. und der Prüfung der Fettsäuren für die Anwendung für Speisefette im Biolaboratorium Oppau. Diese Gründe sprachen dafür, die Fettsäureanlage in Oppau zu bauen, trotzdem das Paraffin aus Mitteldeutschland herangefahren werden musste. Jetzt im Krieg wird die Anlage in Gapel gebaut unter Verwendung der für Oppau bestimmten Apparate. In Gapel liegt die Bleianlage, die voraussichtlich im Frieden noch nicht gefahren wird. Für Gapel^{x)} ist vorgesehen, eine Verarbeitung von 20 000 jato Paraffin und in Heydebreck eine Verarbeitung von 28 000 jato Paraffin, die wesentlich von Zeitz kommen. Bezüglich Heydebreck wird überlegt, ob man dort überhaupt auf Feinseife gehen will. Man bildet erst Rohseife mit Natronlauge, dann Zersetzung mit Schwefelsäure, dann Destillation der Fettsäure. Der neue Plan ist, nur Rohseife zu machen und diese unmittelbar in die Waschmittel zu geben. In der letzten Zeit kam das Oxo-Verfahren der Ruhrchemie dazu. Es ist nur noch zu entscheiden, wie dagegen die Paraffinoxydation steht. Wenn man Paraffin aus Braunkohle hat und demnach schon die richtige Kettenlänge des Moleküls vorliegt, ist es einwandfrei, bei der bisherigen Oxydationsmethode zu bleiben. Wenn aber Paraffingatsch mit zu hoher Kettenlänge vorliegt, dann ist das Oxo-Verfahren richtig. Es wird aufgekrackt und an den entstandenen Olefinen Gruppen angelagert. Diesbezügliche Versuche werden in der Oppauer Schmierölfabrik durchgeführt. Aus dem Paraffin entstehen 70 % Olefine; von den 70 % haben die Hälfte bis 2/3 die richtige Kettenlänge, das andere ist zu stark nach unten gekrackt. Wenn man viel

^{x)} Inzwischen ist eine Änderung eingetreten. Zur Zeitersparnis soll die Anlage in Oppau fertig gebaut werden, sodass Gapel nicht gebaut wird.

schonender krackt, kann man den Gasanfall von 28 % auf 20 % drücken, aber man setzt dann nur die Hälfte durch und man kann den Anteil an Molekülen mit richtiger Kettenlänge nicht erhöhen. Die Weiterverarbeitung der Fettsäure nach dem Oxo-Verfahren geht erstaunlich gut. Die Aldehyde werden mit Luft oxydiert, der Rest (Alkohole, Ester) wird wie bisher in der Paraffinoxydation behandelt.

Synthetische Herstellung von Olefin für diese Zwecke.

Bei der bisherigen Fischersynthese ging man immer auf Treibstoff. Jetzt wird die Richtung ungeändert, man geht auf Alkohole und Olefine. Man kann sogar den alten Ammoniakkontakt nehmen. Diesen kann man auch für Durchführung der Oxoreaktion brauchen. Ganz geringe Kontaktmengen genügen. Die Möglichkeiten sind so gross, dass man es bestimmt einmal in die Hand bekommt, ganz bestimmte Olefine mit bestimmten Kettenlängen und bestimmten Verzweigungen zu erhalten.

Katalytisches Kracken von Gasöl.

Das Ziel ist 1) gutes Benzin, 2) das Gasöl möglichst wenig zu verändern, 3) möglichst geringe Verluste. In Oppau sind orientierende Versuche gemacht worden, Gasöl mit SO_2 zu extrahieren und dann zu oxydieren. Dies gibt Seifenflocken; dieses Verfahren eignet sich aber nur für Paraffinöle (bad. und ostmärkische Öle).

b) Löwenberg.

Die Fraktionen des Isobutylöls ab 110° , besonders dessen höher siedende Anteile, die aus Gemischen primärer, sekundärer Alkohole, Ketone, Olefine usw. bestehen, stellen die Grundlage zur Säurefabrikation dar. Da es gelingt, die Natriumsalze vom "Neutralteil" zu befreien, werden nach dem Ansäuern des Salzes die reinen Säuren bzw. deren Gemische zugänglich.

Somit ist Isobutylöl eine Basis für das heute so wichtige Gebiet der Fettsäuren. Entsprechend der Struktur der Ausgangsalkohole

handelt es sich bei diesen Säuren um stark verzweigte Produkte, bei denen die α -Stellung mindestens eine Methylverzweigung trägt. Durch diese Verzweigung ergeben sich den Paraffinoxydations-säuren gegenüber andere Verwendungsmöglichkeiten. Bei der Oxydation der höheren Isobutylalkohole konnten Erfahrungen gesammelt werden, die auch bei der Überführung höhermolekularer, synthetischer, geradkettiger Alkohole in Fettsäuren wertvoll sein werden.

Die Oxydation wird mit Alkali nach der Gleichung:



durchgeführt, eine Methode, die schon lange bekannt ist und zu analytischen und präparativen Zwecken Verwendung findet.

Zur Oxydation der Leuna-Alkohole werden 3 Wege besprochen:

- 1.) Die Oxydation der Leuna-Alkohole mittlerer und höherer Molekulargröße bei 100 Atm. Diese Methode ist zuerst entwickelt worden.
 - 2.) Die drucklose Oxydation der Isobutylalkoholfraktion 200 - 250°.
 - 3.) Die kontinuierliche Oxydation des Propylalkohols bei 200 Atm. und 320°.
-
- 1.) Die Oxydation der Leuna-Alkohole mittlerer und höherer Molekulargröße bei 100 Atm.

Da die Alkohole zum Teil weit unterhalb der Reaktionstemperatur (ca. 300°) siedend, muss als Reaktionsgefäß ein Hochdruckautoklav gewählt werden. Damit beim Abblasen des Wasserstoffs möglichst wenig umsetzbare Alkohole entweichen, wird der Druck der Anlage auf ca. 100 Atm. gehalten.

BAG 1a, 0 t

3414. 30/4.1?

027

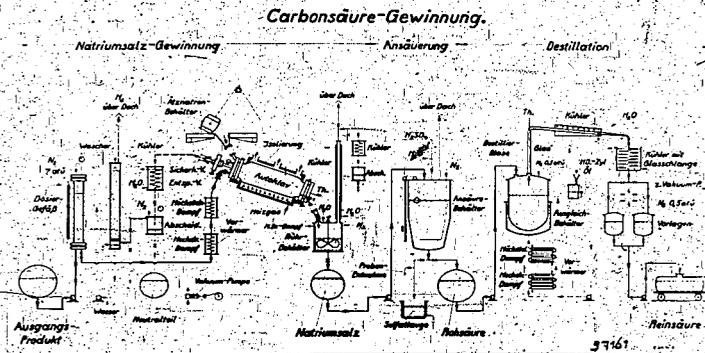


Bild 1)

Der Autoklav, der 8 to. wiegt und 750 Liter Inhalt hat, dreht sich auf 4 Rollen und wird, da er Schräglage besitzt, durch eine Stirnrolle gegen Abschub gesichert. Die Stopfbüchse liegt hinter dem Druckventil, das auch als Sicherheitsventil ausgebildet ist, also im entspannten Teil der Anlage.

Durch einen Verschluss, der als Bajonettverschluss mit Sägewinde ausgebildet ist, der rasches Öffnen und Schliessen gestattet, erfolgt die Einfüllung des Ätznatrons. Über ein Passstück wird mittels Stickstoff eine abgemessene Menge Alkohol über 2 Dampfvorwärmer auf ca. 250° aufgeheizt, eingedrückt und schliesslich im Autoklaven auf 300° gebracht. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff bläst über das Entspannungsventil ab, wobei der Druck auf ca. 100 Atm. gehalten wird. Dabei destilliert Neutralteil, in dem sich noch wenig unsetzbare Alkohole befinden, ab. Nach ca. 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Nach Entspannung des Wasserstoffs wird der Neutralteil aus dem Autoklaven abdestilliert und nach Durchgang durch einen Kühler abgezogen. Der Neutralteil kann jedoch nicht quantitativ beseitigt werden, da gegen Ende der Destillation starkes Schäumen auftritt. Man sticht deshalb mittels Zweibolzen-Verschluss das Natriumsalz ab, das die unangenehme Eigenschaft besitzt, bei hoher Temperatur zu erstarren.

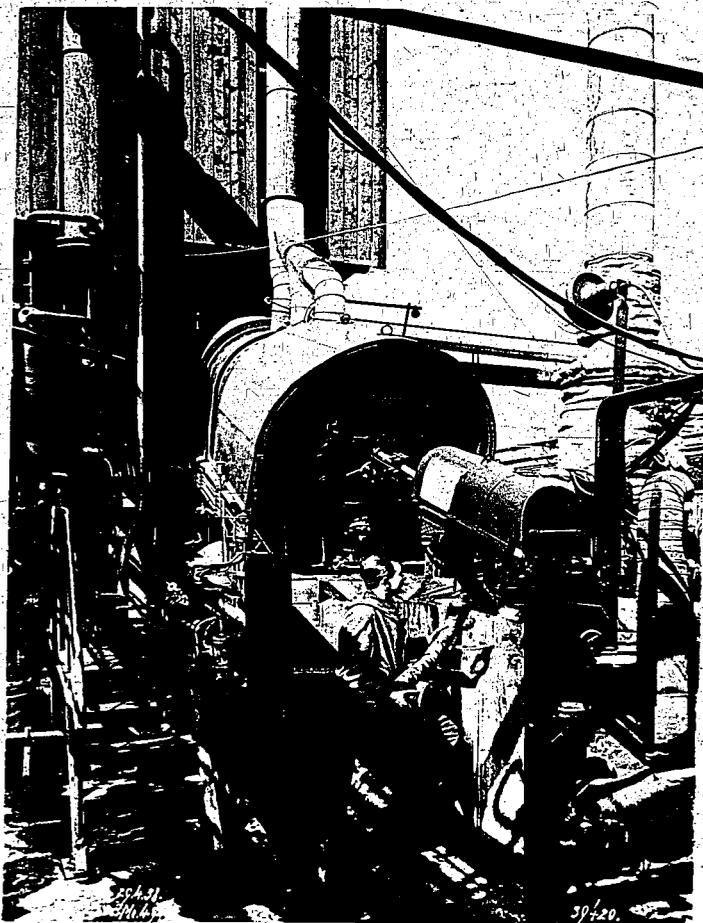


Bild. 2)

Zu diesem Zwecke wird am Fussende des Autoklaven (s. Bild 2) der "Seitenbolzen" herausgezogen und das Passtück zwischen Autoklav und Vorlage angeflanscht. Wird dann der "Zentralbolzen", der sich im Bilde unterhalb der Thermohülse befindet und der am oberen Ende gegen den Seitenbolzen zu abdichtet, bis zum Anschlag gezogen, dann wird der Weg für das Natriumsalz frei. Dieses wird nun in der Vorlage bei ca. 180° mit Hochdruckdampf ausgeblasen und dabei der Rest des Neutralteils entfernt.

Bei der Oxydation der Leuna-Alkohole, die um 200° herum sieden, findet sich stets Mesitol (1,3,5 - Trimethylphenol), das als Natriumsalz vorliegt, mit Hilfe des Dampfes hydrolytisch

./.

zerlegt und anschliessend gewonnen werden kann. Schliesslich wird mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert, ausgewaschen und die Rohsäure destilliert.

Nach diesem Verfahren sind im kleineren und grösseren Massstabe alle Isobutylölalkohole mittlerer und höherer Molekulargrösse sowie deren Gemische oxydiert worden. So enthält das Säuregemisch aus der Leuna-Alkoholfraktion 160-220° die C₈, C₉ und C₁₀-Säure und das der Alkoholfraktion 220-300° die Säuren C₁₀, C₁₁ und C₁₂ als Hauptbestandteile.

Die Anlage, die eine Kapazität von ca. 30 moto besitzt, läuft praktisch für Griesheim. Aus Naphtensäuren wurden bisher in Griesheim die Blei-, Kobalt- und Mangansalze hergestellt, die die Eigenschaft haben, öl- und benzinlöslich zu sein und als Trockner Verwendung finden.

Da die Durchschnittsmolekulargrösse dieser Naphten-Säure ca. C₁₃ beträgt, konnten nur die aus den höchsten Isobutylöl-Alkoholgemischen erhältlichen Säuren als Ersatz in Frage kommen. Versuche, deren Auswertung gemeinsam mit Griesheim durchgeführt worden sind, haben gezeigt, dass sich nur das Säuregemisch aus der Alkoholfraktion 200-250° dafür eignet. Unterhalb 200° werden die Trockner aus diesen Säuren zu wasserlöslich und geben bei der Herstellung zu Verlusten Veranlassung, zum Andern verschlechtern sich die Lösungseigenschaften in Öl und Benzin. Oberhalb von 250° kann das Isobutylöl gleichfalls für diesen Zweck nicht eingesetzt werden, da bis zu 40 % niedere Abbausäuren auftreten, die aus vorstehenden Gründen unerwünscht sind. Das für Griesheim brauchbare Säuregemisch besitzt eine durchschnittliche Molekulargrösse von C₁₀ bis C₁₁.

Durch die schlechte Naphtensäurebelieferung aus Rumänien und Amerika ist Griesheim schon vor dem Kriege gezwungen worden, mit immer höheren Carbonsäuremengen die Naphtensäure zu verschneiden. Da der Abruf die Kapazität der Anlage überstieg, ist in jüngster Zeit ein druckloses Verfahren entwickelt worden.

0280

2.) Die drucklose Oxydation der Alkoholfraktion 200-250°.

Diesem Verfahren liegen folgende Tatsachen zu Grunde. Kocht man z.B. 500 g obiger Fraktion mit steigenden Mengen Atznatron unter Rühren am Rückfluss und misst den nach eingangs erwähnter Reaktionsgleichung entwickelten Wasserstoff, so sind mindestens 3 Mol NaOH nötig, um den Maximalbetrag von ca. 85 Liter Wasserstoff zu liefern. Nach ca. 6 Stunden ist die Umsetzung zu Ende, die anfangs langsam, dann stürmisch verläuft und später sehr stark abklingt. Mit KOH, das sich gewichtsmässig schlechter stellt, kann der Reaktionsablauf anfangs stark beschleunigt werden. Nach bisherigen Versuchen waren Dehydrierkontakte von wenig Einfluss. Der Ablauf der Reaktion kann jedoch unter Einsparen einer Stunde Reaktionszeit beschleunigt werden, wenn man ca. 20 % des eingesetzten Gemisches gleich zu Beginn aus dem Rückfluss abzweigt und diesen Anteil später wieder zugibt. Zurzeit ist eine Anlage im Bau, die es gestattet, unter wesentlicher Einsparung an Bedienungspersonal ca. 2 tato Säure zu liefern.

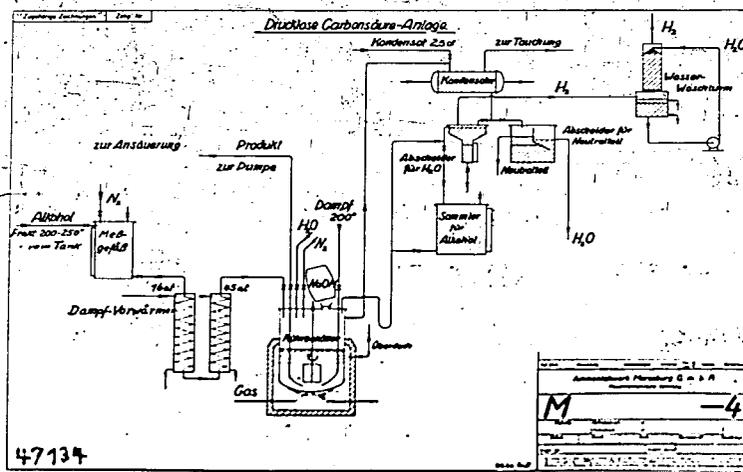


Bild 3)

028

Ein Rührbehälter von 8 000 Ltr. wird mit Ätznatron beschickt und eine abgemessene auf ca. 200° vorgeheizte Alkoholmenge mit Stickstoff in den Rührbehälter eingedrückt. Dieser wird mit Gas soweit geheizt, dass die niedrigsiedenden Anteile des Gemisches durch den Kondensator über einen Abscheider zurück im Kreislauf fahren. Im Abscheider werden sowohl auftretendes Wasser abgeschieden, als auch ca. 20 % der Einsatzmenge an Alkohol in einen Sammelbehälter abgezweigt und später wieder in den Rührbehälter zurückgegeben. Der entwickelte Wasserstoff geht schliesslich über einen Wasserwäscher. Nach Ablauf der Reaktion wird der Neutralteil soweit als möglich abdestilliert, die völlige Neutralteilentfernung und Hydrolyse des Mesitols durch Hochdruckdampf vorgenommen. In einem Abscheider trennen sich dann Öl und Wasser. Das Natriumsalz im Rührbehälter wird schliesslich mit Wasser verdünnt und der Ansäuerung wie unter Nr. 1 beschrieben zugeführt.

3.) Die kontinuierliche Oxydation des Propylalkohols bei 200 Atm. und 320°

Da es bis jetzt technisch noch nicht befriedigend gelöst ist, Propanol zu Propionaldehyd zu dehydrieren, mit dem Ziele, diesen Aldehyd zur Säure zu oxydieren, bleibt der Weg der Oxydation mittels Alkali diskutabel. Da die Propionsäure im Cellit TP (Cellulose-Tripropionat) als Lackrohstoff in grösserem Massstabe verarbeitet werden soll, ist dieses Problem dringlich.

Dass es möglich ist, die Oxydation kontinuierlich zu gestalten, beruht auf den Tatsachen, dass Propanol mit wässriger Natronlauge in kurzen Verweilzeiten oxydiert werden und dass das Austragen des Natriumsalzes als wässrige Lösung erfolgen kann. Auch die Abtrennung überschüssigen Propanols, sowie die Beseitigung niedrig siedender Neutralteile ist hier viel einfacher.

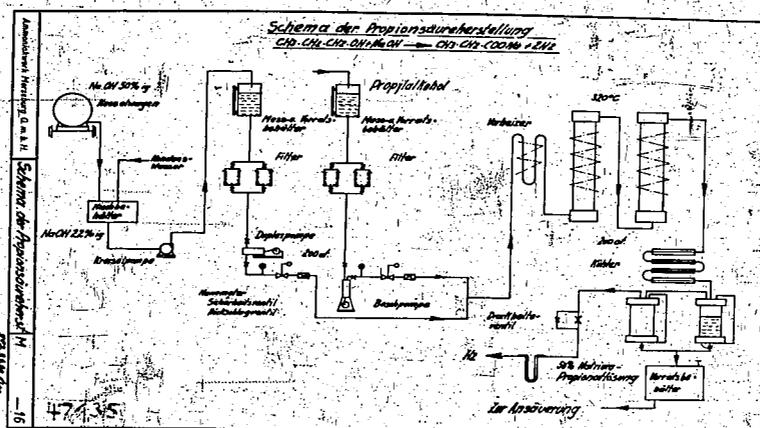


Bild 4)

Eine ca. 22 %ige Lösung von NaOH, die dosiert wird, wird nach Filtration mittels Duplexpumpe auf 200 Atm. gebracht, desgleichen wird Propanol auf diesen Druck komprimiert. Der Propylalkohol wird in ca. 30%igem Überschuss angewandt. Das Propanol-Laugegemisch gelangt über einen Vorheizer und von unten durch zwei hintereinander geschaltete Öfen, in denen 320° eingehalten werden. Hintergeschaltet sind ein Kühler, daran anschliessend 2 Abscheidegefässe, aus denen oben Wasserstoff entweicht. Von dort aus gelangt eine 50 %ige Propionatlösung in den Vorratsbehälter. Nach kontinuierlichem Abtreiben des überschüssigen Propanols als azeotropes Propanol-Wassergemisch kann dieses wieder in den Kreislauf eingeschaltet werden. Nach Ansäuern des Natriumsalzes erfolgt die Isolierung der Propionsäure nach einem Extraktionsverfahren, das in Gersthofen zur Gewinnung von Essigsäuren schon in Betrieb ist. Die hiesige Anlage ist imstande ca. 5 moto zu liefern. Die Vorarbeiten zum Bau einer 50 moto-Anlage sind im Gange.

Es sind berechnete Hoffnungen vorhanden, dass die Leunasäuren in weiteren Spezialgebieten Eingang finden werden. In den Händen der Herren Dr. Fischer und Dr. Wiedemann liegt die technische Ausgestaltung der Verfahren.

6.) Hochkonzentrierte Salpetersäure

Rumscheidt, Beck.

a) Rumscheidt.

Hochkonzentrierte Salpetersäure, in Abkürzung ^{Hokosäure} genannt, enthält mindestens 98 Gew.% HNO_3 . Sie ist eine gegenüber anorganischen und organischen Substanzen ausserordentlich reaktionsfähige Verbindung. Mit ihrer Hilfe lassen sich leicht auch solche organische Verbindungen in Nitrokörper oder Salpetersäureester überführen, die niedriger prozentiger Salpetersäure grossen Widerstand entgegensetzen. So lassen sich z.B. die für die Sprengstofftechnik wichtigen Verbindungen, wie Toluol, Glycerin, Cellulose und Pentaerythrit, in die entsprechenden Nitroverbindungen bzw. Salpetersäureester mit der höchst erreichbaren Anzahl von Nitrogruppen überführen.

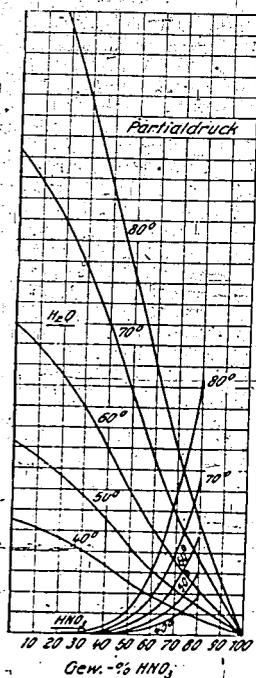
Die Herstellung von Hokosäure erfolgte nahezu ein Jahrhundert lang ausschliesslich durch Umsatz von Schwefelsäure mit festen Alkalinitraten. Auf diese Weise wurde z.B. auch noch die grösste Menge der im Weltkrieg benötigten Hokosäure erzeugt.

Im Laufe der Entwicklung und Vervollkommnung der Salpetersäure-Fabrikation durch Oxydation von synthetischem Ammoniak ist man mehr und mehr von diesem Verfahren abgekommen. Heute erfolgt die Gewinnung von Hokosäure ausschliesslich nach zwei Verfahren, die sich durch folgende Tatsachen charakterisieren lassen:

1.) Bei dem älteren wird aus dünner technischer Salpetersäure Wasser entfernt.

2.) Beim neueren Verfahren wird Wasser in Gegenwart von Sauerstoff an flüssiges N_2O_4 angelagert.

Bei der Oxydation von NH_3 -Gas durch Luftsauerstoff mit Hilfe von Platinkatalysatoren entsteht bekanntlich Salpetersäure von 40 bis 55 Gew. % HNO_3 . Eine nennenswerte Steigerung der Konzentration des Gesamtsäureanfalls über diesen Wert hinaus erscheint zurzeit mit wirtschaftlichen Mitteln nicht möglich. Der nahe-
liegende Gedanke, HNO_3 und H_2O durch fraktionierte Destillation von einander zu trennen, lässt sich leider nicht durchführen. Innerhalb gewisser Konzentrationsbereiche zeigen zwar die Dampfdruckwerte von HNO_3 und H_2O genügend grosse Differenzen, sodass eine leichte Trennung beider Bestandteile möglich wäre:

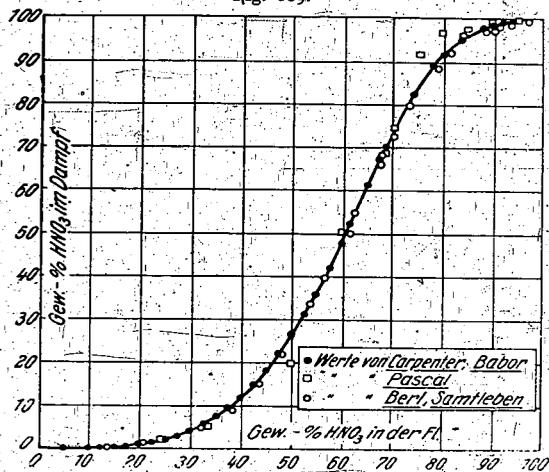


47185

Bild 1)

Man sieht aber in Bild 2), dass bei 68 Gew. % HNO_3 die Zusammensetzungen von siedender Flüssigkeit und daraus entwickeltem Dampf die gleichen sind:

Fig. 109.



Zus. von Fl. und Dampf beim Stp. von HNO₃-Lsg.

47184

Bild 2)

Dieser Punkt im Siedediagramm, der zugleich die höchste Temperatur siedender HNO₃-H₂O-Gemische darstellt - 121°C - wird bei der Destillation sowohl von der verdünnten wie von der konzentrierten Seite her erreicht. Durch frakt. Destillation lässt sich also im günstigsten Falle nur eine 68%ige Salpetersäure gewinnen.

Soll die Konzentration an HNO₃ weiter gesteigert werden, so sind wasserentziehende Mittel anzuwenden. Diese Tatsache ist seit langem bekannt. Die grosstechnische Anwendbarkeit aber ist erst nach dem Weltkrieg gelungen und war im wesentlichen eine Materialfrage. Zu ihrer Lösung haben vor allem die Arbeiten von Pauling beigetragen. Innerhalb der I.G. haben die Werke Höchst,

0281

Oppau und Wolfen an der Durchbildung und Vervollkommnung des Verfahrens mit grossem Erfolg gearbeitet.

Der Aufbau einer derartigen Salpetersäurekonzentrationsanlage geht aus folgendem Schaubild hervor:

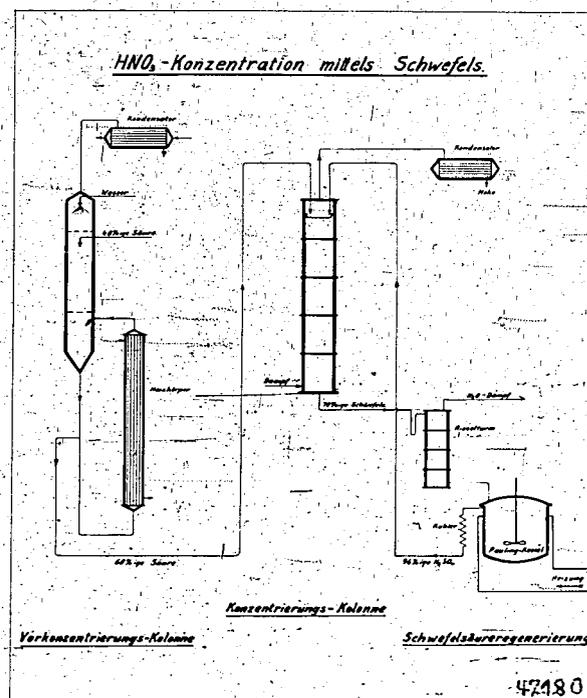


Bild 3)

Die eigentliche Konzentrationsanlage besteht aus der Salpetersäure-Destillationskolonne und der Schwefelsäure-Regeneration. Die zu entwässernde Säure fliesst entweder mit 96%iger H₂SO₄ gemischt oder unterhalb des Eintritts für H₂SO₄, evtl. nach erfolgter Vorwärmung, auf den Oberteil der Kolonne, aus deren Kopf H₂SO₄-Säure mit einem HNO₃-Gehalt von 98,5 bis 99 Gew.-% abdestilliert. Die notwendige Wärmeenergie wird am unteren Ende der Kolonne als direkter Dampf eingeführt. Am Fuss der Kolonne läuft

./.

verdünnte Schwefelsäure mit 67 bis 69 Gew.-% H_2SO_4 ab. Eine höhere Konzentration ist unzulässig, da sonst unzersetzte Nitroschwefelsäure ablaufen würde, was zu Stickstoffverlusten führt.

Die Regenerierung der verdünnten Schwefelsäure kann nach zwei verschiedenen Verfahren vorgenommen werden:

- 1.) nach Pauling durch indirekte Heizung eines Destillierkessels aus welchem H_2O verdampft, oder
- 2.) nach Kessler durch direkte Wärmezufuhr mittels heisser Verbrennungsgase, die in einer Basaltwanne und einem Basaltrieselturm über die zu entwässernde Säure hinwegstreichen.

Das moderne Pauling-Verfahren liefert eine stärker konzentrierte Säure, hat den Vorteil grösserer Betriebssicherheit und ist, da kaum Nebenapparate benötigt werden, in der Durchführung einfacher. Es hat aber den Nachteil des grösseren Wärmebedarfs, da grosse Mengen Abgase aus der Destillieranlage mit hoher Temperatur abziehen. Je kg zu verdampfendes Wasser sind 1 700 - 1 800 WE aufzuwenden.

Der hohe Wärmeaufwand für die Schwefelsäurekonzentration, der zudem als teure Gasenergie aufzubringen ist, zwingt dazu, die mit der dünnen Salpetersäure eingeführte Wassermenge so gering wie möglich zu halten. Dies lässt sich durch eine Vorkonzentrierung dünner Betriebssalpetersäure innerhalb gewisser Grenzen mittels fraktionierter Destillation leicht erreichen.

Vorschläge in dieser Richtung sind schon vor einigen 20 Jahren von Galle gemacht worden. Ihre Verwirklichung und die Entwicklung betriebssicherer Apparaturen wurden aber erst in letzter Zeit, und zwar besonders durch die Arbeiten in Wolfen erreicht.

Wie Bild 3) zeigt, besteht die Salpetersäure-Vakuum-Vorkonzentrationsanlage im wesentlichen aus einer Fraktionierkolonne mit

./.

seitlicher Heizkammer. Im oberen Drittel wird die zu konzentrierende, etwa 40%ige Salpetersäure aufgegeben. Am Fuss der Kolonne wird die vorkonzentrierte, etwa 60 %ige Salpetersäure abgezogen. Zum Zwecke der Dephlegmation wird Kondenswasser in den Kopf der Kolonne eingeführt. Als Destillat fällt eine 1 - 2%ige Salpetersäure an. Die Schwierigkeiten der Apparatur liegen beim Heizkörper, für den nur hoch-chromhaltige Stähle verwendet werden können.

Die Verdampfungskosten in einer solchen Anlage betragen unter Zugrundelegung der üblichen Preise für Generatorgas und Dampf nur $1/3$ derjenigen einer H_2SO_4 -Konzentrierungsanlage nach Pauling.

Während bei Verwendung von 40%iger Salpetersäure etwa 4 Gew.T. 96%ige H_2SO_4 auf 1 Gew.T. Hikosäure erforderlich sind, braucht man bei Verarbeitung von 60%iger Säure nur etwa 2 Teile H_2SO_4 . Apparatur- und Wärmebedarf der H_2SO_4 -Konzentrierungsanlage sind also bei Vorschaltung einer Vakuumvorkonzentrierung nur halb so gross wie bei direkter Verarbeitung von 40 %iger Säure.

Geschieht die Herstellung von dünner Salpetersäure in Druckverbrennungsanlagen, so kann nach dem in Leuna ausgeübten Verfahren die Vorkonzentrierung auf 60 - 62 Gew.% ohne fraktionierte Destillation erfolgen. Man lässt hierbei im unteren Teil eines Säureabsorptionsturmes unter Anwendung von Wasser- oder Tiefkühlung Salpetersäure bis zur gewünschten Konzentration umlaufen. Das Schema einer solchen Salpetersäure-Vorkonzentrierungsapparatur geht aus Bild 4) hervor.

BAG T: oot
S 4.4 3/14.1?

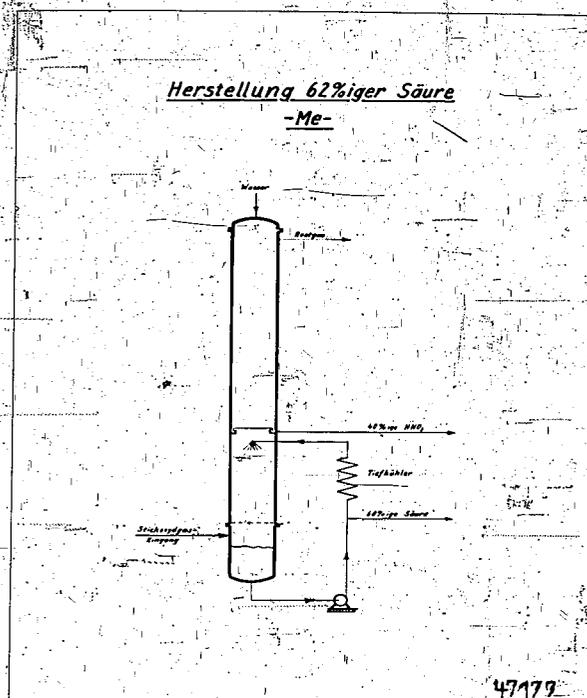


Bild 4)

Diese sehr einfache Herstellungsweise ist uns besonders für die Erzeugung von 62%iger Salpetersäure für die Adipinsäurefabrikation zugute gekommen.

Statt der dünnen Salpetersäure Wasser zu entziehen, um zu Hoko-säure zu kommen, kann man auch das entgegengesetzte Verfahren anwenden, nämlich Wasser in Gegenwart von Sauerstoff an N_2O_4 anlagern. N_2O_4 kann durch geeignete Massnahmen aus NH_3 -Oxydationsgasen gewonnen werden. Dieser Weg wurde in Leuna - unabhängig von den an anderen Stellen durchgeführten Arbeiten - unter Anpassung an die hiesigen besonderen Verhältnisse seit etwa 1934 studiert und hat im Jahre 1937/38 zur Erstellung und Inbetriebnahme einer Hokoanlage mit 600 moto Leistung geführt, deren Ausbau und Erweiterung auf 1200 bzw. 2500 moto zurzeit im Gange sind.

./.

Die Apparatur zur Herstellung von Hoko aus N_2O_4 wird durch das folgende Schema dargestellt:

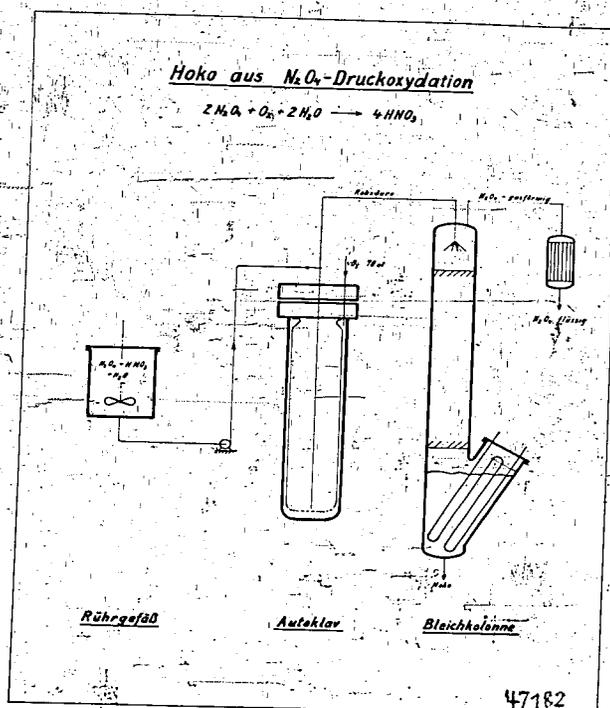


Bild 5)

Das aus einem Vorratsgefäß entnommene verflüssigte und gekühlte N_2O_4 wird mit dünner HNO_3 gemischt und in den Einsatz eines Hochdruckautoklaven eingeschleust. Der Autoklav besitzt ein Futter aus V_2A , während der Einsatz aus Aluminium besteht. Nach erfolgter Füllung tritt durch den mit Lochplatten versehenen Boden des Einsatzes O_2 in feiner Verteilung in das Gemisch ein, und alsbald beginnt unter Temperaturerhöhung die HNO_3 -Bildung. Man lässt den Reaktionsdruck durch stetige O_2 -Zufuhr auf etwa 70 atm. steigen, die Reaktionstemperatur hat dann etwa $70 - 75^\circ$ erreicht. In unseren Autoklaven, von denen jeder mit

./.

etwa 400 l Gemisch beschickt wird, ist dieser Vorgang in etwa 6 Min. beendet. Die aus 50% HNO_3 und 50% N_2O_4 als homogene Mischung bestehende Rohsäure wird nun einer Destillationskolonne - auch Bleichkolonne genannt- zugeleitet. Hier wird bei der Temperatur der siedenden Hoko - etwa 86° - N_2O_4 unter Rektifizieren abdestilliert. Nach erfolgter Kondensation in einem Aluminiumkühler kehrt es in den Prozess zurück. Am Fuss der Destillationskolonne tritt 99%ige Hoko mit 0,1% N_2O_4 -Gehalt aus und gelangt nach Kühlung auf Raumtemperatur in einen Al-Lagerbehälter.

Der Entwicklung dieses in grossen Zügen beschriebenen Verfahrens standen nicht unerhebliche Schwierigkeiten auf apparativem Gebiet und hinsichtlich des Materials entgegen. Die Oxydation von N_2O_4 verläuft nur dann genügend rasch, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- 1.) hoher O_2 -Partialdruck
- 2.) gute O_2 -Verteilung
- 3.) genügender N_2O_4 -Überschuss über die theor. nötige Menge und
- 4.) erhöhte Temperatur.

Die Einhaltung dieser Bedingungen wird erschwert durch:

- 1.) starke Korrosionswirkung der Hoko bzw. der im Verlauf der Oxydation auftretenden Salpetersäuren steigender Konzentrationen,
- 2.) sehr geringe Auswahl hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Baustoffe,
- 3.) starke toxische Wirkung der zu handhabenden flüssigen bzw. gasförmigen Nitrose und
- 4.) Schwierigkeit in der Handhabung von Hochdruck O_2 .

Nach Durchführung der Laboratoriums- und halbtechnischen Versuchsarbeiten war noch längere Zeit intensiver Gemeinschaftsarbeit zwischen Chemiker und Ingenieur erforderlich, um die vom

BAG Target ./.
3414 30/4.17

chemischen Standpunkt zu erhebenden Anforderungen mit den apparativen und material-technischen Möglichkeiten in Übereinstimmung zu bringen.

Heute lassen sich auf Grund der inzwischen gesammelten jahrelangen Erfahrungen Hochdruckanlagen zur Erzeugung von Hikosäure aus N_2O_4 und O_2 durchaus betriebsfest aufbauen und handhaben. Die Überwachung ist allerdings umständlicher und bedarf grösserer Sorgfalt als die eingangs beschriebenen Apparaturen des Schwefelsäure-Konzentrierungsverfahrens.

Die Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet ist allerdings noch nicht zum Abschluss gekommen. Wir haben uns vielmehr als Ziel gesetzt, vom diskontinuierlichen, also in Chargen arbeitenden Verfahren, loszukommen und zur kontinuierlichen Arbeitsweise überzugehen. Diese verspricht nicht nur eine Einsparung an Apparatur, sondern wird auch eine nicht unerhebliche Senkung des Sauerstoffverbrauchs mit sich bringen. Die Lösung der gestellten Aufgabe hängt in erster Linie von der Entwicklung geeigneter Hochdruck-Presspumpen für die Förderung vom N_2O_4 - HNO_3 - H_2O -Gemisch ab. In Leuna sind 2 Typen von Presspumpen in der Entwicklung, nämlich eine Kolben- und eine Zentrifugalpumpe. Erfahrungen mit diesen Apparaten liegen noch nicht in genügendem Umfange vor.

Für die Erzeugung von N_2O_4 flüssig aus den Reaktionsgasen der NH_3 -Verbrennung können verschiedene Wege je nach Arbeitsweise der Ammoniak-Oxydationsanlage beschritten werden.

Die bei der NH_3 -Oxydation und Weiterverarbeitung der Reaktionsgase sich abspielenden Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

- 1) $4 NH_3 + 5 O_2$ (Luft) $\rightarrow 4 NO + 6 H_2O + 217$ Cal
- 2) $2 NO + O_2 \rightleftharpoons 2 NO_2 + 26$ Cal
- 2a) $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + 13$ Cal
- 3) $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 + 14$ Cal
- 4) $3 HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2 NO + H_2O - 18,0$ Cal
- 5) $2 HNO_3 + NO \rightarrow 3 NO_2 + H_2O - 32$ Cal.

Es kommt bei der N_2O_4 -Gewinnung darauf an, vor beginnendem Ablauf von Gleichung 3) das Reaktionswasser zu entfernen. Dies geschieht durch Abschrecken des heissen Gasgemisches. Bei drucklosen NH_3 -Verbrennungsanlagen gelingt es, das Reaktionswasser mit nur 0,5 % HNO_3 auszuschleiden. In Druckverbrennungsanlagen, wo die Reaktionen 2) und 3) um ein Vielfaches schneller verlaufen als bei drucklosen Verfahren, erhält man das Reaktionswasser in Form einer mindestens 20%igen Salpetersäure.

Die Abtrennung von N_2O_4 aus dem entwässerten Gasgemisch erfolgt bei drucklosen Verfahren durch Waschen mit tiefgekühlter Hoko bei etwa -10° . Durch Erhitzen auf 85° wird die so erhaltene Lösung, die bis zu 40 % N_2O_4 enthält, wieder regeneriert, und der N_2O_4 -Dampf durch Kühlung kondensiert. Vor der Hokowäsche muss allerdings ein noch restlicher Anteil von NO im Gasgemisch in NO_2 übergeführt werden. NO würde nämlich mit Hoko gemäss Gleichung 5) unter Wasserbildung reagieren und die Waschsäure verdünnen. Es müssten also verhältnismässig grosse Mengen Waschsäure laufend durch den Hochdruckautoklav mit geschleppt werden, die diesen kostspieligen Teil der Apparatur ungebührlich belasten. Um dies zu vermeiden, wandelt man die Restmengen von NO in einem besonderen Waschturm durch Umsatz mit Hoko gemäss Gleichung 5) in NO_2 um. Das Reaktionsgas (Nachoxydator) enthält dann den reaktionsfähigen Stickstoff ausschliesslich als NO_2 , das als N_2O_4 gewonnen wird. Die Reaktionssäure wird in verdünnter Form als Träger des anzulagernden Wassers dem Druckautoklaven zugeführt. Die Grundlagen dieses Verfahrens wurden von Wendlandt, Piesteritz, ausgearbeitet. Bild 6) zeigt das Charakteristische einer solchen N_2O_4 -Gewinnungsanlage.

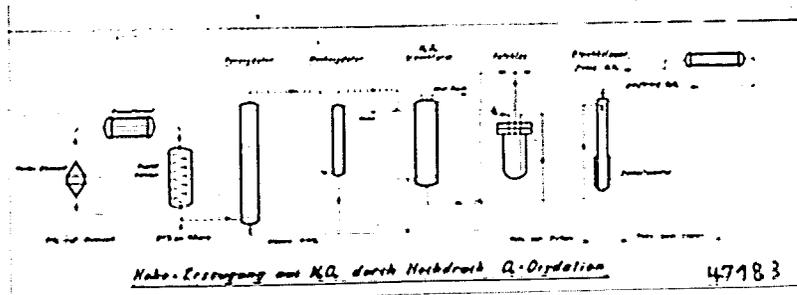


Bild 6)

Die betrieblichen Gegebenheiten der hiesigen unter Druck arbeitenden Salpetersäureanlage hat zur Entwicklung eines anderen N_2O_4 -Gewinnungsverfahrens geführt. Zur Bindung der im Reaktionsgas hinter den mit Wasser berieselten Absorptionstürmen noch verbliebenen NO_2 - NO Mengen wird in Leuna Ätzkalk gebraucht. Es entsteht dabei Calciumnitritlösung. Aus dieser wird durch Zusatz von Salpetersäure gemäss Gleichung 4) -s.S.51 - NO entbunden. Mit heisser HNO_3 in Berührung gebracht, entsteht darans gemäss Gleichung 5) -s.S.51- NO_2 . Unter Druck verläuft dieser Prozess bei Verwendung von 52%iger HNO_3 nur mit etwa 12 % Ausbeute, im drucklosen Zustande lassen sich NO_2 -Ausbeuten von 80% und mehr erhalten. Das restliche NO wird mit reinem O_2 (oder Luftsauerstoff) in NO_2 übergeführt. Im Gegensatz zu dem vorhin beschriebenen Prozess ist zur Abscheidung dieser Verbindung als N_2O_4 kein Waschprozess erforderlich. N_2O_4 kann vielmehr infolge seines hohen Partialdrucks durch Kondensation bei -10° direkt gewonnen werden. Auch schadet hier ein geringer Gehalt an NO , das als N_2O_3 in Lösung geht, nicht, wenn man von einem gewissen Mehraufwand an Drucksauerstoff im Autoklaven absieht. Die hiesige Arbeitsweise wird durch Bild 7) verdeutlicht:

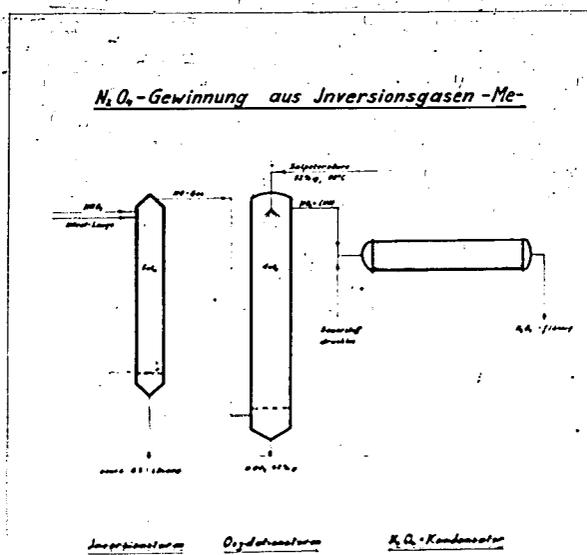


Bild 7)

./.

029

Die Leistungsfähigkeit unserer Hoko-fabrik ist - wie sich aus Vorstehendem ergibt - an den Anfall von Calciumnitritlauge, d.h. an die Produktionshöhe unserer Salpetersäurefabrik, gebunden. Zurzeit liegt unsere Leistungsgrenze bei etwa 650 moto Hoko. In einem Monat wird nach Umstellung auf drucklose NO-Oxydation gemäss Gleichung 5 - s.S. 51 - eine Kapazität von 1 200 moto erreicht sein. Eine weitere Steigerung könnte nur noch durch zusätzliche Erzeugung von Calciumnitritlauge herbeigeführt werden. Auf dem Wege zu der vom Wehrwirtschaftsamt geforderten Ausweitung der Leunaerzeugung auf 3, 800-moto Hoko soll von dieser Möglichkeit als Provisorium auch Gebrauch gemacht werden. Als endgültige Lösung werden wir jedoch das nicht über Calciumnitritlauge gewinnbare N_2O_4 aus den Reaktionsgasen unserer Druckverbrennung direkt erzeugen. Dies sei an Bild 8 erläutert. Es handelt sich dabei um eine Mitte nächsten Jahres in Betrieb zu nehmende Anlage, die in erster Linie auf die Herstellung normaler Salpetersäure für Dünge- oder technische Zwecke abgestellt ist, durch Zusatz gewisser Apparateteile aber auch Hoko-säure liefern kann.

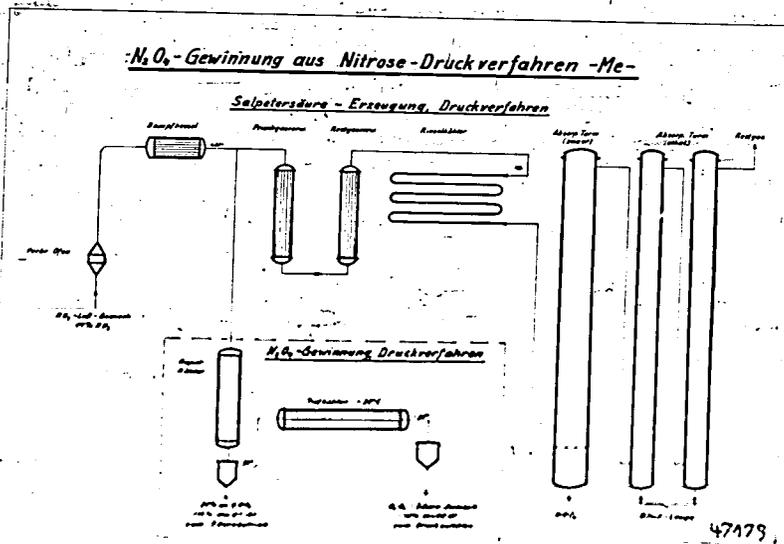


Bild 8)

./.

Der obere Teil des Schemas stellt eine Ammoniak-Druckoxydations- und Salpetersäure-Absorptionsanlage normaler Ausführung dar, in der eine etwa 48 Gew.-%ige Salpetersäure gewonnen wird. Durch Zuschaltung der durch gestrichelte Einrahmung umschlossenen Apparateteile lassen sich 40-50 % der erzeugten Nitrose in Form von N_2O_4 - Säuregemisch gewinnen, das auf Hokoensäure verarbeitet wird.

Im Vorstehenden sind die zurzeit in der Technik gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure in grossen Zügen beschrieben worden. Da infolge der relativ hohen Strompreise Druckoxydationsanlagen in Deutschland kaum in Frage kommen und auch die in Piesteritz betriebene Ammoniakoxydation mit reinem Sauerstoff einen Sonderfall darstellt, wird normalerweise das auf Seite 47/50 beschriebene Verfahren der N_2O_4 -Gewinnung und Weiterverarbeitung auf Hokoensäure angewandt. Eine schematische Gegenüberstellung der beiden zurzeit gebräuchlichen Hoko-Gewinnungsverfahren, nämlich durch Schwefelsäurekonzentrierung aus dünner Salpetersäure und N_2O_4 flüssig durch Sauerstoffdruckoxydation, gibt das folgende Bild 9).

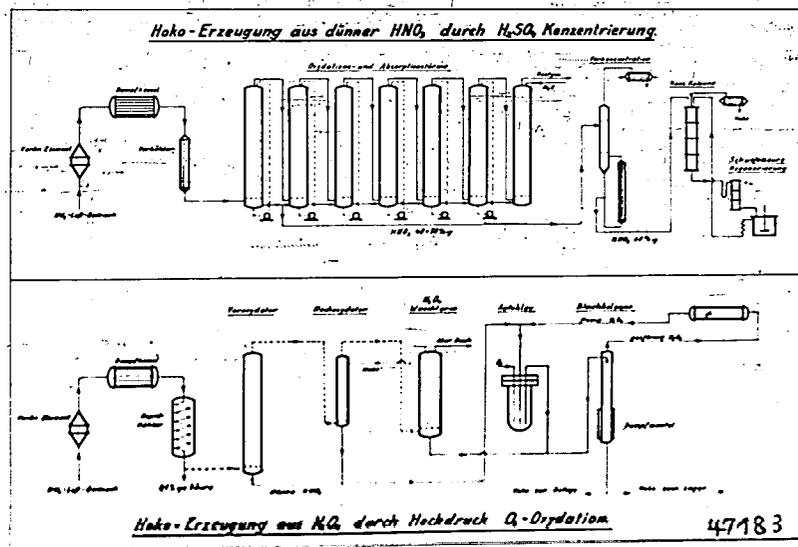


Bild 9)

Ein ungefährer Vergleich der kostenbestimmenden Faktoren der beiden Verfahren wird durch Bild 10) gegeben. Dabei ist angenommen, dass es sich um selbständige Anlagen handelt, d.h. solche, in denen ausschliesslich H₂SO₄ erzeugt wird. Die Unterlagen zu dieser Zusammenstellung wurden durch Umrechnung von Werten aus Angebotsunterlagen bzw. Betriebsanlagen ermittelt.

Kostenbestimmende Faktoren für die
Hoko-Erzeugung.

Verfahren	über H ₂ SO ₄ -Konzentrierung		über N ₂ O ₄ -Druckoxydation
	ohne Vorkonzentrierung	mit Vorkonzentrierung	
Anlagekosten Mio.Mk. ohne Gebäude und Fundamente	4.95	4.40	4.70
Energien Je Tag			
Strom kWh	21700	19700	38500
Dampf (Gutschrift) t	35		
Kohle 7500 WE t	50	33	
ohne Wasserwirtschaft kWh eff.	75000	57500	34500
Löhne Je Tag			
Arbeiter Stunden	315	290	240
Meister Anzahl /Schicht	2	2	1

47174

Bild 10)

Aus diesem Schaubild ist zu entnehmen, dass die Anlagekosten im grossen und ganzen beim H₂SO₄-Konzentrierungsverfahren etwa so gross sind wie bei der N₂O₄-Hochdruckoxydation. Hinsichtlich Energieverbrauch liegt H₂SO₄-Konzentrierung ohne Vorkonzentration am höchsten, mit Vorkonzentrierung ergibt sich eine beträchtliche Senkung der Verbrauchszahl und die N₂O₄-Druckoxydation schneidet am besten ab. Auch bezüglich Lohnaufwand ergeben sich für das N₂O₄-Druckoxydationsverfahren die niedrigsten Werte. Aus diesen zusammengefassten Zahlen darf allerdings nicht geschlossen werden, dass der N₂O₄-Druckoxydation in jedem Falle der Vorzug zu geben ist. Verschiedene Beispiele aus jüngster Zeit zeigen, dass man sich unter gegebenen Verhältnissen sehr wohl für die Errichtung von Hokoanlagen nach dem H₂SO₄-Konzentrierungsverfahren entscheiden kann.

./.

b) Hoko-Salpetersäure-Anlage E m b s e n CH. Beck.

Die Salpetersäure-Anlage Embsen liegt etwa 10 km von Lüneburg entfernt in unmittelbarer Nähe der Bahnstation Melbeck-Embsen an der die Lüneburger Heide durchquerenden Bahnlinie Lüneburg-Soltau.

Das dort ausgeführte Verfahren zur Gewinnung von hochkonzentrierter Salpetersäure wurde von Dr. Rumscheidt im Schema gezeigt.

Die Anlage in Embsen wurde von der Bamag 1937 bis 1939 erbaut für die folgende Leistung:

Einsatz: 50 tato N als NH_3 = 61 tato NH_3

Produktion: 45,5 tato N als HNO_3 = 204 tato HNO_3 .

Garantiert wurde von der Bamag eine Jahresproduktion von 60 000 t hochkonzentrierter Salpetersäure 98 %ig bei einer Ausbeute von 91 % bezogen auf den als Ammoniak eingearbeiteten Stickstoff. Diese Jahresproduktion kann theoretisch erreicht werden in ca. 288 Betriebstagen bei vollem Betrieb. Die Anlage enthält also etwa 25 % Reserve. Diese Reserve ist in der genannten Höhe eingebaut, besonders mit Rücksicht auf die Linde-Fränk-Luftzerlegungsanlage. Es sind 2 Apparate vorhanden, jeder für die halbe Leistung. Bei diesen Apparaten ist vorsichtshalber mit nur 10 Monaten Betriebszeit pro Jahr gerechnet. Wenn diese Annahme zutreffend wäre, so müsste die Anlage in ca. 300 Tagen die garantierte Jahresproduktion erreichen. Ob die garantierte Produktion mit der vorhandenen Apparatur erreicht werden wird, kann man heute noch nicht übersehen, da die Anlage bisher im Dauerbetrieb nicht mehr als mit halber Belastung gefahren wurde.

Die Kosten der Anlage betragen ca. 12 Millionen Reichsmark. Amortisation und Verzinsung zu 13 % gerechnet, ergibt eine Belastung von 11.9 Pfennig je kg Stickstoff in der garantierten Jahresproduktion.

/.

Die I.G. wurde zur Beratung beim Bau der Anlage im Frühjahr 1938 herangezogen, da wir später die Betriebsführung derselben übernehmen sollten. Die Ausrüstung des Werkes mit Regel- und Kontrollapparaten wurde der I.G. übertragen und von der Betriebskontrolle Oppau ausgeführt.

Auf Grund der vereinbarten Garantieklausel wurde vor der Abnahme des Werkes durch die Wifo in Gegenwart von Beauftragten der I.G. ein Probetrieb durchgeführt. Es wurden je eine Probefahrt von 3 x 24 Std.^x mit dem Gesamtbetrieb durchgeführt (Ende April und Mai 1939).

Dieser letztere Probe-Betrieb ergab eine Tagesproduktion von 204,5 t HNO_3 bei einer Stickstoff-Ausbeute von 97,7 %. Die Konzentration der Säure war 98,2 % HNO_3 mit einem Gehalt von 0,16 % N_2O_4 . Der Stromverbrauch betrug 1,6 kW Std. je kg Stickstoff in der erzeugten Salpetersäure und entsprach somit den Erwartungen. Derselbe war bei dem Probetrieb mit halber Leistung nur unwesentlich höher (1,625 kW Std. je kg Stickstoff), sodass man ein wirtschaftliches Arbeiten der Anlage auch bei halber Leistung erwarten konnte. Die Stromkosten sind ausser den Löhnen der Hauptkostenfaktor dieses Betriebes.

Oppau hat den Betrieb der Hoko-Anlage in Embsen am 1. Juni 1939 auf Grund eines Vertrages mit der Wifo übernommen. Wir verfügten in Oppau über Erfahrungen auf diesem Gebiet, da wir uns in den Jahren 1927 bis 1929 eingehend damit beschäftigt hatten und längere Zeit täglich bis zu 1 Tonne Salpetersäure nach diesem Verfahren in einer technischen Versuchs-Apparatur erzeugt hatten.

Die Belastung der Anlage seit unserer Übernahme des Betriebes entsprach zeitweise nicht der von uns mit der Wifo vereinbarten Höhe. Das hatte seinen Grund darin, dass sich bald technische Mängel ergaben, die eine Höherbelastung der Anlage nicht zuließen. Diese Tatsache wirkte sich natürlich in entsprechend hohen Lohnkosten und hohem Energieverbrauch pro Kilo Stickstoff

x mit jeder Betriebshälfte und dann eine Probefahrt von 2 x 24 Std.

./.

aus. Die Reparaturkosten trafen uns nicht so sehr, da sie zu einem erheblichen Teil von der Erbauerfirma, der Bamag, zu tragen waren.

In der Amortisationsquote wirkte sich die schwache Belastung für uns gar nicht aus, da es Herrn Dr. Goldberg und Herrn Dr. Adolf Müller gelungen war, in dem Vertrag mit der Wifo einen festen Satz festzulegen, den wir pro Kilo erzeugten Stickstoffs in Salpetersäure an die Wifo zu zahlen haben, sodass wir also die Amortisation und Verzinsung der Anlage nur im Verhältnis der tatsächlichen Produktionshöhe zu tragen haben.

Neben einer Anzahl weniger bedeutungsvoller Störungen zeigte sich vor allem sehr bald ein starker Angriff der Hochdruck-Autoklaven-Deckel, der das Entleeren der Autoklaven unmöglich machte. Wir hatten die Schwierigkeit vorausgesehen. Da aber die Auswechslung der vorhandenen Deckel gegen neue den Anfahrtermin der Anlage um Monate verzögert hätte, wurde die zu erwartende Störung in Kauf genommen und beschlossen, die schadhafte Deckel während des Betriebs durch neue Stücke nach einer Konstruktion unseres Herrn Dipl. Ing. Baader zu ersetzen. Diese Auswechslung ist jetzt beendet, sodass das Werk Embsen, wenn nötig die Vollproduktion in nächster Zeit aufnehmen kann.

Der Stromverbrauch hat sich mit steigender Produktion und mit der Behebung der technischen Schwierigkeiten allmählich dem von uns erwarteten von ca. 1,6 kW Std. pro kg N sehr genähert.

Der Lohnanteil an den Produktionskosten ist entsprechend der niedrigen Belastung noch verhältnismässig hoch. Die Stickstoff-Ausbeute liegt mit 92 % im Mittel unter derjenigen des Probebetriebs (97 %). Das ist ein Beweis dafür, dass derartige Zahlen während einer sehr kurzfristigen Betriebsperiode nur sehr unvollkommen festgestellt werden können.

./.

Alles in allem kann man sagen, dass das recht gewagte Experiment der-Erstellung einer grossen Hoko-Salpetersäure-Anlage für Kriegszwecke durch eine Firma, die über eigentliche Betriebs-Erfahrungen nicht verfügt, durch die Einschaltung der Salpetersäure-Fachleute der I.G. zu einem Erfolg geführt wurde, der ohne unsere Arbeit bestimmt wesentlich länger hätte auf sich warten lassen. Andererseits ist es für die I.G. von Wert, dass sie durch die Führung des Betriebs in Embsen weitere Erfahrungen auf dem Hoko-Salpetersäure-Gebiet sammeln und an der Weiterentwicklung desselben teilnehmen kann.

Salpetersäure-Konzentration mittels Schwefelsäure.

Im Salpetersäure-Konzentrations-Verfahren mittels Schwefelsäure sehen wir zurzeit folgende Verbesserungsmöglichkeiten:

1.) Ersatz des in die Salpetersäure-Kolonne eingeführten Wasserdampfes durch den Dampf von dünner (vorkonzentrierter) Salpetersäure. Dadurch werden erhebliche Mengen Schwefelsäure gespart, die nicht wieder aufkonzentriert werden müssen. Diese Massnahme bringt letzten Endes eine erhebliche Ersparnis an Brennstoffkosten in der Schwefelsäure-Konzentration und eine Verringerung der Anlagekosten der dadurch erheblich verkleinerten Schwefelsäure-Konzentrationsanlagen. (Ersparnis von RM 2.50-RM 3.-- /100 kg N in konzent. Salpetersäure.)

2.) Vergrösserung der Oberfläche der Schwefelsäure-Konzentrationskessel, wodurch eine erhebliche Steigerung der Produktionsleistung der Kessel erzielt wird. Diese Massnahme hat eine weitere Verringerung der Anlagekosten der Schwefelsäure-Konzentrationsanlagen zur Folge.

Beide Massnahmen werden zurzeit in Oppau erprobt. Die Versuche lassen einen Erfolg beider Massnahmen erwarten.

7.) Entparaffinierungsverfahren

Hoehn.

Es wurde ein kurzer Überblick über die Entwicklung des T.T.H.-Verfahrens gegeben, das gemäss Planung im Brabagwerk Zeitz im grosstechnischen Maßstab ausgeführt werden soll. Die Verarbeitungskapazität dieses Werkes wird 320 000 jato Braunkohlenteer + Leichtöl betragen. Das Fließschema ist aus Bild 1) zu ersehen.

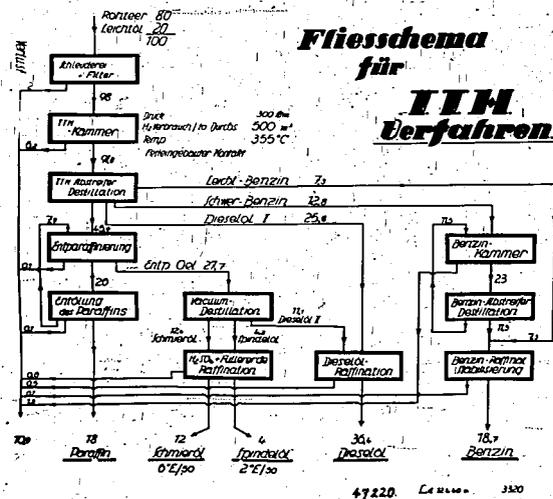


Bild 1)

Die Fertigprodukte dieses Fabrikationsbetriebes sind:

Benzin, Diesel-, Spindel-, Schmieröl und Paraffin.

Der Entparaffinierungsbetrieb ist nicht nur für die Herstellung des Paraffins notwendig, sondern auch um bei den Diesel-, Spindel- und Schmierölen die erforderliche Kältebeständigkeit zu erhalten. Durch die Entölungsstufe wird das Paraffin für die geplanten Verwendungszwecke (Herstellung von Fettsäuren durch Oxydation, Herstellung von hochwertigen Schmierölen durch Kracken) brauchbar gemacht.

I. Versuche mit dem Dichloräthan-Entparaffinierungsverfahren.

Aus der Statistik (Refiner S. 536/1938) ist die Bedeutung der einzelnen Lösungsmittel für Entparaffinierungszwecke zu ersehen:

<u>Entparaffinierungs-</u> <u>anlagen</u>	<u>Kapazität in</u> <u>cbm/Jahr</u>	<u>cbm/Tag</u>	<u>% der Gesamt-</u> <u>Kapazität</u>
Benzol - Aceton	1 640 000	4 960	62,8
Propan	620 000	1 880	23,8
SO ₂ - Benzol	149 000	450	5,7
Barisol - Verfahren	115 000	350	4,4
Andere Lösungsmittel	89 000	270	3,3
Sa.	2 613 000	7 910	100,0 %

Der Anteil der chlorierten Kohlenwasserstoffe (Barisolverfahren) als Entparaffinierungsmittel für die gesamte Welt-Schmieröl-Erzeugung ist danach sehr bescheiden. Trotzdem wurde in Leuna eine Versuchsanlage für die Entparaffinierung von 0,6 stuto T.T.H.-Rückstand mit Dichloräthan gebaut aus folgenden Gründen:

- 1) Keine oder nur geringe Feuergefährlichkeit der chlorierten Kohlenwasserstoffe,
- 2) Kontinuierliche Arbeitsweise der Lavalzentrifugen (geringe Bedienungskosten),
- 3) Die günstigen Erfahrungen, die in Oppau von Dr. Werner bei der Entparaffinierung des Badener Erdöls (1000 - 2000 moto) mit Dichloräthan gemacht wurden.
- 4) Dichloräthan als Lösungsmittel lieferte ein sehr gut kristallisiertes Paraffin, daher höhere Filterleistungen als bei den anderen untersuchten Lösungsmitteln und hohe Selektivität d.h. nur geringe Unterschiede zwischen Entparaffinierungstemperatur und Stockpunkt des entparaffinierten Öles.
- 5) Dichloräthan steht als Abfallprodukt innerhalb der I.G. zur Verfügung.

Die für den Versuchsbetrieb gewählte Arbeitsweise ist aus Bild 2) zu ersehen:

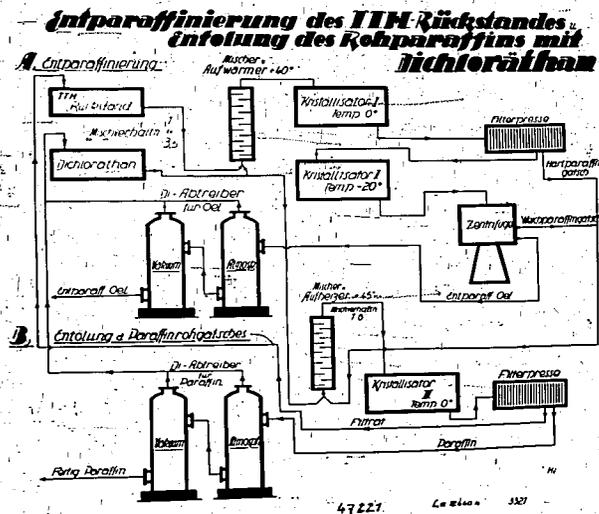


Bild 2)

Die Ergebnisse, die in der Versuchsanlage während der Betriebszeit vom Juni 1938 bis April 1939 erzielt wurden, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Dazu ist folgendes zu sagen:

- 1) Es wurden Filterpressen für die Abtrennung des Hartparaffins gewählt, damit dieses schon in der Entparaffinierungsstufe möglichst ölfrei anfällt. Die Filterpresse bedingt aber eine diskontinuierliche Arbeitsweise; infolgedessen sehr niedrige Filterleistungen und hohe Bedienungskosten,
- 2) Bei der Abtrennung des Paraffins durch die Laval-schleudern ist man ausschliesslich auf die Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel angewiesen.

0301

- 3) Die bis jetzt technisch erprobten Lavalzentrifugen eignen sich nur für die Entfernung des Weichparaffins. Das T.T.H.-Paraffin besteht aber bis zu 75 % aus Hartparaffin.
- 4) Das Arbeiten mit Pressen und Zentrifugen erfordert für die Entölungsstufe einen zusätzlichen Kältebedarf, da das Paraffin sowohl aus den Pressen, wie Zentrifugen herausgeschmolzen werden muss.
- 5) Das Zentrifugenverfahren ist sehr empfindlich gegen Rost und Wasser.

Mit Hilfe der Dichloräthanversuchsanlage wurden grössere Mengen Diesel-, Schmieröl und Paraffin hergestellt, die dann auch nach Vornahme einer entsprechenden Raffination ohne Beanstandung von den einzelnen Abnehmern verbraucht werden konnten.

In der Tabelle 2 wird das Propanverfahren mit dem Dichloräthanverfahren verglichen hinsichtlich des Bedarfs an Apparaten für die Paraffinabtrennung und des Bedarfs an Bedienungspersonal für diese bei der im Werk Zeit erforderlichen Anlagekapazität. Dabei ist noch zu beachten, dass die Leistung der Filterpressen und Zentrifugen gegenüber den im Versuchsbetrieb erhaltenen Ergebnissen mehr als verdoppelt wurde (vgl. Tabelle 1).

II. Versuche zur Entparaffinierung des T.T.H.-Rückstandes mit Propan.

Infolge der hohen Bedienungskosten und der geringen Filterpressen- und Zentrifugenleistungen beim Dichloräthanverfahren wurde dieses verlassen und ein Drehfilterbetrieb mit Propan projektiert.

Die Gründe für die schnelle Entwicklung des Propanverfahrens in der Erdölindustrie (24% der gesamten Schmierölproduktion werden bereits nach 8 jähriger Entwicklungszeit mit Propan entparaffiniert) sind folgende:

./.

- 1) Die vielseitige Verwendbarkeit des Propans bei der Schmierölgewinnung: Propan eignet sich für die Entparaffinierung, Entasphaltierung, Entharzung und Raffination der Schmieröle,
- 2) Propan steht auf jeder Raffinerie in hinreichender Menge zur Verfügung,
- 3) Wegfall der indirekten Kälteübertragung,
- 4) Hohe Filterleistungen auch bei den hochviskosen Zylinderölen.

Für die Entparaffinierung des T.T.H.-Rückstandes wurde Propan als Lösungsmittel gewählt, weil:

- 1) Zur Zeit der Wahl des Lösungsmittels für die Entparaffinierung das aus dem T.T.H.-Verfahren gewinnbare Schmieröl eine wesentliche Rolle spielte und die Vorzüge des Propans für die Schmierölgewinnung aus obigem ersichtlich sind.
- 2) Die das Propanverfahren betreffenden Patente stammen aus gemeinsamen Arbeiten der I.G. und Standard. Bei Durchführung des Entparaffinierungsverfahrens mit Dichloräthan unter Verwendung von Zentrifugen muss beim Kauf einer Maschine ausser der Kaufsumme eine Lizenzgebühr entrichtet werden (10 000 - 20 000 RM pro Zentrifuge).
- 3) Die hohen mit Propan erzielbaren Filterleistungen, der geringe Bedarf an Filteraggregaten und Bedienungspersonal.

Im Laufe der Entwicklung ist die Gewinnung von Schmierölen nach dem T.T.H.-Verfahren in den Hintergrund getreten, die von Paraffin aber an die erste Stelle gerückt. Durch diese Umorientierung sind die Vorteile des Propanverfahrens in einigen Punkten verloren gegangen, weil Propan kein ausgesprochenes Entölungsmittel

./.

für Paraffin ist und weil durch Propan gerade solche Stoffe mit dem Paraffin gefällt werden, deren Beseitigung aus dem Rohöl zwar erwünscht ist, deren Anwesenheit aber im Paraffin, an das gerade so hohe Anforderungen gestellt werden, sicher keinen Vorteil darstellt.

Trotz dieser Bedenken glauben wir an dem Propanverfahren für Zeit festhalten zu müssen, einmal weil die Umkonstruktion einer solchen Anlage nur mit grossen Terminverzögerungen und hohen Mehrkosten erkaufte werden kann, weil es uns auch mit Propan in kleintechnischem Maßstab gelungen ist, ein Paraffin herzustellen, das den Anforderungen des Oxydationsbetriebes noch gerecht wurde und nicht zuletzt, weil das ganze T.T.H.-Verfahren sich noch viel zu sehr im Anfangsstadium der Entwicklung befindet, als dass sich jetzt schon übersehen liesse, ob nicht die ganzen Änderungen durch Verbesserungen im Hydrier-, Entparaffinierungs-, Raffinations- oder Oxydationsbetrieb, oder auch durch Änderung der Aufgabenstellung sich als überflüssig erweisen.

Der Betrieb der grosstechnischen Anlage soll gemäss Bild 3) erfolgen.

Entparaffinierung d. T.T.H.-Rückstandes u.
Entölung d. Rohparaffins mit Propan.

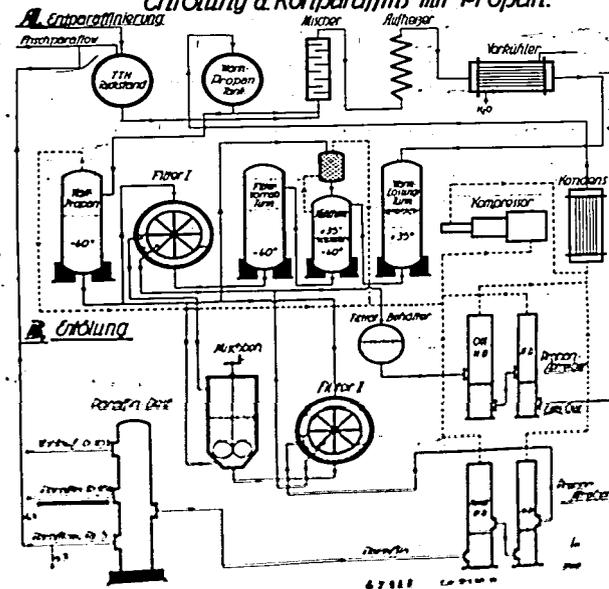


Bild 3)

Das auf diese Weise gewonnene Paraffindestillat muss, um für die Fettsäureherstellung brauchbar zu sein, noch einer Nachraffination unterzogen werden, über die später einmal berichtet werden soll.

BAG	Target
3414	30/4.17

./.

BAG Target

-68-

3414 30/4.17

Tabelle 1

Betriebsergebnisse der Entparaffinierung des T.T.H.-Rückstandes und der Entölung des Rohparaffins mit Dichloräthan.

A.) Entparaffinierung:

	<u>Ø der gesamten Betriebsperiode</u>	<u>Ø Febr. 1939</u>
t T.T.H.-Rückstand insges. entpar.	1 400	124
Betriebsstunden der Filterpresse insges.	8 249	593
Betriebsstunden der Zentrifugen	4 469	441
Leistung der Filterpressen bez. auf kg TTH-Rückstd./m ² /h	3,5	4,2
Leistung der Zentrifugen bez. auf kg entparaff. Öl / Std.	145	130

Analysen:

	<u>% Paraffin</u>	<u>Schmelzpunkt bzw. Stockp. °C</u>	<u>spez. Gew. bei 70°</u>
Hartparaffin	77	49	0,790
Weichparaffin	65	42	0,796
Ges.-Rohparaffin	74	47	0,791
Stockp. d. entp. Öls	-	-12	-

B.) Entölungsstufe:

t Rohparaffin verarbeitet	225
Betriebsstunden der Filterpressen insges.	2500
Leistung der Filterpressen bez. auf kg Rohparaffin/m ² /h	1,8
Erhalten t Reinparaffin	160

Ø Analyse d. Reinparaffins

% Paraffin	90
Schmelzpunkt	52°
spez. Gew./70°	0,777

./.

0310

T a b e l l e 2 .

Bedarf an Filteraggregaten, Arbeitsplätzen und Investierungskapital bei der Aufarbeitung des T.T.H.-Rückstandes mit

	<u>Propan</u>	<u>Dichloräthan</u>
A.) Entparaffinierungsstufe:		
Einsatz an T.T.H.-Rückstd./t/Std.	18,4	18,4
Einsatz an Kreislaufprodukt t/Std.	1,36	3,17
Verhältnis Eingangsprodukt: Lösungs- und Waschmittelbedarf = 1 :	2,4	3,7
Leistung in kg Eingangsprodukt/m ² Filterfläche u. Std.	150	10
Bedarf an Filterfläche in m ²	132	2 157
Bedarf an Filteraggregaten	4,4 Drehfilter a. 30 qm	43 Pressen a 50 qm
Bedarf an Zentrifugen	-	33 /Belastg. 400 kg/h Eing.-Prod.
Arbeitsplätze für die Filteraggregate	2	8 f.d. Pressen 3 " " Zentrif. II
B.) Entölungsstufe:		
Einsatz an Rohparaffin t/St.	11	10,7
Verhältnis Rohparaffin : Lösungs- u. Waschmittelbedarf = 1 :	5,1	4,8
Leistung in kg/m ² Filterfläche und Std. bez. auf Rohparaffin	105	5
Bedarf an Filterfläche in m ²	105	2140
Bedarf an Filteraggregaten	3,5/bei 30 qm je Drehfilter	43 Pressen à 50 m ²
Bedarf an Arbeitsplätzen	2	8
Bedarf an Arbeitsplätzen für die Stufe A und B	4	19
Investierungskosten für die Stufe A und B <u>o h n e</u> Geländeaufschluss	8 000 000.-RM	8 300 000.-RM

BAG Target
3414 30/4.17

031

Sulfide gas-phase catalyst,
especially tungsten sulfide for
commercial coal hydrogenation.

BAG Target

3414

30/4.17

— 5

Geheim!

BAG Target

3414 30/4.17

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 33 StGB, in der Fassung des BVerG vom 24. 4. 34 (RGBl. I S. 241 ff.).
2. Weitergabe nur verschlüsselt, bei Postbeförderung als „Einschreiben“.
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter geheimer Verriegelung.

Sulfidische Gasphase-Katalysatoren, besonders Wolframsulfid,

bei der technischen Kohlenhydrierung.

H. P i e r

Bei der Ausarbeitung neuer katalytischer Verfahren stehen dem technischen Forscher einerseits die besonderen Erfahrungen zur Verfügung, die bei der Bearbeitung ähnlicher Probleme gewonnen und die vorurteilsfrei, mit einer gewissen Intuition auf das neue Verfahren übertragen werden; andererseits zieht er aus den fest fundierten Erkenntnissen der Wissenschaft grössten Nutzen. Über die Arbeitsweise der Techniker auf dem Gebiet der Katalyse wurde schon öfters vor der Dunsengesellschaft berichtet, beispielsweise von A. Mittasch und H. Büterfisch.

Auf Anregung des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau will ich heute über ein Kapitel der technischen Katalyse sprechen. Einleitend sei kurz die historische Entwicklung bei den Hochdruckverfahren der I.G., von Ammoniak über das Methanol zum Benzin, gestreift und dann ein besonderer Fall der Benzinsgewinnung mit fest angeordnetem Katalysator, mit Wolframsulfid, behandelt. Es wird von der Herstellung, den Eigenschaften und der Anwendung dieses vielseitigen Katalysators berichtet, dabei sei aber, um Ihre Erwartungen nicht zu hoch

zu spannen; von vornherein darauf aufmerksam gemacht, dass wir bei der stürmischen Entwicklung, in der das Verfahren sich jetzt immer noch befindet, und bei der Fülle der praktischen Probleme noch keine ausreichende Möglichkeit zu ausgedehnter Grundlagenforschung hatten. Daher können zu dem Mechanismus unserer katalytischen Reaktionen nur einige gelegentliche Beobachtungen mitgeteilt werden.

Die Hydrierung des Stickstoffs, bei der Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Kohlenoxyd als Gifte wirken, geschieht bekanntlich vorwiegend mit metallischen Katalysatoren der 8. Gruppe, insbesondere mit Eisen, wobei man, um einen festen Katalysator zu erhalten, von geschmolzenem Eisenoxyd ausgeht, dem zur Verbesserung oder Erhaltung der katalytischen Eigenschaften Fonerde, Alkali usw. zugegeben sind. Es ist bekannt, dass unter anderem statt Eisen auch Molybdän und Wolfram verwendet werden können, doch vertragen sie kein Alkali.

Bei der katalytischen Behandlung von Wasserstoff und Kohlenoxyd entsteht bevorzugt Methan, z. B. am Nickeltkatalysator. Als wir - gerade vor 20 Jahren - in der BASF die Kohlenoxydhydrierung zu Methanol bei hohem Druck fanden und technisch verwirklichten, stellten wir fest, dass bei Temperaturen oberhalb 300° Eisen und viele andere carbonylbildende Schwermetalle ferngehalten werden, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will. Erst nachdem das störende Eisen ferngehalten wurde, konnte die Reaktion an organischen Katalysatoren durchgeführt werden. Man prüfte durch Wasserstoff schwer reduzierbare Oxyde; in wenigen Versuchen wurde tatsächlich, zunächst bei 1000 atm. ausschliesslich Methanol erhalten und in Kürze war in

BAG Target

3414 3/14.17

Zinkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch bei dem bei der Ammoniaksynthese angewandten Druck von 200 atm eingesetzt wurde. Es gibt aktivere Katalysatoren, z.B. Kupferchromat, doch sind sie empfindlicher gegen Schwefel.

Von besonderer Bedeutung bei der Methanolsynthese war die Feststellung, dass oxydische Katalysatoren gegen Schwefel weniger empfindlich sind als metallische. Weiter ist die Methanolsynthese ein typisches Beispiel für die Reaktionslenkung durch Katalysatoren. Sie bildet nicht nur historisch, sondern auch sachlich einen Übergang zwischen der Ammoniaksynthese und den vielfältigen Reaktionen bei der Kohlehydrierung.

Durch Abänderung des Katalysators und der Arbeitsbedingungen wie Druck, Temperatur und Kohlenoxydkonzentration lässt sich die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff in mannigfacher Weise anders leiten, wobei, wie auch bei der Kohlehydrierung, auf der einen Seite die Bildung von Methan, auf der anderen Seite die Bildung von Ruß, Kondensaten und dgl. möglichst vermieden werden muss. Es gelingt, z.B. durch Alkali-Zugabe zum Kontakt, ebenfalls unter hohem Druck bei etwas höherer Temperatur als bei der Methanolsynthese, statt Methanol höhere Alkohole, hauptsächlich Isobutylalkohol, zu gewinnen. Flüssige oder auch feste Kohlenwasserstoffe, ohne nennenswerte Mengen von Sauerstoffverbindungen, erhält man bei niedrigem Druck und tieferer Temperatur, d.h. bei etwa 200° mit metallischen Katalysatoren, besonders Kobalt und Eisen auf Trägern. Dies ist die bekannte Fischer-Tropsch-Synthese, die von der Ruhrchemie technisch in grossem Maßstab durchgeführt wird. Die Metallkatalysatoren sind wiederum gegen Kontaktgifte, wie Schwefel,

+

sapfindlich.

Nach der technischen Durchführung der Methanol-Synthese versuchten wir im Jahre 1924, die von Bergius schon vor dem Weltkrieg aufgezeigte Möglichkeit der spaltenden Hydrierung von Kohlen, Teeren und Ölen unter Druck katalytisch zu lösen, weil sie ohne Katalysatoren weder grundsätzlich noch technisch befriedigte. Da die Rohstoffe Schwefel enthalten, gingen wir davon aus, dass nur solche Stoffe als Katalysatoren verwendet werden können, bei denen keine Schädigung durch Schwefel stattfindet, vielmehr wurde der Schwefel selbst der Katalyse dienstbar gemacht und gegebenenfalls auch in die Katalysatoren eingebaut. Es war ähnlich wie bei der Suche nach den Methanolkatalysatoren wieder ein einfacher Grundgedanke, der die Arbeiten leitete. Schon nach wenigen dynamischen Vorversuchen im Laboratorium mit Katalysatoren aus Molybdän- und Wolframsulfiden und -oxyden gelang es, Braunkohlenteer über Molybdänsäure bei kleinem Ölpartialdruck fast vollständig in Benzin überzuführen. Mit den Sulfiden und Oxyden von Kobalt und dann auch mit Eisensulfid wurden in schwächerem Maße ähnliche Ergebnisse erhalten wie mit Oxyden und Sulfiden von Wolfram und Molybdän. Diese einfache erfolgreiche Versuchsreihe war der Anlass für die Inangriffnahme der Kohlehydrierung in grossem Stil. Sie führte nach Überwindung vieler Schwierigkeiten, auch technischer und wirtschaftlicher Natur, in jahrelangem Ringen zum Leuna-Benzin und bildet jetzt die Grundlage unserer Benzin- und Ölversorgung aus den einheimischen Kohlen, Teeren und Ölen, besonders unserer Versorgung mit Fliegerbenzin. Unter Lenkung durch das Reichsamt für Wirt-

schaffausbau ist eine Produktion von Millionen Jahres-Tonnen erreicht.

Das Wesentliche an dem Verfahren ist die Katalyse. Die Katalysatoren mussten die Reaktionen so lenken, dass aus den verschiedenartigen Rohstoffen die jeweils gewünschten Fertigprodukte, wie Fliegerbenzin, Autobenzin oder Dieselöl u.a.m., entstehen. Dabei mussten möglichst vielseitige Katalysatoren herausgebildet werden, da in der gleichen Anlage häufig verschiedene Rohstoffe zur Verarbeitung gelangen. Unter möglichster Ausnützung des Charakters der Rohstoffe, z.B. der aromatischen Natur der Steinkohle und der paraffinischen Natur des Braunkohlenteers müssen verschiedenartige Fertigprodukte hergestellt werden können. In manchen kritischen Augenblick in der Entwicklungsgeschichte des Verfahrens war es ein neuer Katalysator, der weiter half.

Bei der Ausarbeitung des Verfahrens zeigte sich schon bald, dass der Prozess zweckmässig in zwei Stufen zerlegt wird, in die Flüssigkeitsphase und die Gasphase. In der Flüssigkeitsphase werden die höher molekularen Ausgangsstoffe verarbeitet. Ein Teil dieser Stoffe neigt dazu, beim technischen Arbeiten mit hohen Durchsätzen kleine Mengen Kondensationen auf dem Kontakt zu bilden, sumal bei den hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen das Hydriergleichgewicht bei Temperaturen über 450° und 200 atm Wasserstoff noch weit von der Seite der Hydrierprodukte entfernt ist. Hoher Wasserstoffdruck erleichtert die Aufhydrierung. Deshalb wird heute vielfach technisch in der Sumpphase bei 700 atm gearbeitet, wobei man billige oder regenerierbare Kontakte verwendet; feste Katalysatoren werden meist

in fein verteilter Form angewandt.

In der Gasphase werden leicht verdampfbare Öle, sog. Mittelöle, mit fest eingebautem stückigen Katalysator meistens bei Drucken von etwa 300 atm, zuweilen auch bei 700 atm, und Temperaturen um 400°C in Benzin umgewandelt. Die Produktion einer technischen Einheit beträgt bis zu 100 000 t Benzin pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher Systeme ist die Beherrschung der Wärmetönung der Reaktionen und damit die Einhaltung einer gleichmässigen Reaktionstemperatur. Unter etwas abgewandelten Bedingungen, z.B. bei niedrigerer Temperatur, dient die Gasphasehydrierung ausser zur Benzinherstellung auch für verschiedene Raffinationszwecke und Hydrierungen. Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxyde von Metallen der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger sehr vielseitiger Katalysator war Molybdänoxyd mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd, der bei höherer Temperatur auch für die Herstellung aromatischer Benzine diente. Für den gleichen Zweck zeigte sich auch Wolframoxyd-Magnesiumoxyd gut geeignet.

Beim einmaligen Überleiten über den Katalysator werden die Mittelöle nur zum Teil in Benzin übergeführt. Es ist wichtig, dass die zurückbleibenden sog. b-Mittelöle nicht wie beim Kracken zu wasserstoffarm werden, und dass sie keine wesentlichen Mengen hochsiedender Anteile bilden, andernfalls werden sie bei erneutem Durchgang durch den Reaktionsraum schwerer gespalten. Man muss dann die Temperatur erhöhen. Dieses schadete zwar den alten robusten Katalysatoren nichts, jedoch stieg dadurch die Vergasung, und die Benzinausbeute und auch die Benzinleistung gingen zurück.

- 7 -

Einen wesentlichen Fortschritt brachte gerade in dieser Hinsicht ein auf besondere Weise hergestelltes Wolframsulfid, das sich als besonders aktiver Gasphase-Katalysator erwies, der bei niedrigeren Temperaturen arbeitet als der zuvor angewandte Molybdänkatalysator, und hohe Durchsätze, auch bei den schwer spaltbaren Steinkohleölen ermöglicht. Wenn das Wolframsulfid auch später für einzelne Verwendungszwecke teils zur Verbesserung des Klopfens der erzeugten Produkte, teils zur Einsparung von Wolfram sehr stark "verdünnt", d.h. mit anderen aktiven Substanzen oder Trägern versetzt wurde, so ist es jetzt noch ein grundlegend wichtiger Katalysator.

Das gewöhnliche Wolframsulfid WF_2 ist ein blauschwarzer, hexagonal kristallisierender Körper von der Dichte 7,5. Es ist praktisch in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Aus Röntgenaufnahmen lässt sich das in der Abb. 1 wieder gegebene Modell ableiten.

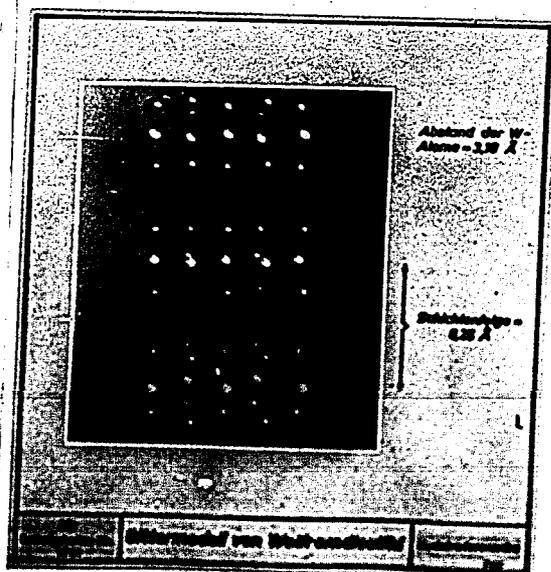


Abbildung 1.

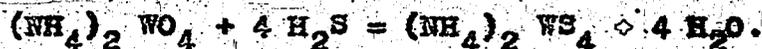
Das Wolframsulfid kristallisiert Gemach in einem hexagonalen Schichtengitter. Es ist isomorph mit Molybdänsulfid, dem es auch sonst in vielen Eigenschaften ähnelt. Bei 1100°C tritt noch kein Schmelzen und auch keine merkliche Zersetzung ein, während bei 1200°C schon eine starke Schwefelabgabe erfolgt. Gegen Wasserstoff ist das übliche Wolframsulfid bis zu 600°C praktisch beständig, bei höheren Temperaturen erfolgt Reduktion unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

Diese Ergebnisse mit gewöhnlichem Wolframsulfid wurden von Herrn Geheimrat Schenk bestätigt; seine Untersuchungen über den Abbau des Schwefels in unserem Wolframsulfidkatalysator sind noch in Gange. Unter den Bedingungen der Druckhydrierung erfolgt praktisch keine Reduktion des Wolframsulfids, zumal die Ausgangsstoffe Schwefel enthalten.

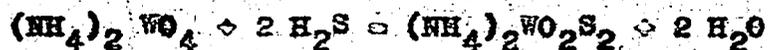
Zur Herstellung von Wolframsulfid sind verschiedene Verfahren bekannt. Um es in der von uns benötigten katalytisch besonders aktiven Form zu gewinnen, muss jedoch ein Herstellungsverfahren gewählt werden, das zu einem Körper mit grosser Oberfläche führt, die möglichst viele aktive Stellen hat. Es ist also wichtig, hohe Temperaturen zu vermeiden. In Frage kommt z.B. eine sorgfältige Schwefelung von Ammonwolframat oder Wolframsäure mit Schwefelwasserstoff. Als besonders brauchbar für die technische Herstellung erwies sich die Gewinnung von Wolframsulfid aus Ammonsulfowolframat, die - zumal bei Verwendung reiner Ausgangsstoffe - einen sehr aktiven Katalysator liefert.

Technisch reines Wolframsäurehydrat mit weniger als 0,2 % Verunreinigungen wird in wässrigem Ammoniak bzw. in Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthaltenden Mutterlauge früherer Herstellungen bei erhöhter Temperatur von 70° gelöst. Die filtrierte Lösung wird in der Hitze mit einem Überschuss von Schwefelwasserstoff bei kleinem Überdruck behandelt, wobei die Kristallisation des Ammonsulfowolframat beginnt. Darauf wird die Temperatur langsam unter Beibehaltung des Schwefelwasserstoffüberdrucks zur Vervollständigung der Kristallisation auf 20-25° erniedrigt.

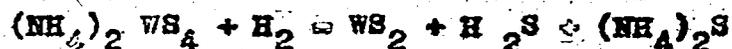
Die Bildung des Ammonsulfowolframat erfolgt entsprechend der Gleichung:



Durch einen ausreichenden Schwefelwasserstoff-Überdruck trägt man dafür Sorge, dass nicht das weniger wirksame Oxysulfowolframat nach der Gleichung



entsteht. Das kristallisierte Sulfosalz wird nach dem Abnutschen und Trocknen unter Einleiten von Wasserstoff nach der Gleichung



zersetzt und im Stickstoffstrom abgekühlt. Die Zersetzung wird meist bei Temperaturen von 400°C durchgeführt; doch sind die bei niedrigerer Temperatur zersetzten Katalysatoren für manche Zwecke etwas aktiver. Das Wolframsulfid fällt als grauschwarzes, metallisch glänzendes Kristallpulver an. Es wird unter möglichstem Abschluss von Luft weiterverarbeitet.

Um es technisch anwenden zu können, muss es ausser
 hoher und gleichmässiger Aktivität, Temperaturbeständigkeit und
 hoher Lebensdauer noch viele Anforderungen erfüllen, wie Festig-
 keit, Abriebbeständigkeit, gute Raumerfüllung, geringen Wider-
 stand gegen strömende Gase. Wolframsulfid lässt sich nun in ein-
 facher Weise zu Tabletten formen, die diesen Anforderungen ge-
 recht werden.

Die Verformung des pulverigen Wolframsulfids erfolgt
 in Tablettmaschinen mit Drucken von rund 5000 atm. Obwohl klei-
 nere Tabletten höhere spezifische Leistung geben, erzeugt man
 meist wegen des geringeren Strömungswiderstandes beim Gasdurch-
 gang Tabletten von 10 mm Durchmesser und Höhe, die etwa 50 %
 Porenraum haben. Einige Daten solcher Tabletten enthält Abb. 2.

Dimension der Tablette	10mmφ 10mm Höhe
Volumen	0,785cm ³
Gewicht	3,15g
äußere Oberfläche der Tabl.	4,7cm ²
Anzahl der Tabletten je ltr	830
Gewicht von 1 ltr Tabletten	2 600g
Tablettenoberfläche	0,39m ² /ltr
Druckfestigkeit	etwa 300kg/cm ²
" nach 1 1/2 Jahren Betriebsdauer	" 270kg/cm ²
10 Lehrstuhl für 1948	Katalysatorpille aus Wolframsulfid

Abbildung 2.

Wolframsulfid verliert als Gasphasenkatalysator je nach
 den Betriebsbedingungen im allgemeinen nach 1 1/2 bis 2 Jahren
 so viel an Aktivität, dass ein Ausbau zweckmässig ist. Einzelne

Partien wurden aber auch 5 Jahre verwendet.

Das Wolframsulfid enthält vor dem Einbau in den Hochdruckofen meist einen geringen Überschuss von Schwefel und daneben auch geringe Mengen Wasser und Schwefelsäure, die bei unvollständigen Abschluss der Luft vorwiegend durch Oxidation von adsorbierten Wasserstoff und überschüssigen Schwefel entstehen. Das Molverhältnis von Wolfram zu Schwefel ist also beim industriell hergestellten Katalysator nicht absolut konstant. Während manchmal ein geringes Schwefelüberschuss vorkommt, ist meist der Schwefel etwas im Überschuss vorhanden, sodass das Molekülverhältnis bis zu 1 : 2,2 betragen kann.

Der gebrauchte Kontakt unterscheidet sich, wie an einer Probe gezeigt wurde, hauptsächlich sehr wenig von frischem und entspricht etwa der Formel W_2S_5 . Der Hauptgrund für die Aktivitätsminderung ist die teilweise irreversible Beladung mit hochmolekularen Wasserstoffen, den Kohlenwasserstoffen, wobei es sich wohl meist um Kondensationsprodukte handelt. Ausser geringen Mengen Wasserstoff wurden beispielsweise 2 % Kohlenstoff in der Elementaranalyse nachweisbar. Es dürfte nachgewiesen

Nach dem Ausbau aus dem Kontaktöfen lässt sich der Katalysator in sehr einfacher Weise aufarbeiten. Er wird mit Wasser zerlegt und das erhaltene Rötgut ähnlich wie Wolframsulfidhydrid verarbeitet.

Wolframsulfid scheint uns als reiner Stoff als Katalysator besonders geeignet zu sein. Man muss sich jedoch über die heterogenen Katalysatoren Gedanken machen, welche eine gewisse

die Stabilität
wirkung massgebend
egen eines Schicht-
terabstände, ins-
nachhalb der grossen
berdies bringt die
dem Ammoniumsulfö-
lliner Baubestand-
nen Gitterbau durch
ise neben grosser
ren entstehen können.
den Rändern grösser-
es Modells in
auswirken.

Dr. Dr. Ing. e. h. M. PIER
i. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ludwigshafen a. Rh.,
den 29. 5. 1945

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des
Gesetzes über die Geheimhaltung von
den 29. 5. 1945, § 5, Abs. 1a,
insbesondere in der Fassung des
1. 10. 1945, § 1, Abs. 1, Satz 1,
insoweit es sich um die
2. Fortsetzung der unter Bezeichnung des
Empfängers unter geheimerem Dringlichg.
Direktor Dr. rer. Meeser,
I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft,
Frankfurt/Main

Frankfurt/Main

Sehr geehrter Herr Doktor!

In der Anlage übersende ich Ihnen ein Exemplar meines
Vortrages
"Sulfidische Gaspase-Katalysatoren, besonders
Wolframsulfid, bei der technischen Kohlehydrierung",
den ich am 29. Mai 1945 auf der Katalyse-Tagung in Frankfurt/M
gehalten habe.

Mit freundlichen Grüssen und

Heil Hitler!
Ihr sehr ergebener

Anlage

Abbildung 3.

Eigenschaften des Wolframsulfids ausser dem für die Stabilität günstigen Schmelzpunkt für seine katalytische Wirkung massgebend sein können, so dürfte das wesentliche im Vorliegen eines Schichtgitters zu suchen sein. Hier mögen günstige Gitterabstände, insbesondere aber die van der Waals'schen Kräfte innerhalb der grossen Schichtabstände eine fördernde Rolle spielen. Überdies bringt die Pseudomorphosengestalt des Wolframsulfids nach dem Ammoniumsulfowolframat eine starke Auflockerung feinstkristalliner Baubestandteile mit sich; im Verein mit dem mosaikähnlichen Gitterbau durch grössere Elementarbereiche werden auf diese Weise neben grosser Oberflächenentwicklung katalytisch aktive Zentren entstehen können. Überschüssige Schwefel- oder Wolfram-Ionen an den Rändern grösserer Gitterkomplexe, wie sie eine Betrachtung des Modells in Abb. 3 zeigt, mögen sich ebenfalls verteilhaft auswirken.

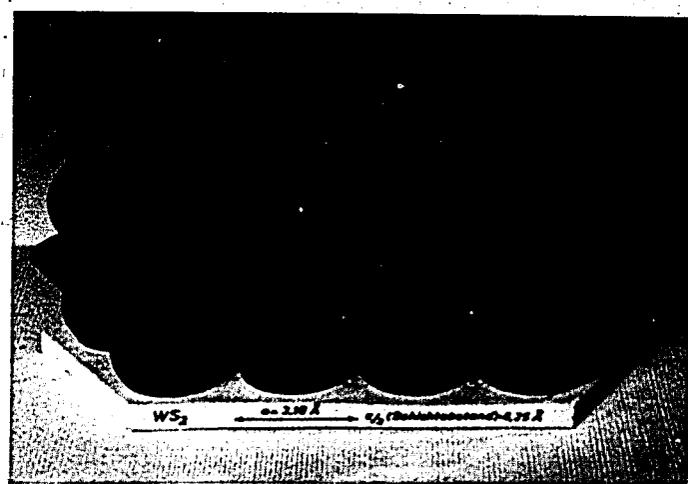
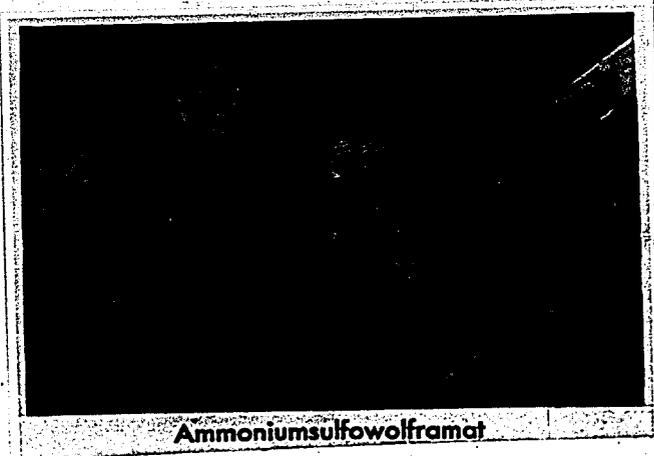


Abbildung 3.

Möglicherweise kann an diesen Stellen überschüssiger Schwefel zeitweise besonders aktive Stellen für die Besetzung durch die Reaktionssteilnehmer elastisch freigeben. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Schon bei der oben beschriebenen Herstellung aus Ammoniumsulfowolframat lässt sich eine für die katalytische Wirksamkeit wahrscheinlich bedeutsame Beobachtung machen. Das Ammoniumsulfowolframat kristallisiert in wohl ausgebildeten flachprismatischen monoklinen Kristallen. Das durch thermische Zersetzung daraus erzeugte Wolframsulfid zeigt im Mikroskop, wie aus Abb. 4a und 4b zu ersehen ist, noch dieselbe äussere Kristallform. Die Kristalle sind un-



Ammoniumsulfowolframat

Abbildung 4a



Wolframsulfid aus Sulfowolframat

Abbildung 4b

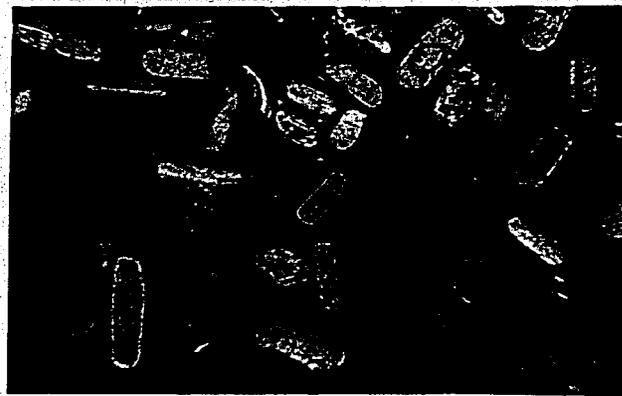
durchsichtig geworden, aber die Umrisse sind noch deutlich zu erkennen. Man sieht, dass eine gewisse Schrumpfung eingetreten ist und kann bei unmittelbarer Beobachtung sogar Poren und feine Risse feststellen, durch die Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwichen sind. Es liegt offenbar eine Pseudomorphose von W_3O_8 nach Ammon-

Möglicherweise kann an diesen Stellen überschüssiger Schwefel, teilweise besonders aktive Stellen für die Besetzung durch die Reaktionsteilnehmer elastisch freigeben. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Schon bei der oben beschriebenen Herstellung aus Ammoniumsulfowolframat läßt sich eine für die katalytische Wirksamkeit wahrscheinlich bedeutungsvolle Beobachtung machen. Das Ammoniumsulfowolframat kristallisiert in wohl ausgebildeten flächprismatischen monoklinen Kristallen. Das durch thermische Zersetzung daraus erzeugte Wolframsulfid zeigt im Mikroskop, wie aus Abb. 4a und 4b zu ersehen ist, noch dieselbe äußere Kristallform. Die Kristalle sind vor-



Ammoniumsulfowolframat



Wolframsulfid aus Sulfowolframat

Abbildung 4a

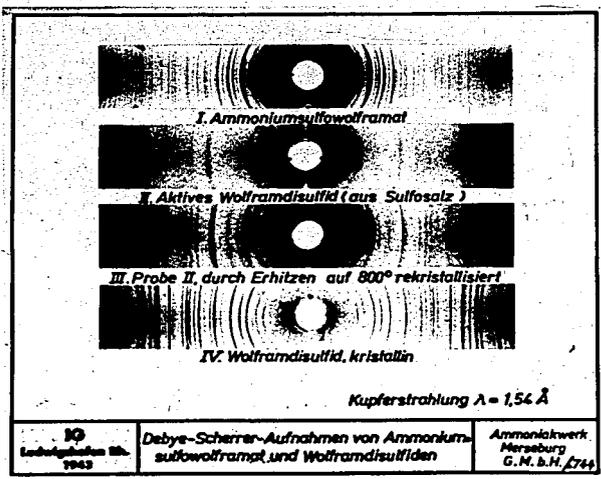
Abbildung 4b

durchsichtig geworden, aber die Umrisse sind noch deutlich zu erkennen. Man sieht, dass eine gewisse Schrägung der Kristalle bei der Umwandlung beobachtet werden konnte. Diese Erscheinung ist durch die Schmelzformänderung und die Kristallumwandlung bedingt, durch die Schwefelatomstellen und Ammoniumgruppen

...Wolframat vor. Sie scheint eine gute katalytische Wirkung vorzubehalten zu sein, auch in ein allgeringstes System von Wasser zu ...iger Poren ... wird.

Die ... Wirkung der ... Morphose wird dadurch ... auch durch ... aus Ammoniumwolframat ... Wolframsulfid, dessen gute katalytische Eigenschaften ... eine ... nach Ammoniumwolframat ...

Die ... zeigt ... dass ... Wolframsulfid trotz des ... Kristallinität ... bereits ... über ... verläuft, aber in ... kleinen



gewöhnlichem Wolframsulfid zugeordnet werden können. Die Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man durch Erhitzen auf höhere Temperaturen einen Übergang des Diagrammes in das des gewöhnlichen kristallisierten Wolframsulfids erhält. Die anscheinend andere Linienverteilung der Aufnahme IV beruht nur auf einer Änderung der Intensitäten, die wahrscheinlich durch mechanische Orientierung des schuppenförmigen Präparates hervorgerufen worden sind.

Andererseits erhält man durch Einhalten einer besonders niederen Temperatur (250°) bei der Zersetzung ein amorphes Wolframsulfid (Abb. 6), während der betriebemässig hergestellte Katalysator, dessen Diagramm wegen der grösseren Dispersion ausser mit

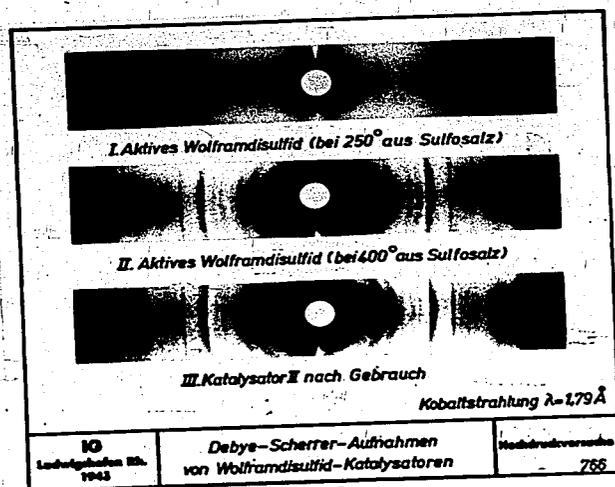


Abbildung 6

Kupfer, auch mit Kobaltstrahlung aufgenommen wurde (Abb. 6), Linien von mässiger Breite zeigt, die auch nach jahrelangem Gebrauch nur eben merklich schärfer geworden sind. Man sieht daraus, dass die

... die ...

Die ...

Auch die ...

tor keinen solchen Unterschied.

Für den Techniker sind Untersuchungen wie die Röntgen- und Elektroneninterferenzen nur ein Mittel, um die Weiterentwicklung katalytischer Verfahren zu fördern. Die mitgeteilten Werte sind daher nicht als abgerundete Untersuchung zu betrachten, sie stellen vielmehr orientierende Messungen dar, die noch fortgesetzt werden. Dies gilt vielleicht noch verstärkt für die folgenden Adsorptionsmessungen und für die Hydrierversuche an einheitlichen Ausgangsstoffen.

Messungen von Adsorptionsisothermen mit einem chemisch indifferenten Gas, Argon, ergeben die spezifische Grösse der Oberfläche des Katalysators. Dabei bieten die Adsorptionsmessungen am Wolframsulfid gewisse Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist, eine saubere, von Schwefel, Schwefelsäure und dergl. freie Wolframsulfidoberfläche zu erhalten. Die Adsorptionsmessungen enthalten daher eine gewisse Unsicherheit.

Mit etwa 50 m² Oberfläche je ccm mit Katalysator gefülltem Raum liegt der Wolframsulfidkatalysator, wie die Abbildung 7

Katalysatoroberfläche	m ² je 1g Katalysator	m ² je 1ccm Katalysatorraum
Aktiv-Kohle	400	150
Kesselsäuregel	110	50
Wolframsulfid, aktiv (aus Sulfosalz)	20	50
Blinsstein	1	0,5

Abbildung 7.



zeigt bei den oberflächenaktiven Stoffen, wie etwa Aktiv-Kohle und Kieselsäuregel, und damit erheblich über normalerweise als porös bezeichneten Stoffen, wie Bimsstein. Die innere Oberfläche des Wolframsulfidkatalysators ist über hunderttausendmal grösser als die äussere Fläche der Tabletten. Aus der Grösse dieser Oberfläche berechnet sich eine Teilchengrösse, die noch etwas über der Grösse der Primärteilchen der Röntgenanalyse liegt.

Aus den Adsorptionsisothermen des Argons am Wolframsulfid ergab sich eine Adsorptionswärme von 2500-3500 cal/Mol. Dies zeigt, dass es sich nur um eine ganz lockere adsorptive Bindung handelt, wie es bei einem Edelgas auch nicht anders zu erwarten ist, und dass damit die adsorbierten Mengen wirklich ein Mass für die Oberfläche liefern, wie es eben bei der Berechnung der Oberfläche auch angenommen war.

Adsorbiert man aber statt des chemisch indifferenten Argons weniger indifferente Gase, z. B. Kohlenwasserstoffe, tritt der auswählende Charakter der Adsorption in Erscheinung. Die Abbildung 8 zeigt einige wenige Zahlen die aus einer Reihe von Adsorptionsisothermen an Aktiv-Kohle, Kieselsäuregel und

ccm adsorbiertes Gas pro ccm Katalysatorraum	Argon	Äthylen	Äthan	Wasserstoff
Aktiv-Kohle	0,02 (100)	27 (100)	26 (100)	0,02 (100)
Kieselsäuregel	0,005 (25)	0,25 (9)	0,1 (4)	0,02 (100)
Wolframsulfid, aktiv (aus Sulfosalz)	0,013 (65)	7,8 (290)	2,1 (80)	0,55 (2700)

Gasadsorption bei 0°C u. 5 mm Gleichgewichtsdruck für Wasserstoff 40

10 Veröffentlichung Nr. 1944	Gasadsorption an verschiedenen Katalysatoren	Veröffentlichung Nr. 137
------------------------------------	---	-----------------------------

Abbildung 8.

Wolframsulfid herausgegriffen, dies verdeutlichen sollen.

Absorbierbarkeit nimmt bei gleichem Druck von 5 mm Hg. und gleicher Temperatur von 0° bis zwanzig mal soviel Äthan auf als Argon und fünfmal soviel Äthylen. Kohle nimmt 10 mal soviel Äthan auf als Argon, ebensoviel Äthylen. Wolframsulfid aber nimmt 160 mal soviel Äthan auf und 100 mal soviel Äthylen, d.h. Wolframsulfid besitzt die stärkste spezifische Adsorption für Kohlenwasserstoffe und bevorzugt das ungesättigte Äthylen.

Diese ausserordentliche Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie auch die von Wasserstoff an Wolframsulfid ist eine aktivierete Adsorption, d.h. bei gleichem Druck wird bei niedriger Temperatur z.B. 50° im Gegensatz zu Argon oder Äthan auch Argon, Äthylen, Butylen oder Wasserstoff adsorbiert als bei dieser hohen Temperatur. Man könnte versucht sein, aus diesen Versuchen abzuleiten, dass Wolframsulfid ein guter Hydrierkatalysator sei, doch kann aus Adsorptionen allein die Brauchbarkeit eines Katalysators für die Kohlenwasserstoffhydrierung nicht gefolgert werden.

Als erstes Schritt zur Klärung der Einzelheiten der Aktivität des Katalysators ist ausser den adsorbierten Mengen auch die Adsorptionsgeschwindigkeit anzugeben, mit der die Adsorption verläuft. Um dies zu erreichen muss man den Verlauf der katalytischen Adsorption verfolgen. Wie Abbildung 9 zeigt die Adsorption mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen an Wolframsulfid. Bei 10° Adsorption verläuft am schnellsten, adsorbiert auch am meisten. Bei 20° Adsorption verläuft langsamer und adsorbiert auch weniger.

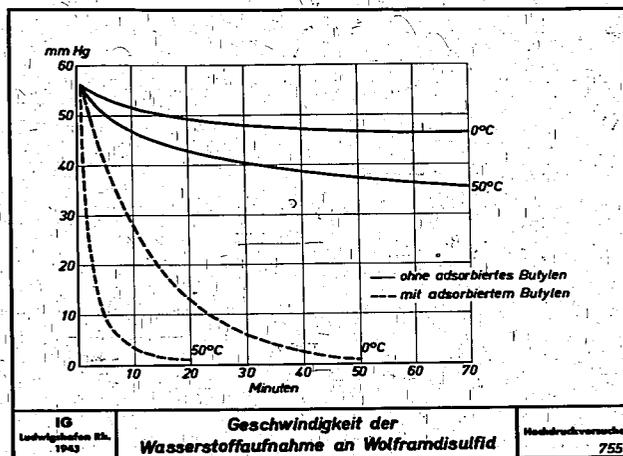


Abbildung 9.

anzuwendenden Menge Wasserstoff entsprechende Menge Butylen, so verläuft die Aufnahme des Wasserstoffs gemäß den beiden anderen Kurven nur schneller, weil der auf den Kontakt stehende ungesättigte Kohlenwasserstoff den Wasserstoff jeweils rasch verbraucht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein durch langen Betrieb inaktiver gewordenes Wolframsulfid ein bedeutend verringertes Adsorptionsvermögen hat.

Die beschriebenen Reaktionen in der Adsorptionsschicht verlaufen bei Raumtemperatur sehr langsam. Man beschleunigt die Wolframsulfidkatalysator eine gewisse Reaktion, nämlich die Katalyse des Gasstroms, schon bei Zimmertemperatur ausserordentlich; allerdings wird hierbei der Katalysator verunreinigt, sodass nach einigen Stunden kein Umsatz mehr erfolgt.

Die Reaktionen, für die der Wolframsulfidkatalysator entwickelt wurde, sind die Hydrierung und Spaltung von Olefin bei hohem Druck (10-100 atm), verbunden mit secundären Reaktionen.

BAG - Target

3414 30/4.17

Schmelzfließtemperatur bei höherer Temperatur. Die dieses wichtigste Anwendungsbereich behandelt wird, seien einige Beispiele für Teilreaktionen angegeben, die bei der katalytischen Isomerisierung von Olefinen bzw. naphthenen verlaufen und die alle mit einem Wolframsulfidkatalysator durchgeführt werden können.

Die meisten Ergebnisse stammen aus technisch durchgeführten Reaktionen, die übrigen aus Versuchen mit strömenden Reaktionsgemischen. Die Durchsätze an Produkt sind dann so gewählt, dass sie auch in technischen Systemen anwendbar sind.

Zunächst werden an Hand der Abbildung 10 einige Reaktionen

Reaktionstyp	Beispiel	Reaktionsbedingungen				Umsatz %
		Temp. °C	Druck atm	Di. teil. druck atm	Durchsatz kg/l Kat. h	
Olefinhydrierung	Diisobutylen → Isooktan	216	250	20	2,0	99
Aromatenhydrierung	Benzol → Cyclohexan	322	200	3	0,1	99
	Naphthalin → Dekalin	336	200	3	0,9	90
Naphthendehydrierung	Methylcyclohexan → Toluol ¹⁾	485	50	6	0,5	90 ²⁾
	Cyclohexan → Benzol ¹⁾	485	50	6,5	0,5	80 ²⁾
Reduktion von organischen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen	Vorhydrierung von Braunkohlenteeröl mit 18 % Phenolen, 4 % Stickstoffbasen, 2,5 % Schwefelverbindungen	380	200	8	1,0	99,5
						99,5
						99

1) an Wolfram-Nickelsulfid-Kontakt
2) Etwa dem Gleichgewichtswert entsprechend

IG
Lehrstuhl für
1943

Reaktionen an Wolframsulfid ohne Änderung des C-Gerüsts

Hochdruckversuche
e 759

Abbildung 10.

ausgeführt werden, die ohne Änderung des Kohlenstoff-Gerüsts verlaufen. Hier ist die Hydrierung von Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen zu Olefinen gemeint. Über 200°C gelingt es, Olefine praktisch vollständig zu hydrieren. Wie am Beispiel der Hydrierung von Diisobutylen zu Isooktan gezeigt ist, höhere Temperaturen führen zu

Derartige kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator, die durch Dehydratisierungs- und Kondensationsreaktionen entstehen, spielen nicht nur beim katalytischen Eracken von Ölen ohne Wasserstoff eine grosse Rolle; sie sind auch bei der Hydrierung unter hohem Druck ein wichtiger Grund für das allmähliche Nachlassen der Katalysator-Aktivität. Man weiss sie hier durch Wahl eines geeigneten Siedebereiches und Reinheit der Rohstoffe, genügendem Wasserstoffpartialdruck und Ausschluss zu hoher Temperaturen zu vermeiden. Kohlenstoffhaltige Abscheidungen sind nicht für alle Reaktionen schädlich. Wo sie jedoch den Reaktionsablauf stören und sich nicht vermeiden lassen, da wendet man zweckmässig andersartige Katalysatoren als Wolframsulfid an, die sich in einfacher Weise, z.B. durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator, auf ihre ursprüngliche Aktivität bringen lassen.

Eine weitere Reaktion, die ohne Änderung des Kohlenstoff-Gerüsts verläuft, ist die Reduktion organischer Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Statt der Hydrierung einheitlicher Verbindungen ist hier als Beispiel die Vorhydrierung von Braunkohlemittelöl gegeben. Bei etwa 400° werden die darin enthaltenen Phenole, Stickstoffbasen und Schwefelverbindungen praktisch vollständig zu Kohlenwasserstoffen reduziert, dabei bleibt dahingestellt, wie weit bei der Reduktion der Phenole oder Stickstoffbasen eine gewisse reaktionshemmende Wirkung dieser Stoffe oder ihrer Reaktionsprodukte für die erforderliche, relativ hohe Temperatur verantwortlich zu machen ist.

In der Abbildung 11 sind einige Reaktionen reiner Stoffe dargestellt, die an Wolframsulfid mit Änderung des Kohlenstoff-

Reaktionstyp	Beispiel	Reaktionsbedingungen				Umsatz %
		Temp. °C	Druck atm	Ullteil-druck atm	Durchsatz kg/l Kat. h	
Isomerisierung	n-Butan → i-Butan	400	200	160	0,5	35
	Cyclohexan → Methylcyclopentan	408	250	27	1,0	90
	Benzol → Methylcyclopentan	408	250	27	1,0	90
Spaltung von Paraffinen	Isooktan → Niedriger siedende KW-Stoffe	400	250	18	1,5	40
	Paraffinöl → Benzin bis 180°	408	220	5	1,0	90
	n-Heptan → Niedriger siedende KW-Stoffe	435	250	20	1,5	15
Spaltung von Naphthenen	Dekalin → Niedriger siedendes Benzin	408	220	6	1,1	90
IG Luftgaschemie Rb. 1943	Reaktionen an Wolframsulfid mit Änderung des C-Gerüsts	Hochdruckversuche				757

Abbildung 17.

Gerüstes verlaufen. Hier sind Temperaturen von etwa 400°C an erforderlich, bei denen neben der Hauptreaktion schon eine Gasbildung erfolgt.

Ohne Änderung der Molekülgröße in der Hauptreaktion verlaufen einige Isomerisierungsreaktionen. So gelingt es Normalbutan in Isobutan, das unter anderem zur Herstellung von Isooktan benötigt wird, umzuwandeln. Der in der Abbildung angegebene Umsatz von 35% entspricht etwa dem Gleichgewicht zwischen Normal- und Isobutan bei der Versuchstemperatur. Eine weitere leicht verlaufende Isomerisierungsreaktion ist die Umwandlung von Cyclohexan in Methylcyclopentan. Sie verläuft neben einer geringen Gasbildung mit einem Umsatz von rund 90% ebenfalls bis zur Einstellung des Gleichgewichtswertes. Da Benzol unter den angegebenen Bedingungen vollständig in Cyclohexan übergeführt wird, erfolgt auch seine Umwandlung in Methylcyclopentan.

Bei 400°C und 200 atm Druck verläuft auch schon die Spaltung von Paraffinen. Isooktan z. B. wird zu niedriger molekularen Kohlenwasserstoffen aufgespalten. Ein Paraffinöl vom Siedebereich 250-320°C, das weitgehend aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen besteht, lässt sich ebenfalls sehr leicht in unter 180°C siedendes Benzol spalten. Dagegen erfordert die Spaltung des niedriger molekularen Normalheptans, wie die Temperatur von 435°C und der kleine Umsatz von 15 % zeigen, schon wesentlich schärfere Bedingungen. Neben der Spaltung geht die Isomerisierung einher.

Die Spaltung von Naphthenen, wie z. B. Dekahydronaphthalin, verläuft auch schon bei 408°C mit grosser Geschwindigkeit. Höher kondensierte, stabil gebaute Ringsysteme, wie Perhydrophenanthren oder Perhydroterphenyl werden unter diesen Bedingungen schon teilweise dehydriert; sie werden aber auch vor allem bei kleinerem Durchsatz und auch bei höherem Druck - wie die ihnen zu Grunde liegenden Aromaten - hydrierend gespalten.

Die Beobachtungen an reinen Stoffen sind für den Techniker ein wichtiges Hilfsmittel bei der Beurteilung von Katalysatoren; entscheidend sind jedoch die Reaktionen, die ein Katalysator an den praktisch verfügbaren Rohstoffen gibt. An technischen Reaktionen wurden die katalytischen Eigenschaften von Wolframsulfid aufgefunden und erprobt; sie sind jetzt noch für die Fortschritte bei der Entwicklung des Verfahrens grundlegend. Um einen Überblick zu geben, folgen eine Reihe von Beispielen für die vielseitige Anwendungsmöglichkeit des Wolframsulfidkatalysators.

Zunächst seien einige Beispiele für die ruffinierende Hydrierung betrachtet:

BAG Pa: get
3414 30/4.17

26

Die Disobutylhydrierung, die schon erwähnt wurde (vgl. Abbildung 10) ist ein Beispiel für eine einheitliche, auch technisch durchgeführte Reaktion. In der Praxis wird sie meist bei wesentlich niedrigeren Drucken als 250 atm durchgeführt.

Im allgemeinen verlaufen in der Technik mehrere Reaktionen neben- bzw. nacheinander, wie Abbildung 12 zeigt. Katalysator und Arbeitsbedingungen müssen so gewählt werden, dass möglichst nur die gewünschten Reaktionen beschleunigt werden.

Verfahren	Reaktionsbedingungen				Hauptreaktion		Nebenreaktion
	Temp. °C	Druck atm	Ölteil- druck atm	Durch- satz kg/l u.h	Hydrierung der	Reduktion von	Aufspaltung zu niedrigen sied. Produkten
Rohbenzolraffination zu Motorenbenzol	320	40	3	1,25	Olefine	S, O	0
TT-Hydrierung von Braunkohlenschwefel zu Gasöl, Schmieröl und Paraffin.	360	300	Sumpf- phase	0,5	Aromaten Olefine	O, N, S	10
Vorhydrierung von Sumpfhaseprodukten aus Braun- und Steinkohle	370	200	8	1,0	Aromaten Olefine	O, N, S	10

IG
Lehrbuch des
1943

Beispiele für die raffinierende
Hydrierung mit Wolframsulfid

Hochdruckverfahren
e 787

Abbildung 12.

Bei der Rohbenzolraffination, die bei etwa 300° C durchgeführt wird, werden Olefine aufhydriert und Schwefel- und Sauerstoffverbindungen fast vollständig reduziert. Durch Anwendung von nicht zu hohen Drucken kann die hier unerwünschte Aufhydrierung von Aromaten praktisch unterdrückt werden, sodass das raffinierte Motorenbenzol höchstens 5 % Hydroaromaten enthält.

Eine andere raffinierende Hydrierung, die in flüssiger Phase am Wolframsulfid verläuft, ist die sogenannte Tieftemperaturhydrierung von Braunkohlenschwefel. Hier werden nicht nur Olefine aufhydriert, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen reduziert, sondern auch aromatische Ringe, wie sie z.B. in den Asphaltstoffen vorliegen, so weit hydriert, dass man aus Braunkohlenteer in einer Stufe wasserstoffreiche Gasöle, gute Schmieröle und Reinparaffin gewinnen kann. Während das durch Destillation aus dem Braunkohlenschwefel gewonnene Dieselöl etwa 14 % Phenole enthält und eine Cetanzahl von etwa 20 hat, ist das TTH-Dieselöl praktisch phenolfrei und hat eine Cetanzahl von etwa 50. Das aus den hochsiedenden, harz- und asphaltartigen Ölen entstandene Schmieröl ist ein Maschinenöl mit guter Temperatur-Viskositätskurve.

Die sogenannte Vorhydrierung von Mittelölen ist eine ähnliche Reaktion. Ihr kommt technisch eine grosse Bedeutung zu, da es sich insbesondere mit der Weiterentwicklung der Katalysatoren unter dem Gesichtspunkt der Einsparung des knappen Wolframs und der Verbesserung der Benzinqualität als zweckmässig erwiesen hat, die Sumpfasoprodukte aus Kohlen, Teeren und Rehölen nicht in einer Stufe in Benzin überzuführen, sondern sie erst vorzuhydrieren und dann zu benziniieren. Bei der Vorhydrierung werden wiederum die Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen reduziert, die Olefine und ein Teil der Aromaten aufhydriert. Soweit das vorhydrierte Mittelöl nicht zur Benzinherstellung gebraucht wird, kann es als gutes Dieselöl Verwendung finden. Unter schärferen Bedingungen lässt sich die Aufhydrierung des Mittelöles so weit treiben, dass sogar aus dem aromatischen Steinkohlsmittelöl

wasserstoffreiches Leuchtöl entsteht. Das bei der Vorhydrierung anfallende Benzin ist soweit es nicht schon aus der Sumpffphase stammt zum grössten Teil nicht durch Spaltung des Mittelöles, sondern durch Reduktion von Phenolen entstanden.

Für die Vorhydrierung wird jetzt statt des Wolframsulfides vielfach ein verdünnter Wolframsulfidkatalysator angewandt. Bei der gegenwärtigen Rohstofflage gehen die Bestrebungen dahin, den Wolfrangehalt immer mehr bis zum vollständigen Wegfall zu senken. In ähnlicher Richtung werden die Benzinierungskatalysatoren entwickelt.

Ehe auf die Benzinierung eingegangen wird, sei an technischen Reaktionen noch die Schmierölverbesserung erwähnt. Sie erfolgt durch intensive Aufhydrierung der in geringwertigen Schmierölen enthaltenen Aromaten und liefert aus solchen Ölen unter gleichzeitiger Entfernung der Schwefelverbindungen Schmieröle mit flacher Temperatur-Viskositäts-Kurve. Bei diesem Verfahren ist der Anteil der Spaltung grösser als bei der Vorhydrierung, weil die hochmolekularen Ausgangsstoffe eine grössere Spaltgeschwindigkeit haben als die Mittelöle. Es entstehen etwa 30 % niedriger siedende Kohlenwasserstoffe. Durch hohen Druck, z.B. von 700 atm, wird die Geschwindigkeit der Hydrierung stärker erhöht als die der Spaltung. Höherer Druck ist daher für diese Reaktion vorteilhaft, wenn sich auch schon bei 250 atm mit Wolframsulfid gut arbeiten lässt. Entscheidend ist der Katalysator, denn selbst eine Druckerhöhung auf z.B. 1000 atm führt beim Arbeiten ohne Katalysator nicht zu einem Fla harwerden der Temperatur-Viskositäts-Kurve des Schmieröles.

Die spaltende Hydrierung von Mittelölen, kurz Benzini-
 ung genannt, stellt den Hauptschritt bei der Herstellung von Auto-
 und Flugbenzin dar und hat daher überragende technische Bedeu-
 tung. Der Verlauf besteht in erster Linie nicht nur die Ausbeute,
 sondern auch die Qualität des Benzins. Durch Wasserstoff unter
 hohem Druck wird am Katalysator nicht nur die Hydrierungsgeschwin-
 digkeit, sondern auch die Spaltgeschwindigkeit stark erhöht.

In Abbildung 13 sind 2 Beispiele für die spaltende Hy-
 drierung von Mittelölen an Wolframsulfid gegeben.

Verfahren	Reaktionsbedingungen				Hauptreaktion Aufspaltung zu niedriger siedenden Produkten	Nebenreaktion	
	Temp. °C	Druck atm	Öl- druck atm	Durch- satz kg/t.u.h		Hydrie- rung	Reduk- tion
Benzingewinnung aus paraffinischem Erdöl- Mittelöl (einmaliger Durchgang)	380	300	15	1,0	60	Olefine	S
Benzingewinnung aus Braun- u. Steinkohle- Mittelöl (einmaliger Durchgang)	400- 420	200- 300	12	1,0	50	Olefine Aromaten	O, N, S

IG
 Leuchtgaswerke AG
 1943

Beispiele für die spaltende
 Hydrierung mit Wolframsulfid

Wolframsulfid
 © 769

Abbildung 13.

Wassereffiziente, paraffinische Mittelöle, n.B. aus
 Erdöl, lassen sich schon bei 300° verflüchtigen und leicht weiterverarbeiten.
 Die hohen Anarbeitstemperaturen gealterter Katalysatoren erfordern
 jedoch den Wiedereinsatz der Benzinierte, von Braunkohle und von
 Steinkohleerzeugnissen, wobei wahrscheinlich eine gewisse Wirkung von
 Sauerstoff und Schwefel vorzuziehen ist, um die Erhaltung der Anarbeitstem-

peratur mit Sauerstoff. Die gewonnenen Benzine sind vollständig raffiniert, lagerbeständig und frei von ungesättigten Verbindungen. Auch bei dieser Reaktion würde ohne Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen praktisch kein Umsatz eintreten. Gerade hier bei der Benzingerinnung hat Wolframsulfid eine grosse Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gebracht und dadurch eine wichtige Stellung in der Entwicklung des ganzen Verfahrens gewonnen.

Für die Benzinierung finden heute, wie erwähnt, ausser dem reinen Wolframsulfidkatalysator auch andere Katalysatoren Verwendung. Genannt sei ein "verdünnter" Wolframsulfidkatalysator mit nur etwa 5 % der Wolframsulfidmenge in der Raumeinheit, bei dem als aktive Trägersubstanz mit eigener Spaltwirkung eine mit Flußsäure vorbehandelte Bleicherde dient. Dieser Katalysator liefert infolge seiner stärkeren Spalt- und schwächeren Hydrierwirkung wasserstoffärmere, klopffestere Benzine, die reicher an isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen sind. Durch geeignete Zusätze zum Wolframsulfid, z.B. durch Eisensulfid, lässt es sich unter geeigneten Arbeitsbedingungen auch für die Herstellung aromatenreicher Benzine aus Steinkohl- und mittelölen einsetzen, soweit man nicht vorzieht, solche Benzine aus den Hydrierbenzinen durch Dehydrierung herzustellen. Diese Hinweise über Mischkatalysatoren führen jedoch über das heutige Thema hinaus.

Es sollte an einem Ausschnitt unserer Arbeiten gezeigt werden, wie universell anwendbar eine einzige Substanz bei geeigneter Präparierung als Katalysator bei den zahlreichen Reaktionen

den der Kohlenhydrierung ist. Viele Stellen tragen zur Entwicklung
bei. Eine enge Verbindung zwischen Kleinversuch und Technik ist
für einen schnellen Fortschritt besonders unerlässlich. Wir möchten
aber auch niemals die Stütze vernachlässigen, die die reine Wissenschaft
gibt.

Ebenso wie für den Techniker ausgereifte wissenschaftliche
Erkenntnisse von grosser Bedeutung sind, so ist es andererseits für
den Wissenschaftler vielleicht anregend, von einem kriegswichtigen
Gebiet der Praxis zu hören, das durch Vereinigung von erfindertischer
und systematischer Arbeit auf den heutigen technischen Stand
gekommen ist und das eine gewisse Abrundung erreicht hat, in
dessen Grundlagenforschung aber noch stetig weiter gearbeitet wird.

Für die Unterstützung bei diesem Vortrag durch Zurverfügung
stellung von Material und Apparaturen habe ich dem Aeronautikwerk
Parsdorf in erster Linie Herrn Dr. Kersch zu danken, weiter dem
Aeronautiklaboratorium Oppau sowie seinem früheren Mitarbeiter Herrn
Dr. Brill vom Hauptlaboratorium Ludwigshafen, besonders
Herrn Dr. Schuster. Zuletzt möchte ich auch meinen Mitarbeitern in
den Erprobungsversuchs-Laboratorien und in den Hydrierwerken

BAG Tag

3414 30/4.17

Report on Ludlow Chapman oil
Conference 25 1938.

Ben

Hya

Am

Coal dust motor,

Electric arc process.

BAG Target

3414 30/4.17 ——— 6

0341

Report on Ludwigshafen oil
Conference 25 March 1938:

Benzin market,
Hydrogenation topics,
America - trip,
Coal dust motor,
Electric arc process.

BAG Target

3414 30/4.17 ——— 6

~~20~~

Vertraulich!

B e r i c h t

über die Ölbesprechung in Ludwigshafen am 25. März 1938.

	<u>Seite:</u>
1) Absatz-und Marktlage für Benzin	3
2) Einiges aus der Hydrierung	4 - 12
3) Bericht über eine Amerika-Reise im Zusammenhang mit neuen Verhandlungen mit amerikanischen Ölfirmen	13 - 21
4) Über den Entwicklungsstand des Kohlenstaub-motors sowie über Versuche und Erfahrungen mit aufbereitetem Brennstaub	22 - 28
5) Lichtbogenverfahren	29 - 42

28/4/35 - Old but
most interesting
technical info

US TARGET

30/4/17

WL K. GORDON
c/o US PETROLEUM ATTACHE

LONDON

Anwesend waren nachstehende Herren:

von Berlin: Fahr, Flad, Fischer, Rötger
" Bitterfeld: Bürgin, Lang
" Frankfurt: v. Weinberg
" Halle: Scharf, Steffenhagen
" Höchst: v. Brüning
" Leuna: P. Baumann, Bütetisch, Sauer, Schneider, Wilffroth
" Köln : --
" Leverkusen: --
" Ludwigshafen: Aldinger, Ambros, Böckler, Duden, Pier, Ströbele,
Wurster
" Oppau: Fahrenhorst, Goldberg, Krauch, Lappe, Ad. Müller,
Müller-Cunradi, Ringer, Schliephake
" Piesteritz: Ritter
" Wolfen: Petersen
" Chemnyco Inc., Hochschwender
New York:

1) Absatz-und Marktlage für Benzin.

Fischer

Der Benzinabsatz im Jahre 1937 hat sich im Rahmen der für Januar bis November 1937 im Ölspartenbericht vom 22.12.37 angegebenen Zahlen entwickelt, ebenso auch der Zapfstellenabsatz der Gasolin.

In den ersten Monaten 1938 ist eine außergewöhnlich hohe Steigerung im Absatz von Autobenzin festgestellt worden, besonders hat sich dabei der Absatz von Benzin-Benzol-Gemischen erhöht. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die Zusammensetzung des Treibstoffsprits und die hohe Beimischungsquote im Jahre 1937 zu Dampfblasenbildung geführt haben. Ab 1. April 1938 ist eine Herabsetzung der Beimischung, die ausschließlich auf Benzin beschränkt ist, auf 10 Vol. % vorgesehen. Um die Alkoholbeimischung überhaupt aufrecht erhalten zu können, bezieht die Reichsmonopolverwaltung für Branntwein bei der I.G. außer Methanol auch eine größere Menge von höheren Alkoholen.

Der Methanolabsatz für Treibstoffzwecke betrug:

1936	55 000 t
1937	70 000 t
1938	36 000 t (geschätzt)
zuzüglich	20 000 t höhere Alkohole (geschätzt)

Der Erlös für Benzin, wie er sich aus der Abrechnung des Garantievertrages ergibt, betrug

1936	RM 272.36 je t
1937	" 291.19 je t.

2) Einiges aus der Hydrierung.

Pier

I. Ausland.

In Japan wurden im Einvernehmen mit der IHEC Angebote an verschiedene Firmen, Mitsubishi, Ube Chisso etc. für Hydrierung von Steinkohle, Braunkohle, Teer und Schieferöl gemacht. Eine japanische Regierungskommission unter Admiral Godo ist zurzeit in Deutschland; für diese wurden Angebote für 50 000 und 100 000 t Benzin aus Shansi-Kohle (Nordchina) ausgearbeitet. Eine Entscheidung für unser Druckhydrierungsverfahren ist jedoch noch nirgends gefallen.

Aus China wurde unter schwierigen Umständen die Tienho-Kohle für Versuchszwecke hierher geschafft. Ob nach dem japanisch-chinesischen Krieg eine Hydrieranlage dort in Frage kommt, ist unsicher. Der Vorvertrag mit der chinesischen Regierungskommission wurde bis zum August ds. Js. verlängert.

Nach einer übertriebenen Pressepropaganda für das Fischerverfahren, die durch Anwesenheit von Franz Fischer in Südafrika unterstützt wurde, hatte es eine Zeit lang den Anschein, als ob sich Südafrika für die Treibstoffherstellung nach diesem Verfahren entscheiden wolle. Schließlich entschloß sich jedoch die Regierung, vor der Wahl eines Verfahrens sämtliche in Frage kommenden Wege eingehend zu prüfen.

Im Iran ist in Abadan eine Isooktananlage in Montage, die während des Baues auf eine Kapazität von 50 000 t/Jahr Isooktan erweitert wurde.

Von einer Regierungsstelle der Türkei erhielten IHEC und I.G. Analysen aller für die Ölgewinnung in Frage kommenden Kohlen,

um die für eine eventuelle Hydrierung geeigneten Rohstoffe zu bestimmen.

Das Interesse von Jugoslawien am Hydrierverfahren kam durch den Besuch des Ministerpräsidenten Stojadinowitsch in Scholven zum Ausdruck. Auch zeigte eine Regierungskommission, die wegen Stickstofffragen in Leuna war, Interesse an der Hydrierung.

Schweden zeigte Interesse an der Verarbeitung von Schieferöl, Finnland an der von Torf.

In Holland prüft die Bataafsche Petroleum Maatschappij die Möglichkeiten für die Herstellung von Fliegerbenzin mit Katalysator 6434 und hält eine Wirtschaftlichkeit für gegeben, da auf dem Weltmarkt für Fliegerbenzin 10 ¢ /Gallone gegenüber 6 ¢ /Gallone für Autobenzin erlöst wird. Als Ausgangsprodukte kommen in erster Linie Ölrückstände in Frage. Deshalb besteht bei der Bataafschen Petroleum Maatschappij zurzeit Interesse am Arbeiten unter hohen Drucken von 700-1000 Atm. In Holland wurde eine Anlage zur Erzeugung von 25 000 t Isooktan/Jahr in Betrieb genommen, die vom Tag des Anfahrens an sehr gut arbeitet.

In Italien wurde mit der Montage der beiden Ölhydrieranlagen in Bari und Livorno unter Beratung von I.G. und IHEC begonnen. Neben dem Bau der Ölhydrieranlage für die Benzinherstellung interessiert sich die Anic für die Möglichkeiten der gleichzeitigen Gewinnung von Schmieröl sowie für die Hydrierung von Braunkohle.

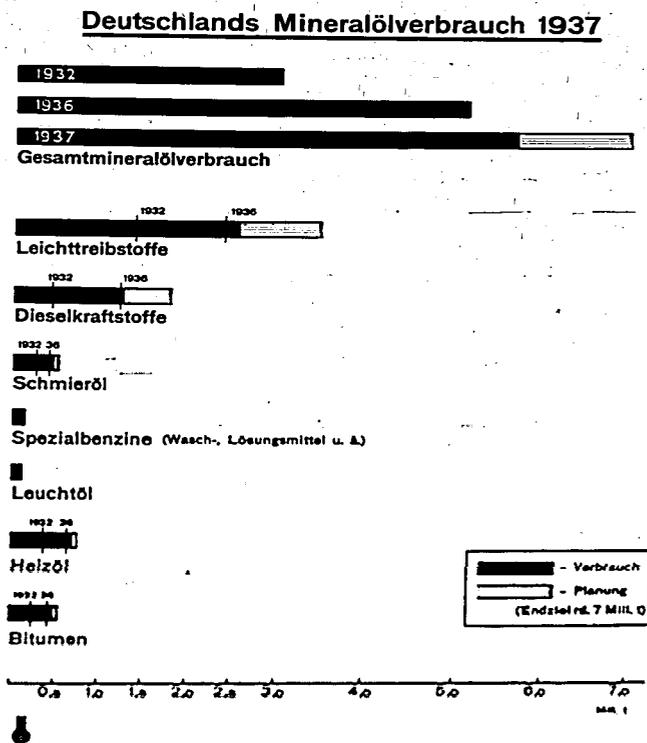
Nachdem die IHEC einen Vorvertrag mit der französischen Regierung abgeschlossen hatte, wurde in Gegenwart einer französischen Regierungskommission in Ludwigshafen ein Vorführungsversuch durchgeführt. Dabei wurde Lignite Gardanne einerseits in ein Ben-

zin, das den französischen Normen für Fliegerbenzin entspricht, andererseits in ein Aromatisierungsprodukt mit mindestens 50% Aromaten übergeführt. Der Versuch ist sehr befriedigend verlaufen. Das Fliegerbenzin wurde in einer Ausbeute von 52,5% auf Reinkohle erhalten und hatte nach der Modified Motor-Methode Oktanzahl 73,5, mit Blei 89; die Ausbeute beim Aromatisierungsprodukt betrug 51,5% auf Reinkohle, sein Aromatengehalt war 52%.

II. Inland.

Die Steigerung des deutschen Mineralölverbrauchs seit 1932 und das Ziel der Planung gemäß Angabe von Generalmajor Löb ist aus der Abbildung 1 zu ersehen.

Abbildung 1:



Von der derzeitigen einheimischen Benzinproduktion stammen 90%, d.h. rund 800-900 000 t aus der Hydrierung von Kohle und Teeren nach dem I.G.-Verfahren. Leuna erzeugt etwa 350 000 t, die Brabag in ihren Werken Böhlen und Magdeburg rund 320 000 t, das Steinkohlehydrierwerk Scholven 100 000 t und die Ruhröl G.m.b.H. in Welheim zurzeit etwa 30 000 t.

Der Bau der 700 Atm.-Steinkohlehydrieranlage bei der Gel-senberg Benzin A.G. und der T.T.H.-Anlage bei der Brabag in Zeitz geht planmäßig voran.

Bei der Union Rheinische Braunkohle Kraftstoff A.G. ist jetzt die Entscheidung für eine Produktion von 80 000 t Autobenzin + 70 000 t Dieselöl nach dem Hydrierverfahren gefallen.

Zur Herstellung von großen Mengen Dieselöl und Benzin aus Krackrückständen wurde die Norddeutsche Hydrierwerke A.G. gegründet.

Bei der Wintershall A.G. in Lützkendorf ist im Anschluß an eine Fischer-Syntheseanlage eine Gasphasehydrierung nach dem I.G.-Verfahren im Bau; durch gemeinsame Hydrierung mit Teeröl soll Kogasin in ein verkaufsfähiges Benzin übergeführt werden.

Mit der gleichen Gesellschaft ist ein Lizenzvertrag über die Aufarbeitung von 100 000 t deutschem Rohöl nach dem Propanverfahren zustande gekommen. In Deutschland verfügt die I.G. außer über ihre eigenen über sämtliche Rechte der JUIK-Gruppe zur Entasphaltierung, Entparaffinierung und Raffination (insbesondere mit Phenol) von Mineralölen. Während sich das Verfahren in USA in größerem Maßstab eingeführt hat, bestand in Deutschland bisher nur die Kleinversuchsanlage in Ludwigshafen. Bei der Konstruktion in Lützkendorf, die die I.G. Uhde übertragen hat, wirken Ingenieure der Firma Kel-

logg beratend mit.

Zurzeit schweben wegen des Propanverfahrens auch Verhandlungen mit der Nerag, die ihre vorhandene Anlage zur Destillation deutschen Erdöls nach dem Coubrough-Verfahren mit anschließender Entparaffinierung mit Benzol-Aceton und Raffination mit Furfurol eventuell unter Anwendung des Propanverfahrens erweitern möchte. In Ludwigshafen werden für die Nerag Versuche mit Elwerather und mit dem neuen Hamburger Öl (Reitbrook) durchgeführt.

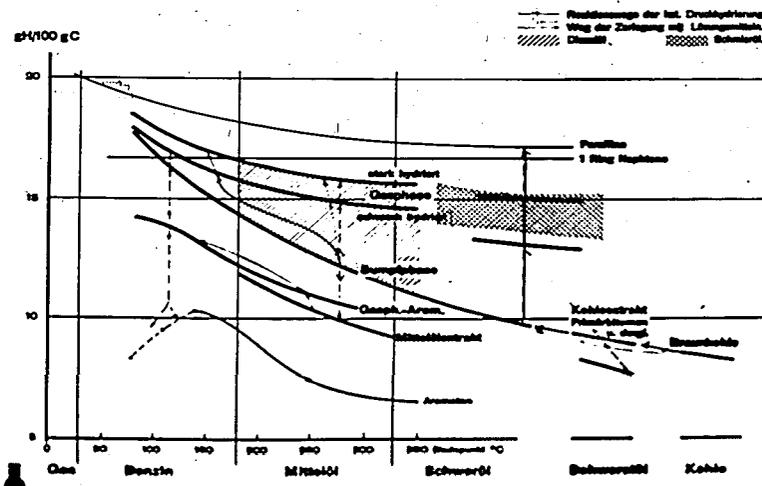
III. Allgemeines und Neues von den Versuchen.

In Abbildung 2 ist am Beispiel der Braunkohle der Weg der Kohle zu Mineralölprodukten, die Änderung im Molekulargewicht bzw. Siedepunkt und im Wasserstoffgehalt dargestellt.

Abbildung 2:

Hydrierung von Braunkohle.

Sumpf- u. Gasphase.



Die Kohle läßt sich entweder durch Extraktion unter schwacher Hydrierung in Kohleextrakt, Primärbitumen und dergl. überführen, die dann weiter durch katalytische Druckhydrierung in der Sumpphase in Schweröl, Mittelöl und Benzin umgewandelt werden, oder sie läßt sich unter Umgehung dieser Schwerstölstufe durch Hydrierung in der Sumpphase direkt zu Schweröl, Mittelöl und Benzin hydrieren.

Will man Schmieröl und Paraffin gewinnen, so kann man entweder das durch direkte Hydrierung bitumenreicher Kohle erhaltene Schweröl über fest angeordneten Katalysator hydrieren, - dabei wurde in einer Ausbeute bis zu etwa 13% auf die Reinkohle mittleres Maschinenöl mit gutem Viskositätsindex und außerdem 10% Paraffin erhalten- oder man geht von den Schwerstölen aus, zerlegt diese durch Lösungsmittel in einen wasserstoffarmen Teil, der einem Schwerstöl aus Steinkohle ähnlich ist, und einen wasserstoffreichen Teil, der durch Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator in Schmieröl und Paraffin übergeführt wird.

Zur Herstellung von Dieselöl und Benzin arbeitet man in der Sumpphase vorwiegend auf Mittelöl. Das Sumpphasemittelöl aus der Braunkohle ist, insbesondere bei der Verarbeitung bitumenreicher Kohle, nach seiner Entphenolierung als Dieselöl mit einer Cetenzahl von etwa 30 verwendbar. Durch Lösungsmittel läßt es sich in einen wasserstoffarmen Teil, der ein gutes Ausgangsprodukt für die Herstellung von klopfestem Benzin bildet, und in einen wasserstoffreichen Teil mit einer hohen Cetenzahl von etwa 60 zerlegen.

Das bei der Sumpphasehydrierung erzeugte Benzin ist noch nicht raffiniert. Es kann durch chemische Mittel oder durch schwache

Hydrierung raffiniert werden.

Wie aus Abbildung 2 zu ersehen ist, ist der Reaktionsweg der Hydrierung in der Sumpphase weitgehend gegeben und die Qualität der Endprodukte ist- abgesehen von der Siedekurve- nur wenig beeinflusbar. Bei der Weiterverarbeitung der Öle über fest angeordneten Katalysator, womit die Möglichkeit zur Anwendung des Katalysators in hoher Konzentration gegeben ist, läßt sich dagegen eine wesentliche Änderung der Eigenschaften der Produkte erzielen. Braunkohlemittelöl gibt z.B. unter normalen Benzinierungsbedingungen neben Dieselöl von guter Cetenzahl (50-80) ein Benzin mit einer Oktanzahl von etwa 62. Mit schwächer hydrierenden Katalysatoren läßt sich mit gleich guter Ausbeute Benzin mit Oktanzahl von ungefähr 72 herstellen. Aus den durch Zerlegung gewonnenen wasserstoffarmen Anteilen des Mittelöles können durch Gasphasehydrierung bei hoher Temperatur (sogenannte Aromatisierung) sogar wasserstoffarme Benzine von hohem Aromatengehalt erhalten werden, die durch Zerlegung mit Lösungsmitteln reine Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol liefern.

Um den Einfluß zu zeigen, den der Rohstoff sogar noch auf die Eigenschaften der Gasphaseprodukte ausübt, sind in der folgenden Tabelle die Klopfwerte von Gasphasebenzinen gegenübergestellt, die aus Erdöl, Braunkohlenschweltee, Braunkohleverflüssigungs- und Steinkohleverflüssigungs-Mittelölen mit denselben Katalysatoren unter vergleichbaren Bedingungen gewonnen wurden.

Vergleich der Klopfwerte von Erdöl-, Stein- und Braunkohle- Gas-
phasebenzinen.

Oktanzahlen nach Research-Methode.

Ausgangsmaterial	5058	Katalysatoren 6434 mit Vorkontakt		
		5058	6719	6434
Erdöl (gemischt basisch)- mittelöl	57	—	—	64
Braunkohlenschwelteer- mittelöl	58	64	—	65
Braunkohleverflüssigungs- mittelöl	62	67	72	—
Steinkohleverflüssigungs- mittelöl (82% C-Kohle)	67	73-74	77	—

Der in der Tabelle zuerst genannte Katalysator 5058 hat gegenüber den früher bekannten Gasphasekatalysatoren eine Steigerung der Leistung und der Ausbeute gebracht, die eine wesentliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Hydrierverfahrens zur Folge hatte. Die Einführung des Katalysators 6434 ermöglichte es dann, bei gleicher Ausbeute und gleicher Leistung Benzine mit einer Oktanzahl herzustellen, die um 5-10 Punkte höher lag als bei Katalysator 5058. Eine Weiterverfolgung dieses Weges führte neuerdings bei unseren Versuchen zu Gasphase-Katalysatoren, die bei gleicher Ausbeute, allerdings bei höherem Druck von 600 statt 200 Atm., eine weitere Steigerung der Oktanzahl der Benzine ermöglichten. So ließ sich die Oktanzahl vom Benzin aus Elwerather Gasöl, die beim Arbeiten mit Katalysator 5058: 57 und mit Katalysator 6434: 64 beträgt,

mit dem neuen Gasphase-Katalysator auf 72 steigern. Mit Braun- und Steinkohle-Mittelölen sind mit diesem neuen Katalysator ebenfalls erfolgversprechende Versuche im Gange, die auch hier eine Steigerung der Oktanzahlen über die mit 6434 erhaltenen Werte hinaus ergaben.

3) Bericht über eine Amerika-Reise im Zusammenhang mit neuen Verhandlungen mit amerikanischen Ölfirmen.

Ringer

In neuerer Zeit sind mit einer Reihe von amerikanischen Ölfirmen Vereinbarungen auf verschiedenen Arbeitsgebieten getroffen worden, auf anderen Gebieten sind Verhandlungen noch in der Schwebe.

Während unsere Zusammenarbeit mit der amerikanischen Ölindustrie sich bisher im wesentlichen auf die Standard Oil of New Jersey beschränkte, haben diese neuen Verträge bzw. Verhandlungen uns in engeren Kontakt zu zahlreichen anderen Ölfirmen gebracht wie die Texas Oil, die Standard Oil of Indiana, die Phillips Petroleum Co., Union Oil, Kellogg Co. u.a. Diese weitgehende Verbreitung unserer Beziehungen ist zwangsläufig dadurch hervorgerufen worden, daß wir uns bei unseren Verhandlungen nicht einzelnen Ölfirmen, sondern bei jedem der uns interessierenden Verfahren Gruppen von an dem betreffenden Arbeitsgebiet interessierten Firmen gegenübergestellt sahen. Über diese die amerikanische Ölindustrie kennzeichnende Art der Zusammenarbeit auf technischen Gebieten erhielten Herr Dr. Bütefisch und der Vortragende nähere Eindrücke gelegentlich eines Besuches in Amerika im Herbst vorigen Jahres.

Die Ölfirmen, die auf einem neuen oder wichtigen Arbeitsgebiet über Erfindungen und Erfahrungen verfügen, schließen sich bereitwillig auf diesem Gebiet zusammen, tauschen gegenseitig die Erfahrungen aus, erteilen sich Freilizenzen und verwerten das Verfahren gemeinsam. Das Kennzeichnende ist nun, daß diese Zusammenarbeit sich zumeist auf ganz eng begrenzte Gebiete beschränkt, wie z.B. die Behandlung von Schmierölen mit Bleicherden, die Herstel-

Gray Co. : Behandlung von Schmierölen mit Bleich-
erde

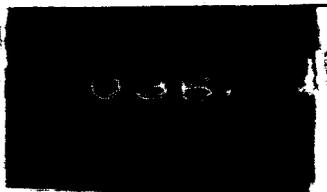
Exploratory Res. : Versuchsarbeiten auf bestimmten Gebieten.

Die an den Einzelorganisationen wechselnd beteiligten Ölfirmen sind aus der schematischen Darstellung ersichtlich.

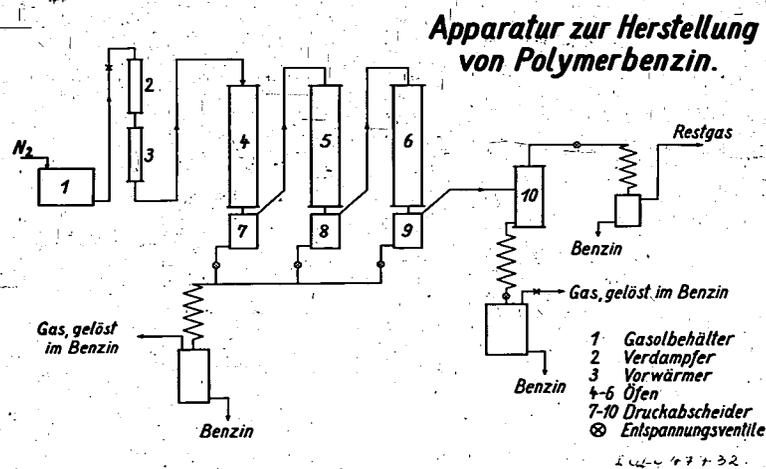
Die Beteiligten bringen ihre Erfindungen und Erfahrungen auf den begrenzten Gebieten in die betreffende Organisation ein. Die darüber geschaltete Process Management hat zwei Aufgaben: sie muß die bei ihr zusammenlaufenden Erfahrungen an die jeweils beteiligten Ölfirmen weitergeben und ferner die gemeinsamen Erfindungen und Erfahrungen an Dritte verwerten. Eine besondere Rolle spielt die neben den Ölfirmen beteiligte Konstruktionsfirma Kellogg.

Neben der Process Management besteht eine Reihe ähnlicher Organisationen. Von größerer Bedeutung ist die Universal Oil, die als Hauptgebiet das Kracken hat. An der Universal Oil sind 8 Ölgesellschaften beteiligt, und zwar handelt es sich dabei teilweise um dieselben Ölfirmen, die auch an der Gasoline Products teilhaben. Für uns von Interesse ist ferner die JUIK, ein Zusammenschluß der Standard Oil of New Jersey, Union Oil, Standard Oil of Indiana und Kellogg. Die JUIK hat als Arbeitsgebiet die Schmierölraffination mit Propan und die Schmierölextraktion.

Die bisher von uns getroffenen Vereinbarungen betreffen Weiterverarbeitungsverfahren auf dem Ölgebiet, die für uns in Deutschland im Zusammenhang mit den Aufgaben des Vierjahresplans wichtig sind. So erhalten wir von der Polycor zur Verwertung in Deutschland alle Erfindungen und Erfahrungen dieser Gruppe für die Dehydrierung von Propan und Butan zu den entsprechenden Olefinen, ferner die thermische und katalytische Herstellung von Polymerben-



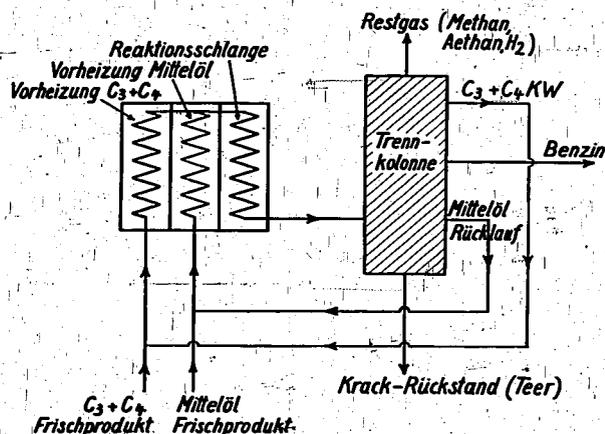
zin aus normalerweise gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Verfahren, die zur Verwertung der bei der Hydrierung oder beim Fischerverfahren anfallenden Kohlenwasserstoffe von Interesse sind. Wichtig ist vor allem die katalytische Herstellung von Polymerbenzin aus den Olefinen des Fischergasols. Das für diese Zwecke vom Ammonlabor ausgearbeitete katalytische Polymerbenzin-Verfahren ist auf folgendem Schema dargestellt:



Die Olefine aus den olefinhaltigen Gasmischen werden bei Drucken von etwa 20-30 Atm. und Temperaturen von etwa 210° über eine mit Phosphorsäure getränkte Aktivkohle geleitet, wobei 85-90% der Olefine umgesetzt werden zu einem Produkt, das zu etwa 90% aus Benzin besteht. Dieses Benzin zeichnet sich durch einen hohen Klopffwert aus.

Mit der Gasoline Products und der Polycor besteht ferner eine Vereinbarung für das Gas Reversion-Krackverfahren.

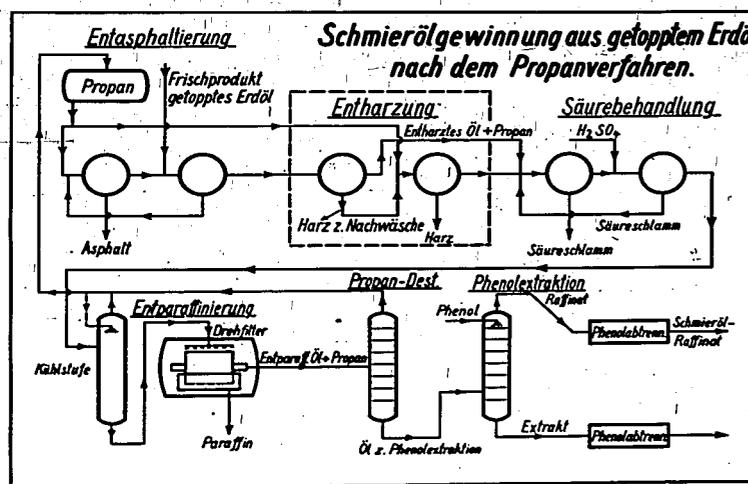
Gas-Reversion



Das Gas Reversion-Verfahren ist eine besondere Ausführung des Krackverfahrens der Gasoline Products in der Weise, daß das Kracken unter Drucken von etwa 70 Atm. bei Gegenwart von Propan und Butan erfolgt. Hierdurch werden höhere Benzinausbeuten und bessere Klopfwerte der Benzine erhalten. Das Verfahren wird voraussichtlich gegenüber den sonstigen Krackverfahren von Vorteil sein insbesondere für die Weiterverarbeitung von Fischersynthese-Produkten. Unabhängig aber davon, ob dieses Verfahren besser als die anderen Krackverfahren oder nur gleichwertig ist, war es für uns wichtig, über ein eigenes Krackverfahren in Deutschland zu verfügen, um zu vermeiden, daß wir auf dem Ölgebiet dadurch in gewissem Umfang vom Ausland abhängig werden, daß wir für Weiterverarbeitungsverfahren laufend Lizenzen in Devisen ins Ausland abzuführen haben. Als Gegenleistung für die deutschen Rechte haben wir den ausländischen Gesellschaften unsere Erfindungen und Erfahrungen auf den betreffenden Arbeitsgebieten für das Ausland überlassen.

Mit der JUIK, die, wie oben erwähnt, über das Propanverfahren verfügt, haben wir ein Abkommen, wonach wir die ausschließlichen Rechte dieser Gruppe zur Verwertung in Deutschland erhalten. Unsere Erfahrungen für das Propanverfahren fließen im Ausland an die JUIK. Wir sind an den Lizenzentnahmen der JUIK im Ausland mit einem geringen Prozentsatz beteiligt. Diese günstige Regelung wurde dadurch ermöglicht, daß grundlegende Patente für das Propanverfahren in Deutschland und zum Teil auch im Ausland auf Grund von frühzeitiger Entwicklungsarbeit der Hochdruckversuche auf diesem Gebiet in Händen der I.G. sind.

Das Propanverfahren ist auf der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.



Das Prinzip des Propanverfahrens besteht darin, daß die asphaltartigen Rohschmieröle mit Propan vermischt werden. Hierdurch werden die Asphalte und Harze ausgefällt. Der Grad der Asphalt- und Harzabtrennung wird durch Temperatur und Druck kontrolliert. Die der-

art von Asphalten und Harzen befreiten Rohschmieröle werden -eventuell nach einer zwischengeschalteten Säurebehandlung- durch Entspannung des Propans abgekühlt. Hierdurch scheidet sich das Paraffin ab, das mittels Drehfiltern abgetrennt wird. Man erhält derart ein weitgehend gereinigtes und entparaffiniertes Schmieröl, das gegebenenfalls durch eine weitere Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, z.B. Phenol, in Schmieröle mit hohem V.I. und wasserstoffarmen Extrakt zerlegt werden kann. Das Propanverfahren wird neuerdings in zunehmenden Maße in der amerikanischen Ölindustrie angewandt und ist das gegebene Aufbereitungsverfahren für solche Rohöle, die größere Asphaltmengen enthalten. Die deutschen Erdöle sind fast ausschließlich derartige stark asphalthaltige Rohöle, aus denen durch Anwendung des Propanverfahrens, im Gegensatz zu den Destillationsverfahren, die maximalen Mengen an Schmierölen und auch Cylinderölen gewonnen werden können. Im Hinblick auf die zunehmende Erdölförderung in Deutschland und die Pläne zur Eigenversorgung auch auf dem Schmierölgebiet war es deshalb von großer Bedeutung, die Erfindungen und insbesondere die Erfahrungen der amerikanischen Ölindustrie für die Aufarbeitung der deutschen Erdöle nutzbar machen zu können.

Von den z.Zt. schwebenden Verhandlungen über neue Arbeitsgebiete seien die Verhandlungen über das katalytische Cracken erwähnt. Es besteht die Möglichkeit, daß wir auf diesem Gebiet mit der Kellogg und Anglo Iranian Oil zu einer Vereinbarung kommen werden. Das Cracken mit Kontakten wird von der Ölindustrie z.Zt. mit großem Interesse verfolgt. Die Standard mißt dem katalytischen Crackverfahren eine große Bedeutung bei. Das Verfahren besteht darin, daß Gasöle drucklos bei den üblichen Cracktemperaturen von etwa

450°C über Kontakte gekrackt werden. Die günstigsten Kontakte sind bisher Aluminiumsilikate, wie sie in bestimmten natürlichen Erden vorliegen. Die Kontakte verlieren ihre Aktivität sehr schnell. Man rechnet mit Krackperioden von nur etwa 20 Minuten. Anschließend muß der Kontakt etwa 40 Minuten regeneriert werden. Die amerikanische Ölindustrie sieht aber in diesen kurzen Kontaktperioden keine besondere Komplikation.

Die Ergebnisse beim katalytischen Kracken verglichen mit dem rein thermischen Kracken sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Vergleich von katalytischem Kracken mit rein thermischem Kracken
von West Texas Gasöl (Spez.Gew.= 0,869)

	Katalytisches Kracken	Thermisches Kracken
<u>Benzin</u>		
Ausbeute Vol.%	63,8	61,5
Klopffwert O.Z.	80,5	72
<u>Gasöl</u>		
Ausbeute Vol.%	23,1	—
Spez.Gew.	0,904	—
<u>Heizöl</u>		
Ausbeute Vol.%	—	32
Spez.Gew.	—	1,0
<u>Gas</u>		
Gew.%	7,1	10
<u>Koks + Verl.</u> Gew.%	13,3	0,1

Wie aus der Gegenüberstellung hervorgeht, wird beim katalytischen Kracken eine etwas höhere Benzinausbeute erhalten mit einem wesentlich besseren Klopffwert. Außerdem fällt beim katalytischen Kracken kein Heizöl an, sondern ein brauchbares Gasöl. Die Vorteile des Verfahrens liegen also in zwei von der Ölindustrie erstrebten Richtungen, nämlich einmal bessere Klopffwerte des Benzins (Fliegerbenzin) und ferner höhere Gasölausbeute. Der Bedarf an Gasöl ist in dauerndem Steigen begriffen und man rechnet damit, daß der Gasölbedarf etwa 1943 dieselbe Größenordnung wie der Benzinbedarf erreicht haben wird. Das katalytische Krackverfahren kommt also dieser erhöhten Nachfrage nach Gasöl entgegen, auf Kosten von Heizöl, das bisher in der Ölindustrie im Überschuß anfällt.

4) Über den Entwicklungsstand des Kohlenstaub- Aldinger
motors sowie über Versuche und Erfahrungen
mit aufbereitetem Brennstaub.

Die ersten Versuche, die Energie explosiver Kohlenstaub-Luftgemische in einer Kraftmaschine nutzbar zu machen, wurden schon von Diesel in den Neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts gemacht. Greifbare Erfolge hatte darin allerdings erst Pawlikowski seit dem Jahr 1916. Auch in Oppau wurden in den Jahren 1925-1930 ausgedehnte Versuche in dieser Richtung durchgeführt. Die größten Schwierigkeiten verursachte dabei die Asche, die sich teilweise zwischen Zylinderwand und Kolben zwängte und dort wie ein Schleifmittel wirkte. Diese Schwierigkeiten sind heute teilweise überwunden, da im letzten Jahrzehnt neue, verschleißfestere Werkstoffe durch Zusätze von Chrom und Mangan entwickelt wurden. Damit hat nun, von der technischen Seite her gesehen, der Verschleiß beim Kohlenstaubmotor wesentlich an Bedeutung verloren, doch ist er in wirtschaftlicher Hinsicht wegen der durch die Vergütung höheren Materialkosten nach wie vor untragbar. Unser Interesse beschränkt sich deshalb heute auf die Erzeugung eines Brennstaubes mit niederem Zündpunkt, kurzer Brennzeit und mit geringstem Aschegehalt.

Der durch Druckextraktion aus Steinkohle nach dem Verfahren von Dr. Pott gewonnene Extrakt stellt mit weniger als 0,06% Asche eine praktisch aschefreie Kohle dar. Der Selbstzündpunkt des reinen Extraktes liegt im Sauerstoffstrom mit 550°C so hoch wie bei Steinkohlenteeröl. Bei 260°C wird er weich und zähflüssig. Aus diesem Grunde war ein Betrieb des Kohlenstaubmotors (siehe Bild 1) nicht

möglich.



Bild 1

Zur Erhöhung des Erweichungspunktes wurde nun der Extrakt mit Salpetersäure behandelt. Diese Nitrierung ergibt eine Erhöhung des Erweichungspunktes auf über 1000°C und gleichzeitig eine Erniedrigung des Zündzeitpunktes auf etwa 270°C . Diese nitrierten Produkte zündeten auch im Motor sehr gleichmäßig und verursachten im Zylinderraum keinerlei Verklebungen mehr.

Die folgende Abbildung 2 zeigt den Vergleich von verschiedenen Kohlearten mit Gasöl.

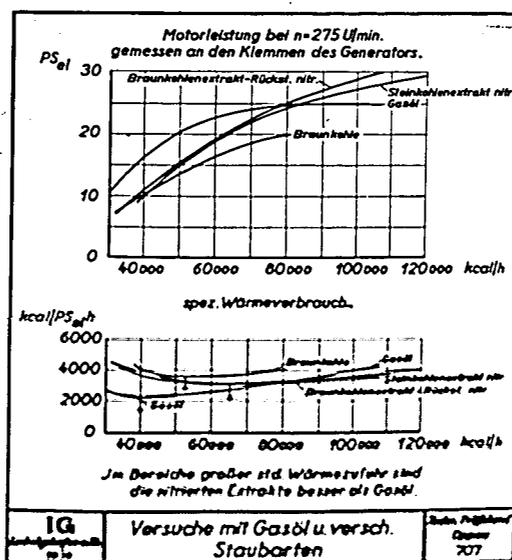


Bild 2

Im Bereich geringer Motorleistung ist Gasöl im Verbrauch günstiger als Kohlenstaub, was ohne weiteres auf den behelfsmäßigen Umbau unseres Motors zurückzuführen ist. Dagegen ist die erreichte Höchstleistung bei nitriertem Steinkohlenextrakt und bei nitriertem Braunkohlenextrakt-Rückstand höher als bei Gasöl. Aus der Elementaranalyse geht hervor, daß bei der Behandlung mit Salpetersäure einmal Stickstoff und Sauerstoff in Form von Nitrogruppen und darüber hinaus noch weitere Mengen Sauerstoff angelagert werden. Man muß sich nun vorstellen, daß im Zylinder die Nitrogruppen teilweise zerfallen in elementaren Stickstoff und Sauerstoff, was im Zylinder eine höhere Sauerstoffkonzentration, also eine geringe Überladung ergibt. Dies zeigt sich erstens in der gegenüber Gasöl größeren Höchstleistung der nitrierten Proben und zweitens auch in der Verschiebung des Verbrauchsminimums gegenüber Braunkohle und Gasöl in den Bereich höherer stündlicher Staubzufuhr.

Bemerkenswert sind bei den Versuchen die Analysen der Abgase. Diese enthalten nämlich Sauerstoff und Kohlensäure, während im Auspuff doch immer noch ungefähr 10-15Gew.% des zugeführten Kohlenstaubes als feste Bestandteile aufgefangen werden.

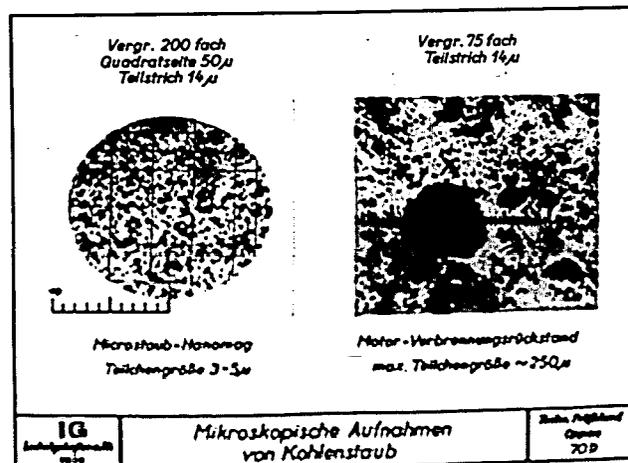


Bild 3

Abbildung 3 zeigt links den Brennstaub in seiner ursprünglichen Größe und rechts den Verbrennungsrückstand. Das Auftreten dieses Rückstandes veranlaßte uns, den Verbrennungsvorgang von Kohlenstaub mit anderen Brennstoffen zu vergleichen und uns eine Vorstellung von den Größenverhältnissen zu machen, ähnlich, wie es Prof. Nußelt und Bleibtren für verschiedene Kesselfeuerungen durchgeführt haben.

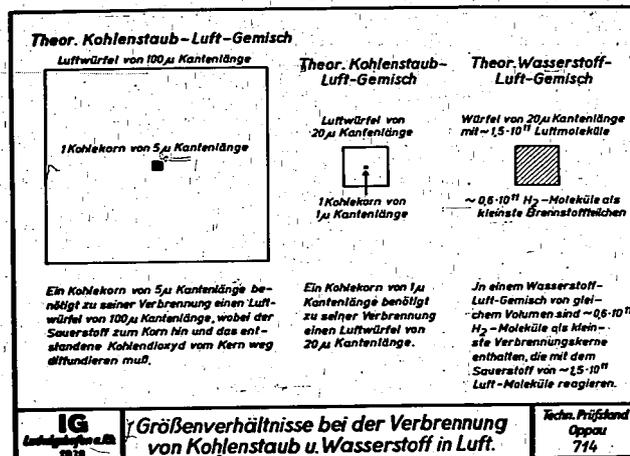


Bild 4

Aus diesem Vergleich wird ersichtlich, daß die Verbrennung eines Gases eine Volumenreaktion ist, denn jedes Gasmolekül hat sein Sauerstoffmolekül direkt neben sich liegen, während bei den Kohlenstaubkörnern eine Oberflächenreaktion vorliegt, die mit der Diffusion von Sauerstoff zum Korn hin und mit der Diffusion von Kohlendioxid vom Korn weg verbunden sein muß. Das Kohlenstaubkorn ist nun bei der Verbrennung im Zylinder nicht in Ruhe und die Diffusion des Sauerstoffes wird wesentlich von der Bewegung des Korns unterstützt. Andererseits kommt ja die Verbrennung nicht als reine Oxydation des ganzen Staubkorns zustande, sondern es spielt die Zersetzungsreaktion des hochmolekularen Kohlekorns eine wesentliche Rolle. Diese Reaktion hat man sich als Abbrand der flüchtigen Bestandteile und der bei der

Erwärmung auftretenden Schwelprodukte vorzustellen, die schneller abbrennen als der dabei entstehende feste Verkokungsrückstand, der teilweise unverbrannt den Brennraum wieder verläßt und im Motor einen hohen Schmierölverbrauch bedingt. Um nun nähere Erkenntnisse über den Ablauf der Verbrennung zu erhalten, haben wir den Zylinderkopf des Motors angebohrt und ein Glasfenster eingebaut. Dabei zeigt sich bei allen Staubarten gegenüber Gasöl ein wesentlich längeres Nachbrennen. Auch das Auftreten der glühenden Koks- und Ascherückstände läßt sich bei jeder Motorumdrehung durch das Fenster direkt beobachten.

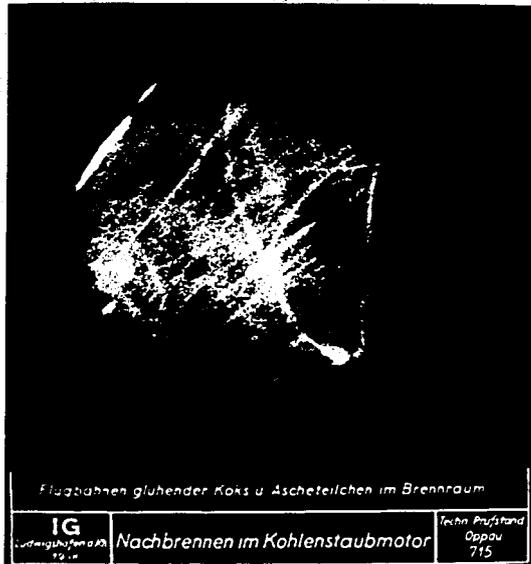


Bild 5

Aus der Breite der hellen Flugbahnen läßt sich schließen, daß es sich um ziemlich große Körner handelt, mit einem Durchmesser bis zu etwa 300μ .

Die für eine Beschleunigung und damit für eine Vervollständigung der Verbrennung vorhandenen Wege sind:

- 1) gute Durchmischung, damit eine gleichmäßige Verteilung des Kohlenstaubes im Luftvolumen vorhanden ist.
- 2) Es muß dafür gesorgt werden, daß während der Verbrennung eine gleichmäßige Bewegung der Staubteilchen in dem Luftvolumen vorhanden ist, damit die Oberfläche des Staubkorns immer in neue Sauerstoffzonen kommt.
- 3) Da das Abbrennen eines Kohlenstaubkorns teilweise eine Oberflächenreaktion ist, kann durch feinere Mahlung jedes Korn für die Aufnahme des Sauerstoffes aufgeschlossen werden. Damit ist dann gleichzeitig auch die Wärmeaufnahmefähigkeit erhöht, was einen geringeren Zündverzug und einen niederen Zündpunkt beim feineren Kohlenstaub ergibt.
- 4) Wir können die Verbrennung dadurch beschleunigen und vervollständigen, daß mit chemischen Mitteln die Zerfallsneigung des Kohlemoleküls wie bei der Nitrierung der Extrakte erhöht wird. Besonders müßte aber jetzt noch der feste Verkokungsrückstand während des Ablaufes der Verbrennung in irgendeiner Form aktiviert werden, damit er nicht, wie seither, zu größeren Teilchen agglomerieren kann. Gelingt dies, dann ist die ideale Dieselkohle geschaffen, die ohne irgendwelche Rückstände im Motor verbrennt.

Die Energieerzeugungskosten liegen beim Staubmotor mit 4-6 Pf./KWh niedriger als beim Öldiesel mit 7 Pf./KWh. Beiden Arten der Energieerzeugung ist die Elektrizität mit einem Preis von 1,5-3,0 Pf./KWh überlegen, der sich aber durch die Verteilung auf 4-7 Pf./KWh erhöhen dürfte.

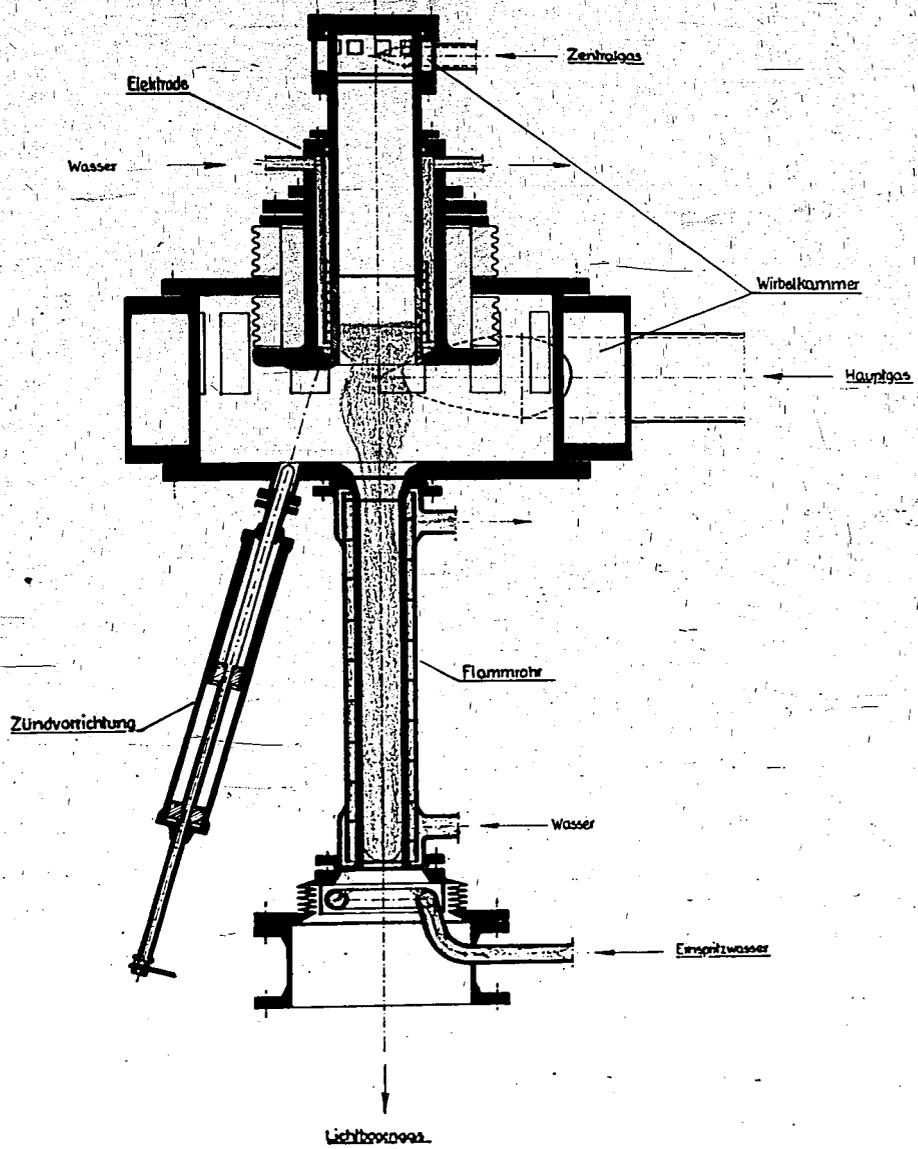
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Kohlenstaubmotor als Langsamläufer technisch betriebsreif entwickelt ist. Die bis jetzt gebauten Motoren erfordern nicht unbedingt eine Entaschung des Brennstaubes. Der Verschleiß wird durch härtere Zylindermaterialien, deren Kosten wirtschaftlich nicht tragbar erscheinen, herabgedrückt. Im Gegensatz zu diesen langsam laufenden Motoren verlangt die Lage am Kraftmaschinenmarkt im Hinblick auf die Anschaffungskosten und den Materialaufwand eine Erhöhung der Drehzahl auf ungefähr 400-500 U/min. Die Möglichkeiten für den schneller laufenden Staubmotor sind lediglich in kürzerer Brennzeit und in einer Verbesserung der Brennvollständigkeit zu suchen, die damit einen besseren mechanischen Wirkungsgrad und einen nicht zu hohen Schmierölverbrauch ergibt. Eine Entaschung der Kohle und eine künstliche Änderung des Molekülaufbaues zur Verbesserung der Zerfallseigung und zur Aktivierung mit Sauerstoff ist wahrscheinlich im Hinblick auf den Schnellläufer notwendig. Endgültige Forderungen an die staubförmigen Brennstoffe können heute noch nicht gestellt werden, da die Entwicklungsarbeiten der Maschinenfabriken erst am Anfang stehen.

Die Zukunft des Kohlenstaubmotors selbst ist noch unklar. Es ist jedoch zu hoffen, daß das Problem im Rahmen des Vierjahresplanes auch von der maschinentechnischen Seite her einen neuen Auftrieb erhält.

5) Lichtbogenverfahren.

P. Baumann

Das Lichtbogenverfahren zur Acetylenherzeugung ist ein Spaltprozeß, der im Gegensatz zu den aus der Ölindustrie bekannten Spaltverfahren bei wesentlich höheren Temperaturen, nämlich bei solchen über 1000° , insbesondere bei $1200-1600^{\circ}$ und höher arbeitet, während sich die Crack-Verfahren der Ölindustrie bei $400-650^{\circ}$ abspielen. Für die Acetylenherzeugung nach dem Lichtbogenverfahren ist es im Gegensatz zu anderen Verfahren nicht nötig, reine Gase zu verarbeiten; der Lichtbogen kann mit beliebigen Kohlenwasserstoffgemischen betrieben werden und stellt heute das wirtschaftlich am günstigsten arbeitende Spaltverfahren zur chemischen Verwertung des Kohlenstoffs in Hydrierabgasen dar.



IG
Ludwigshafen a. Rh.
1938

7000 KW Lichtbogenofen.

46 884

Abbildung 1 gibt eine Übersicht über die heutige Form des für die Acetylenherzeugung entwickelten Lichtbogenofens. Die dem Lichtbogen tangential zugeführten Gase durchstreichen das Flammrohr mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 m/sec. (entsprechend der Schallgeschwindigkeit unter den Betriebsbedingungen). Bei einer durchschnittlichen Länge des Flammrohres von 1 m sind die Lichtbogengase somit etwa $\frac{1}{1000}$ sec lang der Hochspannungsentladung ausgesetzt. Die 1600° heißen Gase aus dem Flammrohr werden unmittelbar hinter dem Ende der Lichtbogenbehandlung durch direktes Einspritzen von Wasser auf Temperaturen $100-200^{\circ}$ abgeschreckt.

Der Flammbogenofen wird mit Gleichspannung von 6-7 KV betrieben. Für diesen Zweck sind zusammen mit BBC, Mannheim besondere Quecksilberdampf-Gleichrichteranlagen für hohe Spannungen und große Ströme entwickelt worden. Ein Betrieb des Lichtbogenofens mit Wechselstrom führt nicht zu befriedigenden Ergebnissen, weil unter den Betriebsbedingungen des Flammbogenofens stets der elektrische Stromtransport vom Wasserstoff übernommen wird, der eine große elektrische Leitungsfähigkeit besitzt. Beim Betrieb mit Wechselstrom verschwinden bei dem Spannungsdurchgang durch 0 die elektrisch geladenen Teilchen so rasch, daß beim erneuten Anstieg der Spannung nicht mehr genügend Elektrizitätsträger vorhanden sind, um den Stromtransport zu übernehmen. Der Lichtbogen müßte also dauernd erneut gezündet werden. Dies würde eine wesentliche Komplizierung der Apparatur erfordern. Außerdem ist beim Betrieb mit Wechselstrom der erzielbare elektrische Leistungsfaktor ($\cos \varphi$) so niedrig, daß der Lichtbogenbetrieb unwirtschaftlich wird. Parallel gehend hiermit erniedrigt sich die Acetylenkonzentration in dem Lichtbogengas auf 6-10% gegenüber 16-20% bei Betrieb mit Gleichstrom.

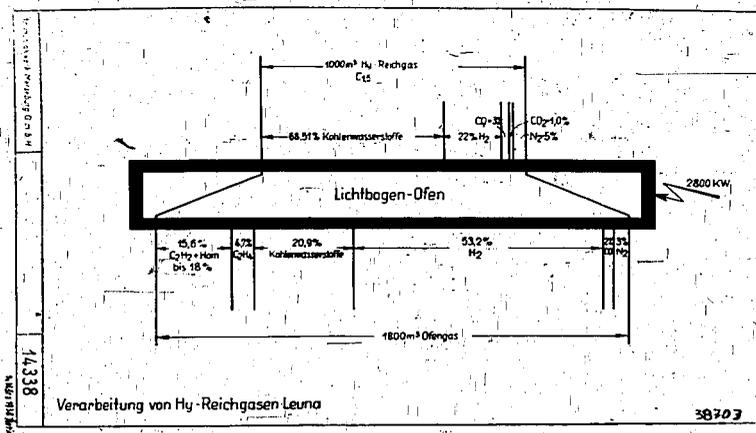
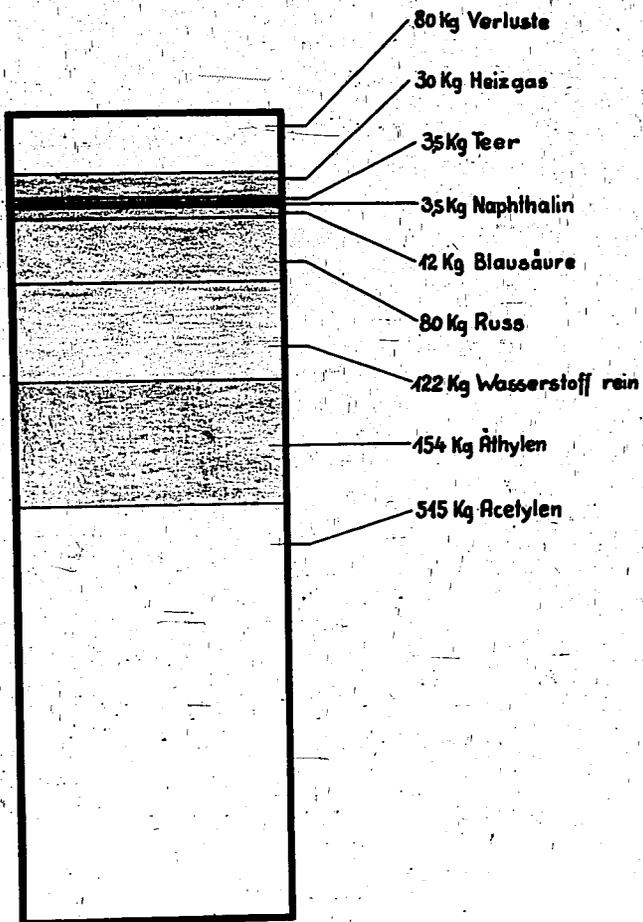


Bild 2

Bild 2 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse bei Verarbeitung von Hy-Reichgasen in Leuna im Lichtbogenofen. Man erhält aus 1000 m³ Hy-Reichgasen mit einem mittleren C von 1,5 (1,5 Mole Kohlenstoff pro Mol Gasgemisch) 1800 m³ eines Gasgemisches mit einer Acetylenkonzentration von 16-18% (bei besonderer Wahl der Betriebsbedingungen bis 23%). Theoretisch könnte man bei völliger Umsetzung aus Methan 25%, aus Äthan 33,3% und aus Propan 37,5% Acetylen erzielen. Neben Acetylen enthält das Lichtbogengas etwa 5% Äthylen, 20% Paraffinkohlenwasserstoffe, 53% Wasserstoff. Mit dem Acetylen fallen höhere, stark ungesättigte Produkte, wie Diacetylen, Vinylacetylen, Allen, Methylacetylen in einer Konzentration von zusammen 0,6-0,8% an, ferner Spuren von 1,3 Butadien, Äthylacetylen, Propanylacetylen und Phenylacetylen. Je nach der Acetylenkonzentration fallen pro 100 kg Acetylen vom Lichtbogen 10-15 kg Ruß an. Außerdem enthält das Lichtbogengas geringe Mengen von Blausäure (im allgemeinen 3 g pro m³), die aus dem zum Lichtbogen gehenden

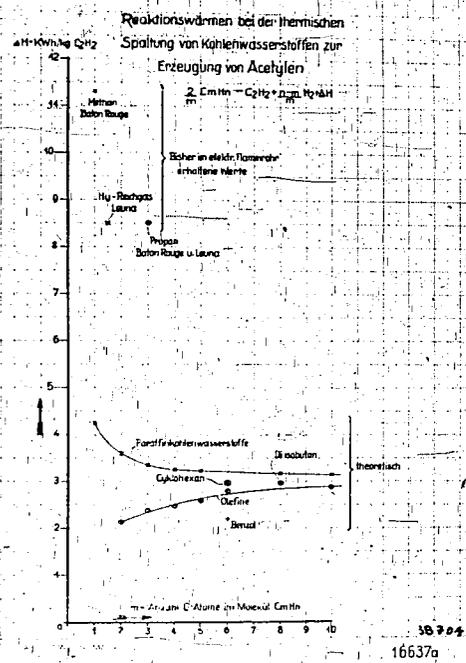
elementaren Stickstoff gebildet wird. Weiterhin enthält das Lichtbogengas Spuren von Naphtalin und Teer (1 g/m^3). Der zum Lichtbogen gehende organische Schwefel wird ziemlich weitgehend zu Schwefelwasserstoff umgewandelt. Zerlegt man das Lichtbogengas so, daß die darin noch enthaltenen Paraffinkohlenwasserstoffe für sich getrennt gewonnen werden, so kann man diese erneut der Lichtbogenbehandlung zuführen, wodurch sich die neu zuzuführende Kohlenwasserstoffmenge entsprechend verringert. Man kommt auf diese Weise zu einer restlosen Aufarbeitung von Kohlenwasserstoffen im Lichtbogenofen, wie sie aus Fig. 3 ersichtlich ist. Mehr als 90% der Kohlenwasserstoffe von Hy-Reichgasen fallen als verwertbare Produkte an.



Restlose Aufarbeitung von 1000 kg
Hy.-Reichgas im Lichtbogenofen.

IG
Ludwigshafen a. Rh.
1938

46987



Figur 4

Figur 4 gibt eine Übersicht über den theoretischen Energieaufwand für die Acetylenherstellung und den effektiven Energieaufwand bei der Lichtbogenbehandlung. Als Ordinate ist dabei direkt der Energieaufwand in kWh/kg Acetylen aufgetragen. Beim Vergleich des effektiven Energieverbrauchs mit dem theoretischen Energieverbrauch ist zu berücksichtigen, daß im Lichtbogen nicht nur für die Acetylenherstellung sondern auch für die Erzeugung von Äthylen und Ruß Energie aufgewendet werden muß. Berücksichtigt man diese Energieverbräuche, so ergibt sich, daß der Lichtbogen mit einer Energieausbeute von 60-65% arbeitet. Die übrige Energie wird größtenteils über die heißen Lichtbogengase an Kühlwasser abgeführt. Es war überraschend, daß für die Verarbeitung von Hy-Reichgasen mit einem

$C_{1,5}$ der Energieaufwand derselbe ist wie bei der Verarbeitung von Propan, da man nach dem Verlauf der theoretischen Kurve für das Hy-Reichgas einen höheren Energieaufwand hätte erwarten müssen. Dieses Resultat ist zu erklären durch die Übereinanderlagerung der Energieverbräuche im Lichtbogen für die Acetylen-, Ruß und Äthylenbildung; beim Verarbeiten von Propan ist die anfallende Rußmenge im allgemeinen wesentlich höher als bei der Verarbeitung von Hy-Reichgasen.

Die beiliegende Tabelle (Anlage 1) gibt einen Vergleich der verschiedenen Verfahren zur Acetylenherzeugung.

Bei der Verarbeitung des Lichtbogenacetylene müssen der im Lichtbogengas enthaltene Ruß, ferner in den meisten Fällen Blausäure, Teer, Naphtalin und in vielen Fällen die höheren Acetylene aus dem Gase entfernt werden. Die Entfernung des Russes geschah früher in einer Schlammwäsche mit heißem Wasser. In Leuna durchgeführte Versuche zeigten, daß man den Ruß in trockener Form unmittelbar aus dem Lichtbogengas mittels Schlauchfiltern (Beth-Filter) abscheiden kann. Die Wassereinspritzung in das heiße Lichtbogengas wird dabei so einreguliert, daß ein Gas mit etwa 100°C bei einem Taupunkt von etwa 85° , also ein überhitztes Gas, anfällt, das unter 100° durch die Schlauchfilter entstaubt wird. Überraschenderweise zeigte sich, daß der auf diese Weise gewonnene Ruß sehr gute Eigenschaften als Kautschukruß hat. Der Ruß ist charakterisiert durch einen hohen Gehalt an Empyreuma (etwa 7%). Dieses Empyreuma scheint teilweise die Funktion eines Weichmachers zu besitzen. Sollte sich der hohe Empyreumgehalt irgendwie schädlich erweisen, so kann der Ruß durch eine nachträgliche Behandlung mit hochgespanntem Dampf ohne nennenswerte

Spesen auf einen niedrigeren Empyreumagehalt gebracht werden.

Bei kleinen Anlagen bietet die Beseitigung der Blausäure im abgehenden Waschwasser keine Schwierigkeiten. Für große Anlagen wurde ein neues Verfahren zur Beseitigung der Blausäure entwickelt, das wie folgt arbeitet: die Blausäure wird gleichzeitig mit der Abkühlung des heißen Gases hinter dem Beth-Filter ausgewaschen. Das ablaufende heiße blausäurehaltige Wasser wird im Vakuum entgast, wobei ein Gas mit 50% Blausäure, 30% Kohlensäure, 20% Acetylen (höhere Acetylene) anfällt, das entweder abgefackelt oder bei Bedarf auf reine Blausäure aufgearbeitet werden kann.

Die Beseitigung des Teers und Naphtalins und des Schwefelwasserstoffes aus dem Lichtbogengas geschieht nach dem bekannten Verfahren der Kokereigasindustrie.

Bei der chemischen Verarbeitung des Lichtbogenacetylens haben sich in vielen Fällen die höheren Acetylene, insbesondere das Diacetylen, als störend erwiesen. Die Entfernung dieser Produkte geschieht in einfacher Weise durch eine Ölwäsche, in der das Lichtbogengas mit einer genau dosierten Menge Gasöl gewaschen wird. Das Gasöl wird in einem Ausgaser unmittelbar darauf mit irgendwelchen im Prozeß auftretenden Abgasen entgast und im Kreislauf gefahren. Man kann mit dem Ausgaser-Gas das Diacetylen wieder erneut vor den Lichtbogen geben und hierdurch eine Neubildung von Diacetylen praktisch unterdrücken.

Von den verschiedenen bearbeiteten Verfahren zur Konzentrierung des Lichtbogenacetylens hat sich bisher als günstigstes ein Auswaschverfahren mit Wasser erwiesen. Hierbei wird das Lichtbogengas unter 15 at. mit Wasser gewaschen und das Acetylen enthalten-

de Waschwasser anschließend in mehreren Stufen entgast, wobei ein 95%iges Acetylen anfällt. Eine solche Acetylenkonzentrierung ist jedoch nur dann wirtschaftlich, wenn für die aus dem Acetylenwascher anfallenden acetylenfreien Gase eine Verwendung unter Druck vorliegt.

Bei der bisher unternommenen Verarbeitung des Lichtbogenacetylens auf Acetaldehyd lag eine solche Verwendung der acetylenfreien Restgase unter Druck nicht vor. Es wurde daher angestrebt, das Acetylen ohne Konzentrierung in verdünnter Form, wie es im Lichtbogengas anfällt, auf Acetaldehyd zu verarbeiten. Diese Verarbeitung kann nach den Ergebnissen der Anlage in Leuna als betriebs-sicher gelöst bezeichnet werden.

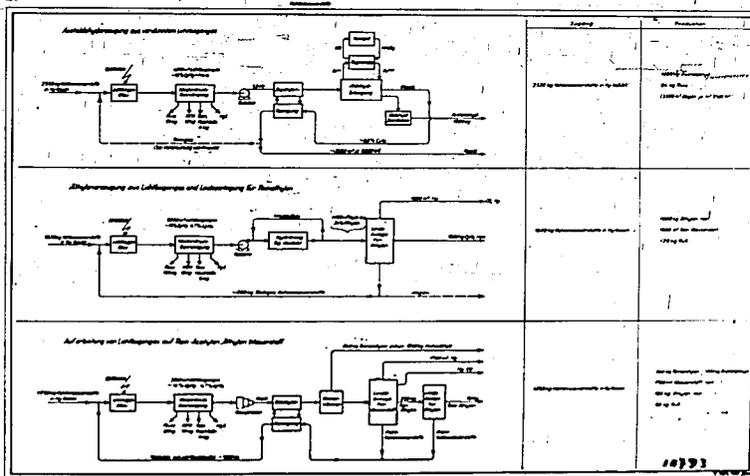


Bild 5

Bild 5 stellt in der obersten Gruppe ein Schema über die Acetylenverarbeitung auf Acetaldehyd, wie sie in der Anlage Leuna durchgeführt wurde, dar. Die eingetragenen Mengen beziehen sich jeweils auf Erzeugung von 1 000 kg Acetaldehyd. Die erste technische Licht-

bogenanlage kam 1933 in Baton Rouge in Betrieb. Das Lichtbogenacetylen wurde in der Gasphase über einen festen Kontakt bei Temperaturen zwischen 300-425° zu Acetaldehyd hydratisiert und der Aldehyd anschließend zu Essigsäure oxydiert. Die Aldehydstufe erwies sich jedoch als nicht befriedigend. In der Anlage Leuna wurde die Aldehyderzeugung aus Lichtbogenacetylen erstmalig großtechnisch mit quecksilberhaltigen schwefelsauren Eisenlösungen durchgeführt, ähnlich wie bei der Verarbeitung von Karbidacetylen auf Acetaldehyd. Es zeigte sich, daß man den in einem Arbeitsgang notwendigen praktisch quantitativen Acetylenumsatz mit einer geringfügig abgeänderten Kontaktlösung erzielen kann. In der Anlage Leuna gelingt es, in einem Arbeitsgang das Acetylen des Lichtbogengases auf 0,5-1% Acetylen im Abgase von der Aldehydsynthese umzusetzen. Während in Baton Rouge in den Jahren 1933 bis 1935 über den erzeugten Aldehyd 2000 t Essigsäure produziert wurden, hat die Anlage Leuna in den Jahren 1936 bis heute eine Aldehydmenge erzeugt, die etwa 5000 t Essigsäure entspricht. Der Leunaer Aldehyd geht zurzeit restlos nach Schkopau zur Verarbeitung auf Buna.

Außer der Erzeugung von Aldehyd ist im kleinen Maßstab bisher aus verdünntem Lichtbogenacetylen die Erzeugung von Aceton, Äthylen, Äthylidendiacetat, Vinylacetat, Natriumacetat und Vinylchlorid und die der Chlorderivate des Acetylen erfolgreich gelöst worden.

In neuerer Zeit gewann die Erzeugung von Äthylen aus Lichtbogenacetylen besonderes Interesse. In der L.K.-Abteilung Lu wurde ein paladiumhaltiger Kontakt, der bei 180-220° arbeitet, erprobt. Nachdem die Aldehyderzeugung in Leuna im Mai 1938 stillgelegt wird, soll die Anlage Leuna bis September 1938 auf Erzeugung

von 200 Moto Äthylen umgestellt werden. Die mittlere Gruppe von Bild 5 zeigt ein Schema des Verfahrens bei Herstellung von Äthylen aus Lichtbogenacetylen.

Für das Buna-Werk Hülse war ursprünglich beabsichtigt, die benötigte Aldehydmenge durch direkte Verarbeitung des verdünnten Lichtbogenacetylen, wie in der Anlage Leuna, zu erzeugen. Um jedoch hinsichtlich der Verarbeitungsmöglichkeiten des Acetylen völlig unabhängig zu sein, wurde untersucht, ob man in Kombination mit der geplanten Lindezerlegung der Abgase hinter der Acetylenverarbeitung ohne Verteuerung des Acetylen eine Acetylenkonzentrierung durchführen kann. Es zeigte sich dabei, daß der Preis des Lichtbogenacetylen durch eine zwischengeschaltete Acetylenkonzentrierung mit Wasserwäsche kaum beeinflußt wird. Die unterste Gruppe von Bild 5 zeigt das Schema des Verfahrens zur Herstellung von Reinacetylen, Reinwasserstoff und Reinäthylen aus Lichtbogenacetylen.

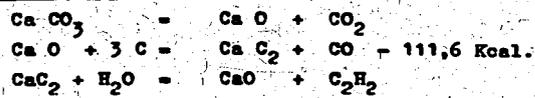
Der Gestehpreis des Lichtbogenacetylen richtet sich nach dem Preis der elektrischen Energie und der verarbeiteten Kohlenwasserstoffe und außerdem nach den für die Nebenprodukte Ruß, Wasserstoff und Äthylen erzielbaren Gutschriften. Im Ruhrgebiet dürfte der Acetylenpreis, wenn man auf eine Gutschrift für Ruß verzichtet und das Äthylen zum Heizwert einsetzt, ein Acetylenpreis zu erzielen sein, der mindestens 25-30% unter dem des Karbidacetylen liegt. Dabei ist das Anlagekapital für die Acetylenherzeugung nach dem Lichtbogenverfahren etwa $\frac{1}{3}$ von dem des Karbidverfahrens bzw., wenn man die Lindezerlegung als Wasserstoffherzeugungsquelle mit auf das Acetylen schlägt, etwa 60% von dem des Karbidverfahrens.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Lichtbogenverfahren und die Verarbeitung des Lichtbogengases heute technisch gut entwickelt sind. Der Schwerpunkt weiterer Entwicklungsarbeiten liegt in der Erprobung größerer Lichtbogeneinheiten, die wegen der Konkurrenz gegen die großen Einheiten im Karbid notwendig sind. Als Vorarbeit für das Buna-Werk Hüls ist bereits eine 7000 KW Großgleichrichter-Lichtbogeneinheit in Zusammenarbeit mit BBC in Auftrag gegeben.

Rüzy

Erzeugen von Acetylen.

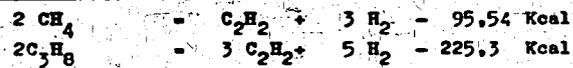
A. Nach dem Calciumcarbidverfahren:



Aufwände für Erzeugung von 1 kg Acetylen

	Theoretisch	Praktisch
Kalkstein	3,78 kg	5,67 kg
Kohle (Steinkohle)	1,36 kg = 10700 WE	0,82 kg (8000 WE/kg) = 6600 WE 1,54 kg (7000 WE/kg) = 10800 WE 17400 WE
Wasser	0,7 kg	2,36 kg
Elektrische Energie	5,0 kWh	1,38 kg
Gutschrift für CO	0,86 m ³	9 - 10 kWh

B. Durch Spalten von Kohlenwasserstoffen.



Aufwände für Erzeugung von 1 kg Acetylen

1) Lichtbogenverfahren.

bisherige Produktionskapazität 330 kg Acetylen/Std.

a) Verarbeitung von Methan, einfacher Durchgang

	Theoretisch	Praktisch
Acetylenkonzentration im Spaltgas		14 %
Heizwert aus Methan	8500 WE	9000 WE
kg Methan im Zugang	1,23	2,8
Elektrische Energie	4,5 kWh	11,3 kWh
Anfallende Rußmenge	—	0,10 kg
Abgas	2,58 m ³ H ₂	5,92 m ³ 60 %ig. Wasserst. 5200 WE/ m ³ Gas

b) Verarbeitung von Ry - Reichgasen, restlose Aufarbeitung.

	Theoretisch	Praktisch
Acetylenkonzentration im Spaltgas		16 - 18 %
Heizwerte aus dem Gase	9000 WE	11000 WE
kg Kohlenwasserst. im Zugang	1,18	1,75
Elektrische Energie	4,05 kWh	8,5 kWh
Anfallende Rußmenge		0,13 kg
Abgas H ₂ rein		2,7 m ³
C ₂ H ₄ rein		0,2 kg
Wärmeverbrauch je kg Acetylen (1 kWh = 3200 WE in Kohle)		38200 WE

2) Spalten von Methan durch partielle Verbrennung mit Sauerstoff (Klein-Sachse Amm. Labor Op)

bisherige Produktionskapazität 25 kg Acetylen/Std.

	Theoretisch	Praktisch
Acetylenkonzentration im Spaltgas		9 %
Heizwert aus Methan	12000 WE	18500 WE
kg Methan im Zugang	1,51	3,57
m ³ O ₂ im Zugang		2,71
Abgas nach Konvertierung des restl. Methans		10 m ³ 33% CO 66% H ₂
Entsprechende Methanolproduktion zur Unterbringung dieses Gases		3,3 kg Methanol

3) Verfahren der Ruhrochemie, Vakuum-Regenerativ-Ofen.

bisherige Produktionskapazität etwa 6 kg Acetylen/Std.

	Theoretisch	Praktisch
Acetylenkonzentration im Spaltgas		11 %
Heizwert aus Methan	12000 WE	25500 WE
kg Methan im Zugang	1,23	3,15
Elektrische Energie		4,75 kWh
Abgas		4,25 m ³ 90 %ig. H ₂
Wärmeverbrauch je kg Acetylen (1 kWh = 3200 WE in Kohle)		30600 WE

38707

Report on Lema oil conference,
22 Dec. 1937:

Benzin market,
hydro developments,
alloys for high pressure equipment,
hydro plant construction,
salt-coal processing,
American oil industry.

BAG Target
3414 3574.1 — 17

0390

BAG Target

3414 30/4.17

Vertraulich.

B e r i c h t

über die Ölbesprechung in Leuna am 22. Dezember 1937.

	<u>Seite:</u>
1) Absatz- und Marktlage für Benzin	3 - 5
2) Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Hydrierung	6 - 16
3) Die Entwicklung der Sonderstähle für die Hochdruckapparaturen	17 - 30
4) Bau von Hydrierungsanlagen und ihre Vereinfachungen	31 - 45
5) Bedeutung und Stand der Salzkohleverarbeitung in Leuna	46 - 48
6) Die Ölindustrie in Amerika	49

28/4/45 - CIO'S TARGET ~~30/4/45~~
30/4.17

COL K. GORDON

~~CIO'S~~ 40 US PETROLEUM

ATTACH 6

LONDON

Anwesend waren nachstehende Herren:

von Berlin: Bann, Fahr, Fischer, Oster, Kretschmann,
Rötger

" Bitterfeld: Bürgin, Lang

" Frankfurt: Dencker, ter Meer, Struß

" Halle: Scharf, Steffenhagen

" Höchst: Jähne, Staib

" Köln: Bachmann

" Leuna: Bütefisch, v. Felbert, Henning, Langheinrich, Sauer,
Schneider, v. Staden, Strombeck, Wälder, Willfroth,
Wyszomirski

" Leverkusen: ---

" Ludwigshafen: Ambros, Böckler, Duden, Pier, Simon, Ströbele,
Wurster

" Oppau: Balz, Fahrenhorst, Goldberg, Grimm, Krauch, Lappe,
Ad. Müller, Müller-Cunradi, Schliephake

" Piesteritz: Ritter

" Wolfen: Petersen .

Absatz- und Marktlage für Benzin.

Fischer.

Der Benzin-Absatz in den Monaten Januar bis November 1937 betrug im Vergleich zum Vorjahr in Tonnen:

	Jan./Nov. 1937	Jan./Nov. 1936	Steigerung
über Gasolin	127 500	119 500	8 000
" DAPG	82 900	59 400	23 500
" Rhenania	80 800	60 600	20 200
als Flugbenzin	48 800	60 000	- 11 200
insgesamt:	340 000	299 500	40 500

Die Aufgabe der Gasolin ist es, innerhalb ihrer Kartellquote den Verkauf so zu steuern, dass sie die erlösstarken Geschäfte fördert. Die Bemühungen, welche eine Steigerung des Anteils der Zapfstellenumsätze am Gesamtgeschäft bestreben, sind erfolgreich gewesen, wie die folgenden Zahlenvergleiche zwischen Gasolin und den andern vier grossen Benzingesellschaften zeigen:

Zapfstellen-Durchschnitts-Umsätze
in Liter pro Pumpe und Monat.

	<u>1932</u>	<u>1937</u>
Gasolin	1 398	3 429
DAPG	1 102	1 825
Rhenania	1 251	2 359
BV	2 551	3 676
Olex	1 166	1 847

Zapfstellen-Gesamtumsatz 1937
in % des Zapfstellen-Gesamtumsatzes 1932.

Gasolin	%
	255
DAPG	165
Rhenania	189
BV	212
Olex	158

Prozentualer Anteil des Zapfstellen-
geschäfts am Gesamtgeschäft.

	<u>1932</u>	<u>1937</u>
	%	%
Gasolin	38	60
DAPG	74	64
Rhenania	60	57
BV	52	59
Olex	53	47

Diese günstige Entwicklung wurde erreicht, obwohl die behördlichen Bestimmungen (Zapfstellenerrichtungsverbot, Einschränkung der Werbung u.a.m.) hemmend wirkten. Der hohe Anteil der Zapfstellenumsätze am Gesamtgeschäft ist besonders bemerkenswert, wenn die Anzahl der auf ein Quotenprozent entfallenden Zapfstellen bei den grossen Benzingesellschaften miteinander verglichen werden.

Zapfstellenanzahl pro Quotenprozent.

Gasolin	445
DAPG	850
Rhenania	600
BV	385
Olex	640

Erhöhung des Zapfstellenumsatzes und Steuerung des Propergeschäftes haben eine günstige Gestaltung des Netto-Erlöses bewirkt. Wenn dieser aus den bekannten Gründen auch noch unter den Erlösen liegt,

welche die I.G. von DAPG und Rhenania ausgeschüttet erhält, so ist doch die ständige Erlösverbesserung beachtlich.

Durchschnittsnettoerlös der I.G. aus Gasolin-Verkäufen.

1935	23,5 Pfg/kg
1936	25,8 Pfg/kg
1937	27,1 Pfg/kg

Das Treibgasgeschäft hat sich im Jahr 1937 ausserordentlich günstig entwickelt. Die Gasolin verkaufte neben der Erzeugung der I.G. auch noch einen grossen Teil der BRABAG-Erzeugung. Der Treibgasabsatz der Gasolin betrug 1937 etwa

13 000 Tonnen	
von der I.G. direkt verkauft wurden	<u>14 760 "</u>
aus dieser Gesamtmenge von	27 760 Tonnen
stammen aus der Leuna-Erzeugung	<u>25 170 "</u>

Es soll versucht werden, im Jahr 1938 entsprechend der steigenden Erzeugung eine Verdoppelung des Umsatzes zu erreichen.

2) Neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Hydrierung.

Dr. Pier

Verdünnter Katalysator.

Für die Entwicklung der Hydrierung in der letzten Zeit waren einerseits autarkische und wehrpolitische Bestrebungen günstig, andererseits ist sie aber durch neue Erkenntnisse und neue Versuchsergebnisse auf dem Hydriergebiet bedingt. So brachte vor allem der sogenannte "verdünnte Kontakt" bei der Gasphase-Hydrierung wesentliche Fortschritte. Außer der Tatsache, daß man mit seiner Hilfe Benzine erhält, die um 5-10 Einheiten bessere Oktanzahl und überdies höhere spezifische Gewichte haben als die bisherigen 5058-Benzine, wird durch seine Einführung eine weitgehende Streckung der Wolframbasis erreicht, was in der jetzigen devisenknappen Zeit ebenfalls von großer Bedeutung ist. Infolge der Verdünnung des neuen Katalysators mit vorbehandelter Bleicherde und infolge seines geringeren Schüttgewichtes beträgt bei ihm die im Liter Katalysatorraum befindliche Gewichtsmenge Wolfram nur ca. 3% derjenigen beim konzentrierten Katalysator 5058. Erwähnt sei, daß in ganz entsprechender Weise ein Molybdän-Katalysator hergestellt werden kann.

Um die Aktivität der verdünnten Katalysatoren aufrecht zu erhalten, ist es nötig, eine bestimmte Schwefelkonzentration im Reaktionsraum aufrecht zu erhalten. Auch dann ist die Anwendung des verdünnten Katalysators nicht ohne weiteres für alle Produkte möglich, da er gegen Phenole und Stickstoffverbindungen empfindlich ist. Bei Erdölmittelölen ist er direkt anwendbar, bei Braun- und Steinkohleprodukten müssen zuvor die Phenole entfernt

werden. Man erreicht dies z.B. durch eine Vorbehandlung oder eine Vorhydrierung des Mittelöles mittels des konzentrierten Katalysators (5058). Die Anwendung von zwei Katalysatoren hat für den Betrieb gewisse Nachteile. Man ist deshalb -wenigstens bei den Braunkohlenteermittelölen- auf Grund von Versuchen in Ludwigshafen dazu übergegangen, auch in der Vorhydrierungsstufe den verdünnten Katalysator anzuwenden. Eine direkte Hintereinanderschaltung des Vorhydrierkatalysators und des Benzinierungskatalysators ist nicht ohne weiteres möglich, da auch der in den Gasen der Vorhydrierstufe enthaltene gebundene Sauerstoff und Stickstoff den verdünnten Katalysator in der Benzinierungsstufe schädigt. Man muß daher eine Schaltung von Vorhydrierungs- und Benzinierungssofen wählen, bei der die in der Vorhydrierung entstehenden schädlichen gasförmigen Anteile vom Produkt abgetrennt werden, **sodaß diese nicht in den Benzinierungssofen gelangt.**

Die Tatsache, daß man mit Hilfe des verdünnten Katalysators Benzine mit besserer Oktanzahl erhält, gibt die Möglichkeit zur Herstellung von Fliegerbenzinen. Die Standard Oil Co. und die ICI stellen solche Fliegerbenzine her; die Standard Oil Co. macht mittels des verdünnten Katalysators aus ausgewählten, wasserstoffarmen Erdölprodukten Fliegerbenzin mit O.Z. 75-77 (nach Zusatz der zulässigen Menge Bleitetraäthyl 89), die ICI stellt aus Steinkohlenmittelöl Fliegerbenzin mit O.Z. 73(mit Blei 87,5) her.

Deutsche Anlagen.

In Leuna konnte die alte Aromatisierung abgestellt werden, da man durch die Einführung des verdünnten Katalysators auf bes-

serem Wege genügend kloppfestes Benzin erhält. Zunächst waren einige technische Schwierigkeiten zu überwinden: der Katalysator kam bei der hohen Gasgeschwindigkeit zum "Tanzen", es trat Abrieb ein und Verschlechterung des Wärmeüberganges im Regenerator, eine Schwierigkeit, die sich (z.B. auch nach Erfahrungen der ICI mit selbst hergestelltem 5058) durch Fahren von oben nach unten beheben läßt.

Scholven, die erste deutsche Steinkohlehydrieranlage, geht sehr gut und hat im Oktober erstmals seine volle Produktion erreicht. Derzeit ist die Produktion etwas geringer, was mit den Erweiterungsumbauten zusammenhängt; die Anlage wird z.Zt. von 125 000 t/Jahr auf 200 000 t/Jahr Benzinerzeugung erweitert. Anfangsschwierigkeiten durch Korrosion in den Vorheizern sind durch Einbauten und Verstärkung der Bögen mit bestimmten Materialien behoben. Bei den Kugelöfen in der Rückstandsaufarbeitung sind mit der Einführung leichterer Füllkörper und durch Einhaltung niedrigerer Temperatur ebenfalls die Schwierigkeiten überwunden. Kleine Störungen verursachen noch Staubansätze an einer Trennwand, doch werden diese vom Betrieb selbst als überwindbar bezeichnet.

Man kann also feststellen, daß man die Verflüssigung junger Steinkohlen jetzt ebenso gut beherrscht wie die Hydrierung der Braunkohle. Bei älteren Steinkohlen, wie sie die ICI z.B. verarbeitet, machen bei 300 atm. Arbeitsdruck die Asphalte noch Schwierigkeiten; man wendet daher für ältere Kohlen zweckmäßigerweise höhere Drucke an. Dadurch wird die Menge an Asphalten verringert und außerdem kann man mit höheren Durchsätzen arbeiten. Für die höheren Drucke sind die Anlagekosten z.Zt. noch verhältnismäßig

hoch, doch werden diese im einzelnen noch überprüft und zu senken versucht.

Eine zweite Steinkohlehydrieranlage, und zwar für 600-700 atm.Druck, ist bei der Gelsenberg Benzin A.G. im Bau.

Bei der Brabag sind zwei Hydrieranlagen in Böhlen und in Magdeburg in Betrieb, die Braunkohlenschwelteer verarbeiten. In beiden Anlagen ist der verdünnte Katalysator seit längerer Zeit eingeführt worden und hat sich sehr gut bewährt. So ist in Böhlen durch die Einführung des neuen Katalysators die Oktanzahl des Autobenzins von 58-59 auf ca. 65 gestiegen und das spezifische Gewicht von 0,716 auf 0,734. Dabei ist eine Wasserstoffersparnis von über 10% eingetreten. Das Benzin kann außerdem jetzt höher abgeschnitten werden, was sich auf die Ausbeute günstig auswirkt.

Im Bau sind in Deutschland, außer Gelsenberg, noch folgende Hydrieranlagen:

- 1) bei der Brabag in Zeitz, eine Anlage, in der aus Braunkohlenschwelteer nach dem TTH-Verfahren Schmieröl und Dieselöl hergestellt werden sollen.
- 2) bei Wintershall in Lützkendorf, eine Anlage, in der im Anschluß an eine Fischer-Anlage Steinkohlenteermittelöl zusammen mit Kogasin auf ein klopfestes Benzin verarbeitet werden soll.

Geplant sind dann noch eine Anlage zur Hydrierung von Rheinischer Braunkohle, deren Bau aber noch nicht entschieden ist, und eine Anlage bei Stettin, die Erdölkrackrückstände verarbeiten soll. Bemerkenswert ist, daß man aus Krackrückständen Benzin mit ähnlich gutem Klopfwert erhält wie aus der Steinkohleverflüssigung.