

HAUPTLABORATORIUM
Versuchsgruppe Me 219
B.376/43 * m

Leuna Werke, den 22.2.1943

Geheim!

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

Dr. Pohl II, Dr. Nowotny

Die Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$

Nt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>A) Einleitung</u>	1
<u>B) Hauptteil</u>	1
1) Möglichkeiten der Isomerisierung	1
a) Hochdruckisomerisierung	1
b) Isomerisierung mit Friedel-Crafts-Katalysatoren	2
2) Kurze Beschreibung der Entwicklungsgeschichte der $AlCl_3$ -Isomerisierung in Leuna	2
3) Reaktionsbedingungen der n-Butanisomerisierung mit $AlCl_3$	3
a) Die Temperatur	3
b) Der Druck	3
c) Art und Anordnung des Katalysators	3
d) Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff	4
e) Die Ofenbelastung	5
f) Beschaffenheit des Ofeneingangsproduktes	5
4) Ergebnisse der n-Butanisomerisierung mit $AlCl_3$	6
a) Umsatz und Ausbeute	6
b) Der Kontaktverbrauch	7
c) Der HCl-Verbrauch	8
5) Beschreibung der halbtechnischen Anlage in Me 52 und deren Fahrweise	8
a) Der Absorber	9
b) Der Isomerisierofen	9
c) Die HCl-Kolonne	12
d) Reinigung des Frischbutans	13
6) Fließ- und Mengenschema einer Isoanlage im Rahmen des AT 244-Verfahrens	13
7) Patentlage	14
<u>C) Zusammenfassung</u>	15
Literaturverzeichnis	15

A) Einleitung

Hochklopfeste bzw. hochüberladbare isoparaffinische Treibstoffe, vor allem Isooktan, werden heute entweder durch Polymerisation von Isobutylen und Hydrierung des erhaltenen Diisobutylens oder auch neuerdings durch Kondensation von Isobutan mit Butylenen durch sogenannte Alkylierung hergestellt. Als Rohstoffgrundlage dienen Butane und Butylene, die z.B. in Amerika vor allem in den Krack- und Feldgasen, aber auch in den Flüssiggasen der sogenannten Hydroforming- und Houdry-Anlagen in großen Mengen zur Verfügung stehen.

In Deutschland werden zur großtechnischen Isooktanherstellung vor allem die Butananteile der Flüssiggase aus der katalytischen Hochdruckkohlehydrierung verwendet. Im sogenannten T 52-Verfahren wird erstens Isobutan zu Isobutylen dehydriert, zweitens Isobutylen zu Diisobutylen polymerisiert und drittens Diisobutylen zu Isooktan hydriert. Im sogenannten AT 244-Verfahren, das in Kürze anstelle des T 52-Verfahrens in Betrieb genommen wird, wird erstens n-Butan zu n-Butylen dehydriert und zweitens i-Butan mit dem so erhaltenen n-Butylen zu Isooktan alkyliert. (Darüber siehe Bericht Dr. Pohl II, Alkylierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen.)

Bei dem großen Bedarf an hochklopfestem Treibstoff ist man natürlich bestrebt, die größtmögliche Menge an Isooktan aus den vorhandenen Butanen zu gewinnen. Dies wird möglich durch eine zusätzliche Verfahrensstufe, der Isomerisierung von n-Butan. Arbeitet man nach dem T 52-Verfahren, so erreicht man obiges Ziel durch Isomerisierung des gesamten n-Butananteils. Bei dem AT 244-Verfahren wird man sehr oft gezwungen sein, das über das erforderliche Verhältnis hinaus vorhandene n-Butan isomerisieren zu müssen, wenn man restlos alle Butane in das wertvolle AT-Produkt überführen will. Die genaue zu isomerisierende Menge ergibt sich aus dem für das AT 244-Verfahren notwendigen n-Butan-i-Butan-Verhältnis von 1 : 1,15. Zur Verarbeitung einer gegebenen Gesamtbutanmenge hat man also in der Isomerisierung das Regulierventil zur Einstellung des notwendigen n-Butan-i-Butan-Verhältnisses. Im Falle eines Isobutanüberschusses ist natürlich hinsichtlich des AT 244-Verfahrens keine Isomerisierung notwendig. Zur Gewinnung der größtmöglichen Menge Isooktan wird man dann eine entsprechende Menge Isobutan mit dehydrieren müssen, was ohne Bedenken möglich ist.

B) Hauptteil

1) Möglichkeiten der Isomerisierung

a) Hochdruckisomerisierung

Die bekannte Tatsache, daß bei Benzinierung über den Betriebskontakt 5058 in beachtlichem Maße eine Verzweigung von geraden Kohlenstoffketten stattfindet, führte dazu, die dort verwendeten Katalysatoren, also Sulfide der Elemente der 6. Nebengruppe des periodischen Systems, auch als Katalysatoren für die Isomerisierung von n-Butan zu versuchen. Schon 1934 wurden Versuche in dieser Richtung durchgeführt und nach längerer Pause im Juli 1939 erstmalig mit dem Ziel, eine größere Rohstoffbasis für die Isooktanerzeugung zu schaffen, erneut aufgegriffen und intensiver bearbeitet. Versuche, im strömenden System in kleinen Hochdrucköfen mit 80 cm³ Kontaktfüllung durchgeführt, zeigten

- 1.) Der für die Hochdruckisomerisierung geeignetste Kontakt ist Wolframsulfid, alle anderen Kontakte, auch z.B. Molybdänsulfid waren sehr viel weniger oder gar nicht wirksam.

- 2.) Bezüglich einer langen Lebensdauer des Kontaktes war es notwendig, mit einem Wasserstoffpartialdruck von 40 - 50 % zu arbeiten. Ohne wesentliches Abklingen der Kontaktaktivität konnte ein Ofen 5 Monate lang betrieben werden.
- 3.) Der günstigste Temperaturbereich liegt zwischen 400 und 450°.
- 4.) Der günstigste Druck zwischen 100 und 200 Atm.
- 5.) Bei einer Belastung von 0,5 Vol n-Butan (flüssig)/Vol Kontakt/h wurde ein Umsatz von 30 % und eine Isobutanausbeute von 85 - 90 % erzielt.
- 6.) Der Ausbeuteverlust von 10 - 15 % besteht im wesentlichen aus Methan und Propan neben geringen Mengen Äthan und Isopentan.

Zugunsten der ebenfalls im Juli 1939 begonnenen Arbeiten der Isomerisierung von n-Butan mit Friedel-Crafts-Katalysatoren, vor allem mit $AlCl_3$, wurden im Frühjahr 1940 die Arbeiten über die Hochdruckisomerisierung abgeschlossen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß die Isomerisierung mit $AlCl_3$ schon damals im Hinblick auf Isobutanausbeute, sowie Einsparung von Hochdruckraum und des Bedarfes an stark bewirtschaftetem Wolfram, günstiger erschien. Obwohl die Hochdruckisomerisierungsarbeiten nur auf kleintechnischem Versuchsmaßstab beschränkt geblieben waren, glauben wir aber doch in der Lage zu sein, jederzeit eine technische Hochdruckisomerisierungsanlage bauen zu können.

b) Isomerisierung mit Friedel-Crafts-Katalysatoren

Die Einwirkung von Friedel-Crafts-Katalysatoren auf paraffinische Kohlenwasserstoffe wurde schon im Jahre 1880 von Gustavsohn (1) studiert, der n-Hexan bei 110° mit $AlBr_3$ behandelte und neben $AlBr_3$ -Doppelverbindungen verschiedene gesättigte Kohlenwasserstoffe erhielt, deren Konstitution aber noch nicht ermittelt wurde. Friedel und Gargeau (2) behandelten n-Hexan mit $AlCl_3$ und erhielten neben Propan, Butan und Pentan ebenfalls höher siedende gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die isomerisierende Wirkung des $AlCl_3$ auf Paraffine wurde dann viel später erstmalig von Nenitzescu und Dragau (3) ebenfalls am n-Hexan festgestellt, das bis zu 30 % in Isomere übergeführt wurde. Ähnliche Beobachtungen wurden von Moldavski (4), Glasbrook (5) und anderen (6) gemacht.

Die ersten Versuche zu Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$ stammen von Ipatieff und von von Grosse (7), die auch schon die aktivierende Wirkung von HCl auf das $AlCl_3$ ausnutzten. Wenig später, in den Jahren 1937 und 1938 erschienen dann in England, Holland und Amerika die ersten Patente (8) über die Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$.

2) Kurze Beschreibung der Entwicklungsgeschichte der $AlCl_3$ -Isomerisierung in Leuna

Wie schon erwähnt, begannen wir im Juli 1939 die Arbeiten zur Isomerisierung von n-Butan mit $AlCl_3$. Die ersten Versuche wurden in Rühr- und Schüttelautoklaven durchgeführt, in denen handelsübliches Aluminiumchlorid mit flüssigem n-Butan bei Temperaturen um 100° in Berührung gebracht wurden. Obwohl isomerisierende Wirkung beobachtet wurde, waren die ersten Ergebnisse bezüglich der Isobutanausbeute sowie des Kontaktverbrauches nur wenig befriedigend. Abwandlungen des $AlCl_3$ -Kontaktes zeigten ebenfalls wenig brauchbare Ergebnisse. Es wurden z.B. verwandt: $AlCl_3$ - $NaCl$ -Doppelsalze verschiedener Mischungsverhältnisse, sowie $AlCl_3$ -Trägerkontakte.

Als Träger dienten A-Kohle und Metalloxyde.

Von entscheidender Bedeutung für das Gelingen der Butanisomerisierung mit $AlCl_3$ war die Durchführung der Reaktion in der Gasphase und in Gegenwart von HCl . In der Folge wurde dann im wesentlichen in der Gasphase und in Gegenwart von HCl gearbeitet, da alle auch später noch durchgeführten Versuche der Isomerisierung in der Flüssigphase sowohl in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Fahrweise am hohen Kontaktverbrauch (ca. 10 % und mehr, bezogen auf hergestelltes $AlCl_3$), sowie an der geringen Isobutanausbeute (ca. 70 - 80 %) praktisch scheiterten. Für die Isomerisierung in der Flüssigphase ist weiter, entsprechend dem hohen Kontaktverbrauch, der nur kurze Zeit dauernde hohe Umsatz von 50 - 60 % charakteristisch.

Diese Versuche wurden in kleinen Versuchsofen durchgeführt, die aus ummantelten eisernen Rohren von 25 und 50 mm Durchmesser und 2 - 3 m Länge bestanden. Beheizt wurden die Rohre mit heißem Wasser. HCl wurde aus einem geeichten Schauglas durch Eigendruck in die Butaneingangsleitung gedrückt.

Die Analyse des Anfallproduktes geschah durch einfache Rektifikation, nachdem sich bald herausstellte, daß als Nebenprodukt nur Propan anfällt. In der sogenannten Leuna-Kolonnen konnten die 3 Komponenten Propan, i-Butan und n-Butan ohne Schwierigkeiten getrennt werden. Kontrollbestimmungen in einer Podbielniak-Kolonnen ergaben übereinstimmende Werte.

Im Folgenden werden die in den Kleinversuchen weitgehend ermittelten Reaktionsbedingungen der n-Butanisomerisierung in Gasphase mit $AlCl_3$ in Zusammensetzung mit den gewonnenen Erkenntnissen und den offen gebliebenen Fragen, deren Lösung erst in einer halbtechnischen Versuchsanlage möglich war, aufgezeigt.

3) Reaktionsbedingungen der n-Butanisomerisierung mit $AlCl_3$

a) Die Temperatur

Neben der Isomerisierung zeigt das n-Butan in Gegenwart von $AlCl_3$ große Neigung zur Krackung, die mit steigender Temperatur stark zunimmt. Es galt nun, einerseits diese Nebenreaktionen weitgehendst zu verhindern, andererseits aber wieder bei Temperaturen zu arbeiten, die einen genügend hohen Umsatz bei technisch tragbarer Verweilzeit zulassen. Diese günstigste Temperatur liegt bei 95 - 100°C. Der stark einsetzenden Spaltung wegen sollen 100°C nicht überschritten werden. Bei Temperaturen unter 95° ist der Umsatz zu niedrig.

b) Der Druck

Da die $AlCl_3$ -Isomerisierung in der Gasphase durchgeführt wird und bei 18 - 19 atü und 100° teilweise Kondensation des Ofenproduktes einsetzt, arbeitet man, um reine Gasphase zu gewährleisten, am günstigsten bei 16 atü. Es wäre unzweckmäßig, bei niederen Drucken zu arbeiten, da die Ofenbelastung dem Druck direkt proportional ist und so der größtmögliche Durchsatz bei gegebenem Ofenraum erreicht werden kann.

c) Art und Anordnung des Katalysators

Als Kontakt wird handelsübliches, eisenchloridhaltiges, wasserfreies $AlCl_3$ verwendet. Form und Korngröße können beliebig sein. Eisenchloridhaltiges $AlCl_3$ ist gegenüber reinem $AlCl_3$ deutlich aktiver. So kann bei Verwendung von eisenchloridhaltigem $AlCl_3$ die Belastung um 0,5 bei gleichem Umsatz gegenüber reinem $AlCl_3$ erhöht werden. (Siehe Seite 5.)

Noch stärker wirkende Aktivatoren sind $SnCl_4$, $SiCl_4$ und $TiCl_4$. Katalysatoren mit Zusatz von nur 0,1 - 1 % dieser Verbindungen zum $AlCl_3$ wirken z.B. schon bei 75 - 80° Ofentemperatur genau so aktiv wie reines $AlCl_3$.

bei 100°. Da die Herstellung solcher Kontakte zusätzliche Maßnahmen erfordert, die erzielten Vorteile aber nur gering sind, wurde von der technischen Durchführung der Isomerisierung mit solchen Kontakten abgesehen.

Beim Arbeiten mit gewöhnlichem $AlCl_3$ bildet dieses während der Reaktion mit durch Spalt- und Dehydrierreaktionen des Butans entstandenen Olefinen flüssige Doppelverbindungen, die sich in dem unteren, als Abscheider ausgebauten Teil des Ofens ansammeln und von da laufend entnommen werden können. Der so erhaltene $AlCl_3$ -Schlamm zeigt sich aber noch als hochaktiv und so entstand die Aufgabe, denselben bis zu seinem völligen Verbrauch auszunutzen, um den kleinstmöglichen Kontaktverbrauch zu erzielen. Diese Frage wurde gelöst, indem das $AlCl_3$ einfach auf Füllkörper aufgeschichtet wurde. Der sich während der Reaktion bildende, hochaktive Kontaktschlamm rieselt dann allmählich über die Füllkörperstrecke und ist so noch in dauernder Berührung mit dem unterhalb der Füllkörperstrecke eingehenden Butan. Die Höhe der Füllkörperschicht muß nun so bemessen sein, daß die Berührungszeit des abfließenden Kontaktschlammes mit dem entgegenkommenden Butan so lange ist, daß der Schlamm bis zum völligen Verlust seiner Aktivität in der Reaktionszone des Ofens bleibt und dann erst im Abscheider ankommt. Dies gelingt ohne Schwierigkeit, da der Kontaktschlamm bei der herrschenden Reaktionstemperatur von 95 - 100°C genügend flüssig ist, so daß ein störungsfreies Abfließen über die Füllkörper erfolgt. Aus demselben Grund wurden auch nie Versetzungen im Ofen beobachtet. Im Ofen bleiben keine Rückstände zurück, so daß sich eine Reinigung nach der Betriebsperiode erübrigt. Es zeigte sich, daß eine Füllkörperschicht von 1 - 2 m genügt, um das $AlCl_3$ mit Sicherheit ausreagieren zu lassen. Nach einer Fahrperiode von 18 - 24 Tagen ist das $AlCl_3$ im Ofen völlig verschwunden und der Umsatz sinkt plötzlich ab, worauf der Ofen wieder neu mit $AlCl_3$ beschickt wird. Der Isomerisierofen besteht also neben dem eigentlichen Kontaktraum für das $AlCl_3$ noch aus dem 1 - 2 m hohen Füllkörperraum und dem Schlammabscheider. (Näheres hierüber siehe unter B, 5 "Der Isomerisierofen.")

Lange Zeit hindurch versuchten wir, brauchbare $AlCl_3$ -Trägerkontakte herzustellen, um eine längere Kontaktlebensdauer zu erreichen, da man besonders in den U.S.A., wie uns aus der Literatur bekannt wurde, bei der Isomerisierung mit $AlCl_3$ -Trägerkontakten arbeitete und sich Vorteile von dieser Arbeitsweise versprach. So wurde z.B. $AlCl_3$ auf großoberflächige Stoffe wie A-Kohle, Bimsstein und sogar auf aktivierte Tonerden aufsublimiert. Auch sogenannte Schmelzkontakte, in denen geschmolzenes $AlCl_3$ auf sogenannte Träger gebracht worden war, wurden in kleinen Versuchsofen ausgeprüft. Sämtliche Ergebnisse mit diesen Kontakten sind hinsichtlich der Kontaktlebensdauer gegenüber der Isomerisierung mit reinem $AlCl_3$ als negativ zu bezeichnen. Hierzu kommt die schwierige und neue Apparaturen erfordernde Herstellung solcher Trägerkontakte, so daß wir erst recht handelsübliches $AlCl_3$ bevorzugen müssen.

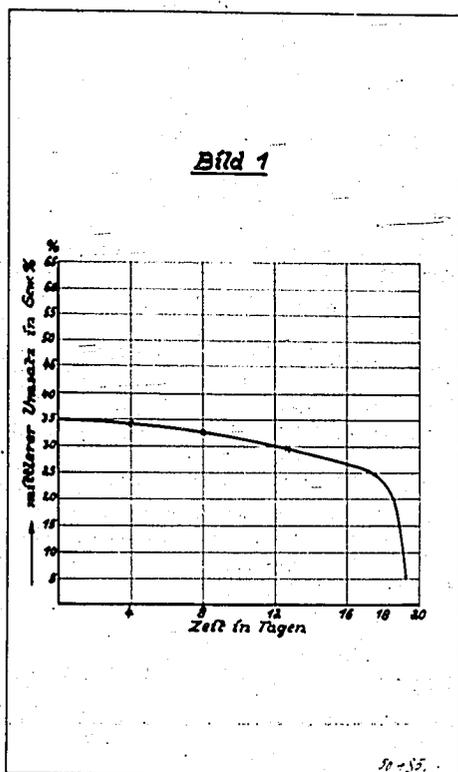
d) Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff

Zur Erhöhung der Kontaktaktivität, vor allem aber zur Verlängerung seiner Lebensdauer ist es notwendig, denselben fortlaufend durch HCl zu aktivieren, die man am einfachsten dem Einspritzprodukt zusetzt. Die günstigsten Werte werden mit einem HCl-Gehalt von 8 - 13 %, bezogen auf das Gesamteinspritzprodukt, erhalten. Bei weniger als 8 % HCl ist die Aktivierung noch ungenügend, während man mit mehr als 13 % keine weiteren Vorteile erzielt. Die Abtrennung des HCl von dem Ofenausgangsprodukt wurde bei den Kleinversuchen durch eine einfache Wasserwäsche durchgeführt. In der halbtechnischen Anlage (siehe S. 12) wurde der HCl, wie auch für die Produktionsanlage vorgesehen, durch Destillation von den Kohlenwasserstoffen getrennt. Dabei geht der HCl über den Kopf der Kolonne und wird dem Eingangsbutan wieder zugeführt.

e) Die Ofenbelastung

Eine genaue Angabe der spezifischen Belastung eines Isomerisierofens mit n-Butan, bzw. mit Gesamteinspritzprodukt, kann nicht ohne weiteres gegeben werden. Es fehlt eine geeignete Bezugsgröße. Für am geeignetsten halten wir die Belastungsangabe, in der das Volumen des pro Stunde eingespritzten flüssigen n-Butans auf das Volumen des jeweils eingefüllten $AlCl_3$ bezogen wird. Da im Laufe einer Fahrperiode das eingefüllte $AlCl_3$ allmählich bis zu seinem völligen Verschwinden abnimmt, die Belastung aber gleichbleiben kann, da der von der Belastung abhängige Umsatz bis zum plötzlichen schnellen Abklingen am Ende der Fahrperiode (siehe Bild 1) sich nur wenig erniedrigt, kann diese Belastungsangabe keine genaue, für jeden Ofen und jede Kontaktmenge spez. Zahl sein. Versuche, den Ofenquerschnitt oder den Füllkörperraum als Bezugsgröße zu nehmen, scheiterten. Richtig wäre nur, die Belastung auf die aktive Masse oder die aktive Oberfläche zu beziehen. Dies ist aber, durch die Eigenart des Verfahrens bedingt, nicht möglich.

Bild 1



Die günstigste Ofenbelastung liegt bei 2 - 3 Vol flüssiges n-Butan pro Vol eingefülltes $AlCl_3$. Eine genauere Angabe ist aus obigen Gründen nicht möglich. (Weiteres hierzu siehe unter B, 5.)

f.) Beschaffenheit des Ofeneingangsproduktes

Das Eingangsbutan muß weitgehend von Olefinen befreit sein. Desgleichen muß auch die Anwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen vermieden werden. Diese Forderungen an das Butan sind bis auf einen Olefingehalt von höchstens 0,4 % und einen Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen von 1 % streng einzuhalten, da der $AlCl_3$ -Verbrauch bei höheren Konzentrationen die-

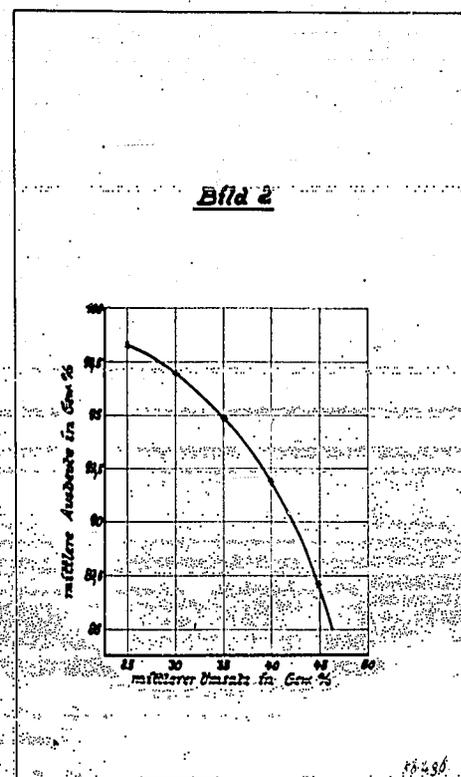
ser Verunreinigungen schnell ansteigt. Dagegen stören niedere gesättigte Kohlenwasserstoffe nicht, sondern verhalten sich praktisch wie Inerte. Ein geringer Olefingehalt bis zu 0,4 % dagegen wirkt sich insofern günstig aus, da der Kontakt schneller anspringt. Mit einem völlig olefinfreien Butan springt der Kontakt erst allmählich an. Wir folgerten daraus, daß die organischen $AlCl_3$ -Molekülverbindungen, die den Kontaktschlamm bilden, aktiver als $AlCl_3$ als solches sind. (Diese Annahme fand im halbtechnischen Ofen eine sehr schöne Bestätigung, wo genaue Temperaturmessungen zeigten, daß die Hauptreaktion in der Grenzschicht zwischen Füllkörper und dem eingefüllten $AlCl_3$ stattfindet.) Während der Reaktion werden dann laufend Olefine durch Spaltreaktionen gebildet, die durch Bildung weiterer Molekülverbindungen mit dem $AlCl_3$ dafür sorgen, daß der Kontakt aktiv bleibt, auch wenn das Butan jetzt völlig olefinfrei wäre. Da durch die Bildung dieser Molekülverbindungen jetzt dauernd $AlCl_3$ verbraucht wird, besteht, wie schon betont, eine Hauptforderung darin, nur Spuren von Olefinen im Eingangsprodukt zuzulassen. Da höhere Kohlenwasserstoffe, der größeren Kettenlänge entsprechend, sehr viel leichter gespalten werden, so vermeidet man sie ebenfalls bis auf einen Gehalt von höchstens 1 % im Eingangsprodukt. Bezüglich des Wassergehaltes im Eingangsprodukt gilt ähnliches. 0,02 - 0,03 % Wasser im Eingangsbutan wirken sich nicht ungünstig aus. Bei höheren Wassergehalten nimmt auch hier der Kontaktverbrauch schnell zu. Mehrere Versuche mit durch P_2O_5 völlig vorgetrocknetem Butan zeigten dagegen eine deutliche Umsatzerniedrigung. Korrosion durch Wasser mit der HCl wurden in den kleinen Versuchsofen nie beobachtet, da in reiner Gasphase gearbeitet wird. (Weiteres über die Korrosion folgt in der Beschreibung der halbtechnischen Anlage.)

Eine Hauptfrage, deren Lösung erst im halbtechnischen Ofen gelang, bestand darin, inwieweit sich die aus den Verbrennungswärmen errechnete Wärmetönung von 1,2 Cal/Mol, im praktischen Betrieb bei Verwendung technischer Aggregate auf den Wärmehaushalt im Ofen auswirkt. Auch diese Frage wird bei der unten folgenden Beschreibung der halbtechnischen Anlage eingehend erörtert.

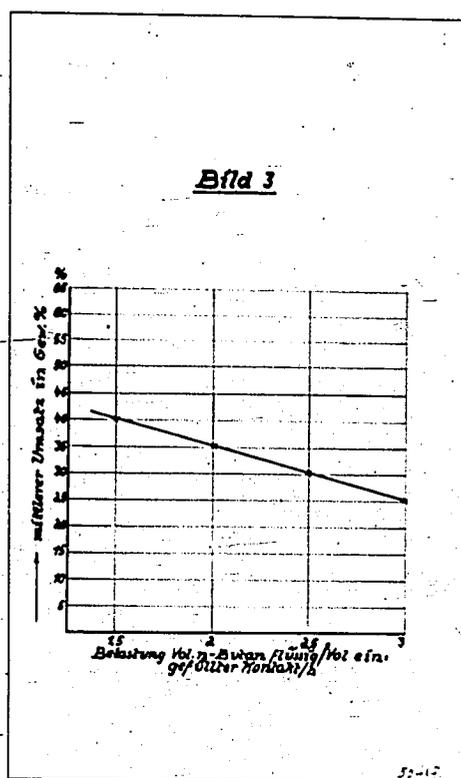
4) Ergebnisse der n-Butanisomerisierung mit $AlCl_3$

a) Umsatz und Ausbeute

Wir erzielten unter den aufgezählten Bedingungen einen mittleren Umsatz von 25 - 30 % und eine mittlere Ausbeute von 95 - 98 %.



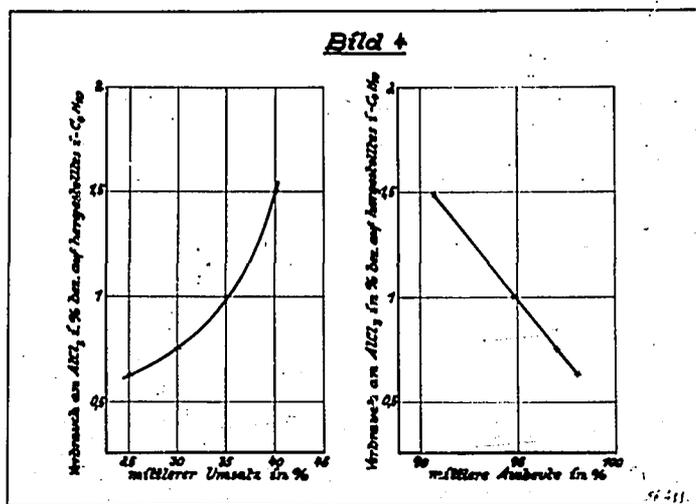
In Bild 2 ist die Abhängigkeit der mittleren Ausbeute vom mittleren Umsatz aufgezeigt. Man erkennt, daß bei steigendem Umsatz infolge zunehmender Spaltreaktion die Isobutanausbeute fällt. Wir sprechen von einem mittleren Umsatz, da im Verlaufe einer Fahrperiode, durch allmähliches Verschwinden des Kontaktes bedingt, der Umsatz von seinem anfänglichen Höchstwert erst langsam und dann am Ende der Fahrperiode plötzlich schnell abklingt. Aus der Abhängigkeit der Ausbeute vom Umsatz ergibt sich die mittlere Ausbeute. Der Verlauf des wahren Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit ist in Bild 1 dargestellt. Wir sehen, daß der Umsatz in den ersten 17 - 18 Tagen von 35 % auf ca. 25 %, also um 10 % fällt, um dann schon innerhalb von 24 Stunden schnell um nochmals 10 % abzunehmen. Im praktischen Betrieb wird nur bis zum Beginn der plötzlich schnellen Umsatzerniedrigung gearbeitet und der Ofen dann neu mit $AlCl_3$ beschickt.



In Bild 3 ist die Abhängigkeit des mittleren Umsatzes von der Ofenbelastung graphisch dargestellt. Innerhalb des untersuchten Belastungsbereiches findet man, wie aus der Kurve hervorgeht, eine lineare Abhängigkeit. Als Nebenprodukt konnte im Ausgangsgas nur Propan nachgewiesen werden. Alle anderen Kohlenwasserstoffe werden durch das $AlCl_3$ festgehalten.

b) Der Kontaktverbrauch

Der Verbrauch an $AlCl_3$ liegt, falls obige Reaktionsbedingungen eingehalten werden, zwischen 0,65 und 1 %, bezogen auf hergestelltes i-Butan. In Bild 4 ist der $AlCl_3$ -Verbrauch in Abhängigkeit vom mittleren Umsatz und von der mittleren Ausbeute graphisch dargestellt.



Während die Zunahme des AlCl₃-Verbrauches mit größer werdendem Umsatz ansteigt, ist die Zunahme des AlCl₃-Verbrauches mit fallender Ausbeute linear.

c) Der HCl-Verbrauch

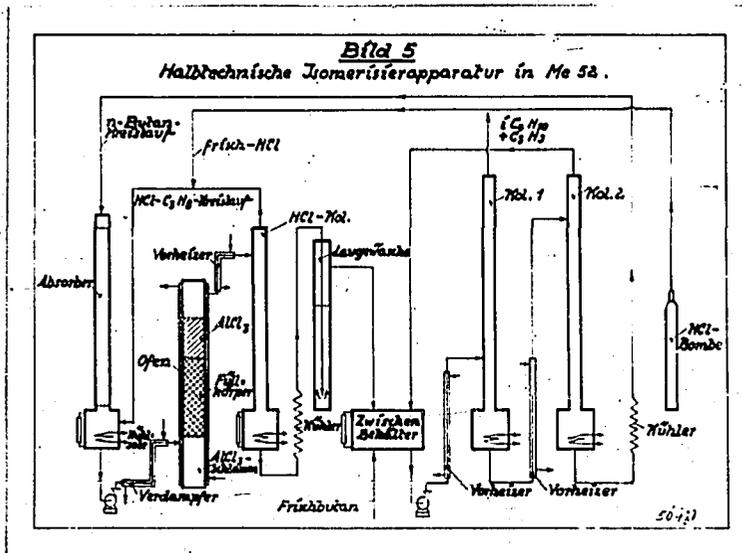
Der Verbrauch an HCl konnte erst in der halbtechnischen Anlage genau bestimmt werden, da die kleinen Versuchsofen nur im geraden Durchgang arbeiteten und daher ein einwandfreie Bilanz nicht zuließen. Der besseren Übersicht wegen, soll dieser Punkt aber schon hier und nicht erst bei der Beschreibung der halbtechnischen Anlage erörtert werden.

Der durch die periodische Ofenentspannung, durch Undichten, sowie durch einen nicht völlig chlorwasserstofffreien Sumpf der HCl-Kolonne eintretende HCl-Verbrauch liegt bei 0,1 Gew.%, bezogen auf hergestelltes Isobutan. Undichten lassen sich des leichten HCl-Nachweises wegen sehr gut feststellen, so daß also größere Verluste hierdurch nicht eintreten werden.

5) Beschreibung der halbtechnischen Anlage in Me 52 und deren Fahrweise

Die in den kleinen Versuchsofen erzielten günstigen Ergebnisse, sowie die geplanten AT-Projekte, veranlaßten uns Mitte 1940, eine halbtechnische Anlage in Me 52 zu errichten.

In Bild 5 (siehe Seite 9) ist die in Me 52 erstellte halbtechnische Anlage in ihrem letzten Entwicklungsstadium aufgezeigt. Sie gestattete einen stündlichen Durchsatz von 100 - 120 l n-Butan (flüssig). Zeitweise wurden 200 - 240 l/h Butan durchgesetzt.



Die Anlage bestand im wesentlichen aus folgenden Hauptteilen:

- a.) Der Absorber, in dem die gewünschte HCl-Konzentration im Ofeneingangsprodukt eingestellt wurde.
- b.) Der Isomerisierofen,
- c.) Die HCl-Kolonne zum Abtrennen des HCl aus dem Ofenprodukt, und
- d.) 2 Kolonnen, in denen Propan und Isobutan vom nicht umgesetzten n-Butan abgetrennt wurden.

a) Der Absorber

Im sogenannten Absorber wird ein aus dem Kopf der HCl-Kolonne kommender gasförmiger HCl-Propan-Kreislauf in flüssigem n-Butan, dem Sumpf der Kolonne 2 entnommen, bei 13 Atm. gelöst. Druck und Temperatur im Absorber bestimmen, konstanter i-Butan- und Propangehalt vorausgesetzt, das HCl-Kohlenwasserstoff-Verhältnis, da die HCl-Löslichkeit im Butan dem Druck direkt und der Temperatur indirekt proportional ist. Man kann also durch Änderung des Absorberdruckes oder durch Änderung der Absorberrtemperatur jeden gewünschten HCl-Gehalt im Eingangsbutan einstellen. Die Regelung des Absorberdruckes erfolgt durch Zugabe von HCl, die Regelung der Temperatur durch Kühlung mit Sole. Meist wurde bei 13 Atm. und 25° Absorberrtemperatur gearbeitet, was einem HCl-Gehalt im flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch von 10 - 13 % entspricht.

b) Der Isomerisierofen

Das den Absorber verlassende Gemisch mit der mittleren Zusammensetzung 80 Gew.% n-Butan, 5 Gew.% i-Butan, 5 Gew.% Propan und 10 Gew.% HCl wird

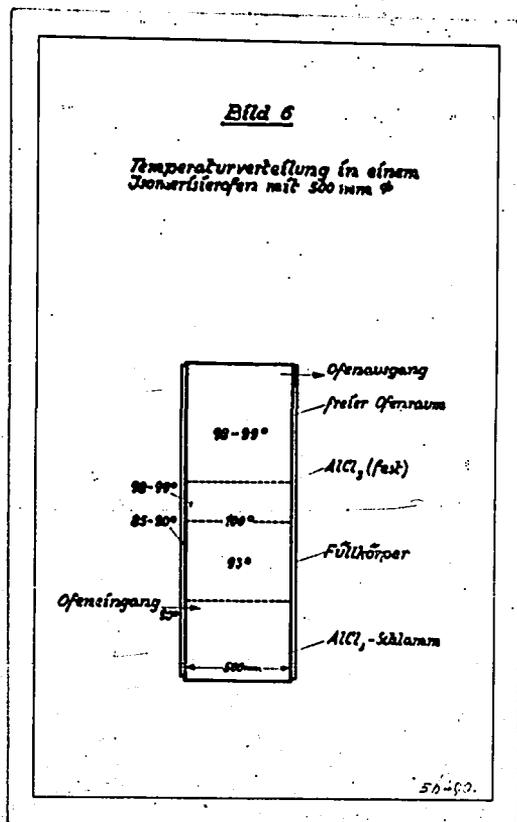
mittels einer Pumpe über einen Verdampfer in den Isomerisierofen eingespritzt und dabei auf den Ofendruck von 16 Atm. gebracht. Im Verdampfer wird das Gemisch vollständig verdampft und auf eine Temperatur von 90 - 95°, der Ofeneingangstemperatur gebracht. Der Ofen hat eine Länge von 5,5 m und einen Durchmesser von 25 cm; der gesamte Ofen ist zur besseren Wärmeisolation ummantelt. Der Ofenmantel wurde mit 85 - 90° heißem Wasser beschickt. Der Ofenraum ist eingeteilt

- 1.) in einen 1,5 m hohen Raum zur Aufnahme des $AlCl_3$ -Schlammes,
- 2.) in den 2 m hohen Füllkörperraum,
- 3.) in den 1 m hohen Kontaktraum zur Aufnahme des $AlCl_3$ und
- 4.) in den 1 m hohen über dem Kontaktraum liegenden sogenannten freien Raum.

Das während der Reaktion durch Bildung von organischen Molekülverbindungen flüssig werdende, aber noch aktive $AlCl_3$ fließt, wie in den Kleinversuchsofen, über die Füllkörper dem Einspritzprodukt entgegen und sammelt sich im Raum für den $AlCl_3$ -Schlamm. Der $AlCl_3$ -Schlamm kann, nun völlig inaktiv geworden, laufend abgezogen werden. Auch in der halbtechnischen Anlage wurden Versetzungen im Ofen selbst nie beobachtet. Da ein kontinuierliches Ersetzen des verbrauchten und abgezogenen $AlCl_3$ wegen der erheblichen technischen Schwierigkeiten eines notwendigen Schleusverfahrens nicht vorgesehen ist, ist nach einer bestimmten Zeit (ca. 18 - 24 Tage) kein festes $AlCl_3$ mehr vorhanden, welches Stadium am plötzlichen Absinken des Umsatzes zu erkennen ist. Der Ofen muß jetzt entspannt und neu mit $AlCl_3$ gefüllt werden.

Wie aus Abbildung 5 zu ersehen, wird unterhalb der Füllkörper, die von einem Rost getragen werden, eingespritzt. Die Hauptreaktion findet, wie durch Temperaturmessung festgestellt wurde, in der Grenzschicht zwischen Füllkörper- und $AlCl_3$ -Zone statt. Hier stellt sich durch die schwach exotherme Isomerisierreaktion (1,2 Cal/Mol) eine Temperatur von 100° ein, die oberhalb und unterhalb der Grenzschicht bis auf 95° abklingt. Wie schon erwähnt, sollen 100° wegen der einsetzenden Spaltreaktion nicht überschritten werden. Die Ofentemperatur läßt sich allgemein durch Änderung des Umsatzes regeln. Diese wird bewirkt

- 1.) durch Änderung der Eingangstemperatur,
- 2.) durch Änderung der Belastung und
- 3.) durch Änderung des i-Butangehaltes des Eingangsproduktes, da zwischen n-Butan und i-Butan ein reversibles Gleichgewicht besteht. Eine weitere Möglichkeit zur Regelung der Ofentemperatur hat man in der Änderung des Propangehaltes im Ofeneingangsprodukt. Hinsichtlich der geringen Wärmetönung der Isomerisierreaktion war zu erwarten, daß der Wärmehaushalt in Ofen mit größerem Durchmesser, also in technischen Aggregaten, ebenso leicht durch die oben aufgezählten Maßnahmen zu regeln und zu beherrschen ist. Trotzdem wurde zur letzten Klärung der Frage, ob wir Röhren- oder einfache Schachtofen für die Produktionsanlagen wählen sollten, ein Versuchsofen mit 50 cm Durchmesser gebaut und an Stelle des Ofens mit 25 cm Durchmesser eine Zeit lang betrieben. Es stellte sich die aus Abbildung 6 (siehe Seite 11) ersichtliche mittlere Temperaturverteilung ein. Zwischen Ofeneingang und Höchsttemperaturzone in der Füllkörper- $AlCl_3$ -Grenzschicht wurde ein Temperaturunterschied von 10° gemessen. Die Kontakttemperatur in der Ofenmitte liegt um 1 - 2° höher als an der Wand, wenn der Ofenmantel mit 85 - 90° heißem Wasser beschickt wird. Da die vor- und nachgeschalteten Apparate eine volle Ausnutzung des Ofenraumes nicht gestatten, wurde nur mit einer 20 cm hohen Kontaktschicht und einer 40 cm hohen Füllkörperschicht gearbeitet. Auch mußten, dem Durchmesser des Ofens entsprechend, zu geringe Belastungen gewählt werden. Alle anderen Bedingungen wurden weitgehend der Fahrweise im Ofen mit 25 cm Durchmesser angeglichen.



Bezüglich der Temperaturverteilung konnten wir jedoch feststellen, daß mit Erhöhung der Belastung von 120 l flüssig Butan + HCl pro Stunde auf 200 - 240 l, also mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit im Ofen eine bessere Temperaturverteilung eintrat. Die oben angeführten Temperaturdifferenzen wurden also kleiner. Da aber die in Abbildung 6 aufgezeigte Temperaturverteilung im praktischen Betrieb ohne Bedenken zulässig ist, kann jetzt der einwandfreie Schluß gezogen werden, daß für die Isomerisierung Schachtofen beliebiger Durchmesser verwendet werden können. Dieses Urteil gilt aber nur für die Isomerisierung mit $AlCl_3$ als solchem. Über die Temperaturempfindlichkeit z.B. von $AlCl_3$ -Trägerkontakten, wie sie in der Literatur zahlreich beschrieben werden und die auch bei unseren Versuchsarbeiten eine zeitlang im Vordergrund standen, kann, da diese Kontakte nur in kleinen Versuchsofen geprüft wurden, nichts-Sicheres ausgesagt werden.

Erhebliche Schwierigkeiten bereiteten uns, besonders im Hinblick auf die technische Durchführung der Isomerisierung, die häufigen Versetzungen der Ofenausgangsleitung und der nachgeschalteten Apparate durch wahrscheinlich sublimiertes und an kalten Stellen niedergeschlagenes $AlCl_3$. Ein Mitreißen von $AlCl_3$ ist bei der geringen Strömungsgeschwindigkeit der Ofengase von ca. 2 mm/sec. unwahrscheinlich. In den Produktweg eingeschaltete, gekühlte, engporige Filter oder Türme mit A-Kohle oder Bimsstein gefüllt oder sogar Wäschen mit hochsiedenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen oder mit $AlCl_3$ -Schlamm aus der Isomerisierung, befriedigten nicht. Als einfachste und sicherste Lösung dieser Frage erwies sich endlich ein über dem $AlCl_3$ gelassener, genügend großer "freier Ofenraum". Wir wählten einen 1 m hohen freien Ofenraum, der vollauf genügte. Versetzungen wurden nicht mehr beobachtet. Wahrscheinlich reagiert das $AlCl_3$ -Sublimat, also gasförmiges $AlCl_3$, im freien

Ofenraum mit den Kohlenwasserstoffen und bildet flüssige $AlCl_3$ -Molekülverbindungen, die dann absinken.

Bezüglich der Belastung ergaben sich auch in der halbtechnischen Anlage keine neuen Gesichtspunkte. Wie schon ausgeführt, wollen wir die Belastung ausdrücken in Volumen eingespritzten flüssigen n-Butans/Volumen eingefülltes $AlCl_3$ pro Stunde. Eine Angabe, die bei den schon angeführten mittleren Konzentrationen der anderen Einspritzprodukte wahrscheinlich hinreichend genau für den eigentlichen Zweck der Planung von Isomerisieranlagen beliebiger Größe verwendet werden kann. Damit diese Belastungsangabe letzteres erfüllt, müssen in unserem Falle noch einige zusätzliche Feststellungen getroffen werden.

Vor allem aus Gründen des Kontaktverbrauches soll die Füllkörperhöhe 2 m und die frisch eingefüllte Aluminiumchloridschichthöhe 1 m betragen. Der freie Ofenraum soll mindestens 1 m hoch sein. Die Größe des Sammelraumes für Aluminiumchloridschlamm kann der jeweils anfallenden Menge an Aluminiumchloridschlamm sowie der Häufigkeit des Ablassens angepaßt werden.

Es wäre wünschenswert, wenn exaktere Beziehungen der aufgezählten Größen in der technischen sogenannten Isoanlage, die in Leuna im Rahmen des AT 244-Verfahrens errichtet wird und die, wie beschlossen, mehr den Charakter einer Versuchsanlage tragen soll, gefunden würde.

c) Die HCl-Kolonne

Die den Ofen verlassenden Gase werden, nachdem sie auf eine Temperatur von $60 - 65^\circ$, der Einspritztemperatur der sogenannten HCl-Kolonne, gebracht sind, wobei ein Teil flüssig wird, in die HCl-Kolonne eingespritzt. Die Kolonne arbeitete in der Versuchsanlage bei 14 At. Da ein möglichst HCl-freier Sumpf gefordert wird, muß möglichst in dem oberen Teil der Austauschsäule, die aus einer 3-m hohen mit Raschigringen gefüllten Säule bestand, eingespritzt werden. Bei einer Sumpftemperatur von $92 - 94^\circ$, einer Übergangstemperatur von $40 - 50^\circ$, einem Rücklaufverhältnis von 1 : 2, wurden folgende Durchschnittswerte erzielt:

	Sumpf in Gew.-%	Kopf in Gew.-%
HCl-Gehalt	ca. 0,1	75 - 80
Propan-Gehalt	3	23 - 19
n- + i-Butangehalt	96,9	2 - 1

Das den Kondensator der HCl-Kolonne gasförmig verlassende HCl-Propan-Gemisch geht in den Absorber zurück. Durch Zugabe von Frisch-HCl aus einer HCl-Bombe kann der geringe HCl-Verlust - durch periodische Ofenentspannung, Undichten und nicht ganz chlorwasserstofffreiem Sumpf hervorgerufen - ersetzt werden.

Das im Kopfprodukt der HCl-Kolonne verbliebene Propan ergibt im kontinuierlichen Betrieb einen stationären Propanspiegel, der in erster Linie zur Rücklaufbildung und damit zum Betrieb der HCl-Kolonne notwendig ist. In der Isomerisierung neugebildetes Propan, sowie neugebildetes Isobutan, bleibt im Sumpf der HCl-Kolonne. Der Kolonnensumpf wird gekühlt und restlicher Chlorwasserstoff in einer Natronlaugewäsche, die als einfache Waschflasche ausgebildet ist, entfernt.

Im folgenden Teil der Anlage, die im wesentlichen aus einem Zwischenbehälter und aus zwei Destillationskolonnen besteht, wird Isobutan und Propan vom Normalbutan durch Destillation getrennt. Im Zwischenbehälter vereinigt sich das chlorwasserstofffreie Ofenprodukt, Frischbutan sowie das Destillat aus der Kolonne 2. In der Kolonne 2, die mit dem noch isobutanpropanhaltigen Sumpf der Kolonne 1 beschickt wird, wird auf reinen Sumpf

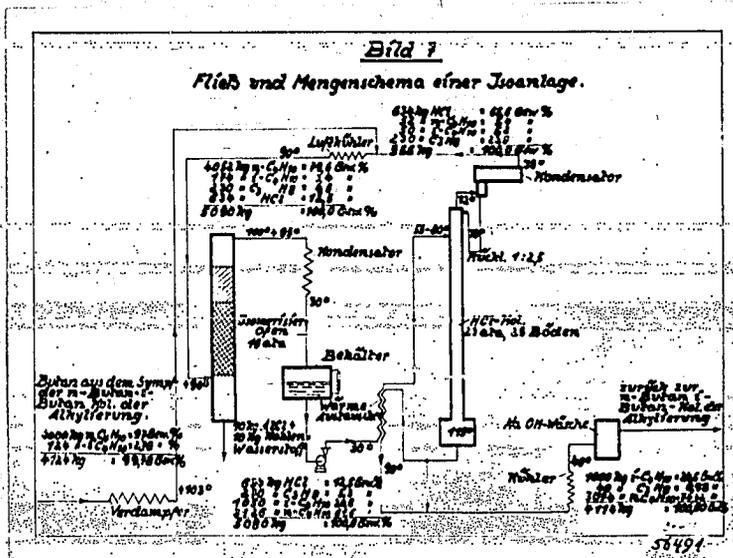
destilliert. Der unreine Kopf der Kolonne 2 geht, wie schon gesagt, in den Zwischenbehälter und damit in die Kolonne 1 zurück. Der Sumpf der Kolonne 2, also hochprozentiges Normalbutan, wird in den Absorber zurückgeführt. In der Kolonne 1 wird auf reinen Kopf destilliert. Hier wird das umgesetzte und das durch Frisch-Normalbutan mit eingeschleppte Isobutan und Propan abdestilliert.

d) Reinigung des Frischbutans

Um das Butan auf die erforderliche Reinheit zu bringen, mußte es vorher in einer Schwefelsäurewäsche weitgehend von Olefinen, in einer Laugewäsche von in der Schwefelsäurewäsche gebildetem SO₂ und in einer anschließenden Destillation - beide in der Abbildung 2 nicht angeführt - vor allem von in der Schwefelsäurewäsche gebildeten höheren Kohlenwasserstoffen befreit werden. Da alle Teile der Isomerisieranlage aus gewöhnlichem Eisen hergestellt waren, ist durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff völlige Trockenheit zu fordern. Es ist jedoch bekannt, daß bei Vorliegen reiner Gasphase keine Korrosionen eintreten. Obige Forderung beschränkt sich also auf Apparateile, die in Flüssigphase betrieben werden. Dieses sind der Absorber und die HCl-Kolonne. Das Ofenausgangsgas ist durch das im Ofen anwesende Aluminiumchlorid völlig trocken, so daß in der HCl-Kolonne ebenfalls keine Korrosionen zu befürchten waren und auch nie beobachtet wurden. Allgemein wurden Korrosionen nur im Absorber festgestellt. Trotz des geringen Wassergehaltes von ca. 0,02 Gew.% Wasser wurde hier verschiedentlich Lochfraß beobachtet. Es soll an dieser Stelle schon darauf hingewiesen werden, daß dieser Umstand bei der Planung technischer Isomerisieranlagen durch Verlegen des Absorbers - dort Kondensator genannt - hinter den Isomerisierofen, also in den völlig wasserfreien Teil, gelöst wurde. Wasser gelangt durch die oben beschriebene Laugewäsche entsprechend dem H₂O-Partialdruck der verwendeten Natronlauge in die Isomerisierung. Wie wir feststellten, entweicht aber ein Teil des H₂O mit dem Destillat der Kolonne 1, wahrscheinlich durch Bildung eines Propan-Wasser- und eines i-Butan-Wasser-Azeotropes. Es konnte durchschnittlich von einem Wassergehalt von ca. 0,04 % im Kolonneneingang auf einen solchen von ungefähr 0,02 % im Kolonnensumpf getrocknet werden, so daß eine zusätzliche Trocknung unnötig war.

6) Fließ- und Mengenschema einer Isoanlage im Rahmen des AT 244-Verfahrens

Wie einleitend schon besprochen, stellt die Isomerisierung neben der Dehydrier- und der Alkylierstufe die dritte Verfahrensstufe des AT 244-Verfahrens dar. Sie erfüllt die Aufgabe, das für die Alkylierung notwendige i-Butan-n-Butan-Verhältnis von 1,15 : 1 herzustellen, um aus einer gegebenen Butanmenge die größtmögliche Menge an Alkylat herzustellen.



In Bild 7 ist das Fließ- und Mengenschema einer Isoanlage für die Herstellung von einer Tonne i-Butan aufgezeigt. Ein 97 %iges n-Butan mit 2,78 % i-Butan, 0,2 % Olefinen und 0,02 Gew.-% H₂O aus dem Sumpf der n-Butan-i-Butan-Kolonne der Alkylierung (siehe Bericht Dr. Pohl II, Alkylierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen) kommend, wird in einem Verdampfer verdampft und gleichzeitig auf 102 - 103° vorgewärmt. Man vereinigt dieses Gas mit dem ebenfalls gasförmigen Kopfprodukt der HCl-Kolonne. Nachdem dieses Produkt mit der Zusammensetzung von ca. 79,6 Gew.-% n-Butan, 3,4 Gew.-% i-Butan, 4,5 Gew.-% Propan und 12,5 Gew.-% HCl (Olefin- und Wassergehalt jetzt nicht berücksichtigt) durch einen Luftkühler auf 90° der Ofeneingangstemperatur gebracht ist, wird es in parallel geschaltete Isomerisieröfen eingespritzt. Je nach der zu isomerisierenden Menge n-Butans werden Isomerisieröfen mit Durchmessern von 1 - 1,7 m verwendet. (Fahrweise der Isomerisieröfen siehe oben.) Das Ofenausgangsgas hat eine Zusammensetzung von 61,2 Gew.-% n-Butan, 20,6 Gew.-% i-Butan, 5,7 Gew.-% Propan und 12,5 Gew.-% HCl. Dies entspricht einem Umsatz von 23,2 % und einer i-Butan-Ausbeute von 95 %. Der Ausbeuteverlust von 5 % setzt sich zusammen aus 4 % Verluste durch Propanbildung und 1 % Verluste durch periodisches Ofenentspannen und Bildung von Aluminiumchloridschlamm. Hinter dem Ofen wird mit Kaltwasser bei ca. 30° und Ofendruck verflüssigt. Dieses kann, ohne Korrosion befürchten zu müssen, jetzt durchgeführt werden, da das Produkt vollkommen wasserfrei ist. Der Ofendruck wird durch die Kondensationstemperatur des Kondensators geregelt. Das verflüssigte Ofenausgangsprodukt wird aus einem Zwischenbehälter nach Wärmeaustausch mit dem Sumpf der HCl-Kolonne in diese eingespritzt. Sie arbeitet bei 23 at mit 25 Böden und einem Rücklaufverhältnis von 1 : 2,5. Die so aufgezeigte Apparateschaltung hat gegenüber der Fahrweise in der beschriebenen Versuchsanlage neben der Vermeidung von Korrosionen den Vorteil, daß der Kolonnendruck vom Ofendruck völlig unabhängig ist. Durch diese Maßnahme kann z.B. infolge des hohen Kolonnendruckes der Kondensator der HCl-Kolonne mit gewöhnlich temperiertem Wasser gekühlt werden. Das den Kondensator der HCl-Kolonne verlassende Gas hat die Zusammensetzung 65,6 Gew.-% HCl, 5,4 Gew.-% n-Butan, 5,2 Gew.-% i-Butan und 23,8 Gew.-% Propan. Der Kolonnensumpf besteht aus 24,6 Gew.-% i-Butan, 74,72 Gew.-% n-Butan und 0,98 Gew.-% Propan. Letzterer wird durch einen Kühler sowie durch eine Laugewäsche zur Entfernung restlicher HCl-Spuren geleitet und kehrt dann in die n-Butan-i-Butan-Trennkolonne der Alkylierung zurück. i-Butan + Propan wird über die i-Butan-Propan-Trennkolonne der Alkylierung zugeführt, während n-Butan erneut aus dem Sumpf der n-Butan-i-Butan-Trennkolonne in die Isomerisierung zurückgeht.

Die größte Isoanlage wird in Böhlen für 15 000 tato i-Butan errichtet.

7) Die Patentlage

In Anbetracht der zahlreichen Literaturveröffentlichungen und ausländischen Patente über die n-Butan-Isomerisierung, war es nicht möglich, ein grundsätzliches Schutzrecht für die Isomerisierung zu erhalten. Da sich unsere Arbeitsweise grundsätzlich von den üblichen unterscheidet, wie der Anordnung des AlCl₃ auf einer Füllkörperschicht und der Verhinderung von Versetzungen in der Ofeneingangsleitung und der nachgeschalteten Apparate-teile mit sublimiertem AlCl₃, durch Belassung eines größeren freien Ofenraumes über dem Kontakt, reichten wir Anmeldungen über diese Durchführungsform der Isomerisierung ein. Diese beiden Anmeldungen laufen noch. Nach dem letzten Bescheid vom Reichspatentamt steht unserer Anmeldung über die Anordnung des AlCl₃ auf einer Füllkörperschicht eine Geheimanmeldung gegenüber. Es muß erst die Bekanntmachung dieser Anmeldung abgewartet werden, um sich dann mit den betreffenden Stellen auseinandersetzen zu können. Unsere 2. Anmeldung, die die Belassung eines freien Raumes über dem AlCl₃ zum Gegenstand hat, wurde erst kürzlich bei der Prüfungsstelle eingereicht.

C) Zusammenfassung

Wie gezeigt, benötigt man zur Herstellung der größtmöglichen Menge Alkylat - dies wird von den AT 244-Anlagen gefordert - eine n-Butanisomerisierung. Im Werk Leuna wurde neben der Hochdruckisomerisierung insbesondere die Isomerisierung mit $AlCl_3$ als Katalysator bis zur technischen Reife entwickelt, deren Reaktionsbedingungen, apparative Ausgestaltung und Betriebsweise, sowie deren Ergebnisse eingehend beschrieben und durch Bilder anschaulich gezeigt wurden.

Die Entwicklungsarbeiten zur Isomerisierung von n-Butan wurden im hiesigen Versuchslaboratorium unter Dir. Dr. Herold, Arbeitsgruppe Dr. Kaufmann, ausgeführt. Sie wurden Mitte 1939 von Herrn Dr. Zerrweck begonnen und ab Ende 1940 von den Verfassern des Berichtes zu Ende geführt.

Literaturverzeichnis

- 1.) J. Amer. Phys. Chem. Soc. 13, 149 (1880)
- 2.) Compt. Rend. 127, 590 (1898)
- 3.) Ber. 66 B, 1892 (1933); Chem. Abs. 28, 1025 (1934)
Brit. Chem. Abs. A 1934, 167
- 4.) J. Gen. Chem. (USSR) 5, 1790 - 7 (1935)
Brit. Chem. Abs. B 1936, 701
- 5.) J. Amer. Chem. Soc. 58, 1944 (1936)
- 6.) Ind. Eng. Chem. 28, 461 (1936); Ber. 68 B. 1 (1935); J. Amer. Chem. Soc. 57, 956 (1936); Bull. Soc. Chem. (4), 35, 931 (1924)
- 7.) Ind. Eng. Chem. (4), 35, 931 (1924)
- 8.) E.P. 526 215 (Holl. Prior.), A.P. 2 898 867, E.P. 509 540 (Holl. Prior.),
E.P. 530 259 (Holl. Prior.)

Herold

Paul Herold

Verteiler

- Herr Dir. Dr. Bütefisch
- " Dir. Dr. v. Staden
- " Dr. Hanisch
- " DI. Weidmann
- " Dr. Strätz
- A.W.P. 2 x
- HBS 3 x
- " Dr. Ringer, Berlin
- Versuchslabor. 4 x