

**Geheim!**

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 10 Abs. 1 Nr. 1 des Reichsdruckgesetzes.
2. Die Verbreitung ist verboten, bei Verstößen die Strafe des § 10 Abs. 1 Nr. 2 des Reichsdruckgesetzes.
3. Die Verbreitung ist für die Führung des Unternehmens nicht gestattet.

AktennotizBericht über die erste Fahrperiode des Arobinofens in Me 958.

Die günstigen Versuchsergebnisse über den Abbau des HF-Rückstandes zu einem aromatenreichen Benzin gaben Veranlassung, die im Kleinofen gewonnenen Erfahrungen auf den Betrieb zu übertragen (Siehe Bericht von Herrn Dr. Wels vom 22.10.43).

Für den Hochdruckteil, d.h. für die spaltende Hydrierung wurde in Me 958 in der Kammer 4 ein 500  $\phi$  - Ofen erstellt. Da Betriebsversuche gezeigt hatten, daß die Isobutylalkoholraffination sich nicht nur, wie bisher bei 10 MV, sondern auch bei 8 MV mit 1,5 - facher Kontaktbelastung durchführen läßt, wurde der gasbeheizte Vorheizor des Hydrierofens für Isobutylalkohol durch einen Dampfvorheizor ersetzt. Der freigewordene Gasvorheizor stand somit für das Arobinverfahren zur Verfügung. Die übrige Hochdruckapparatur, Umlaufpumpe, Kühler, Abstreifflasche u.s.w. war durch die Umstellung des T52-Verfahrens auf das AT-Verfahren freigeworden.

Der Ofen wurde mit 4 Kaltgaszuführungen und, zwecks genauer Temperaturkontrolle, mit einem 8 - teiligen Element versehen. Das Kontaktvolumen des Ofens beträgt 880 Ltr. . Es wurde der Kontakt 6853, aktives Aluminiumsilicat mit 1 % Molybdänsäure in Kugelform verwendet. Eingefüllt wurden 880 Ltr. = 690 kg Kontakt. Es wird bei 200 atü Druck gefahren. Beiliegendes Schema gibt einen Überblick über die Anordnung der Hochdruckapparatur und der Destillation.

Am 10. August 1943 wurde die Anlage in Betrieb genommen. Um die Betriebssicherheit der Apparatur und die Arbeitsweise des Kontaktes zu prüfen, wurde zunächst Vorhydrierungsabstreiföl gefahren. Es wurden 700 l/h eingespritzt = 0,8 - fache Kontaktbelastung pro Volumen Kontakt. Dabei betrug der Umsatz 45 - 50 %, d.h. 45 - 50 % des Einspritzproduktes wurden gekrackt. Der unumgesetzte Anteil wurde in der nachgeschalteten Destillation herausdestilliert und im Kreislauf rückgeführt. Die Umsatzbestimmung erfolgte durch die Siedeanalyse nach Engler, wobei der bis 165° siedende Anteil die Arobinfraktion darstellt, die über 165° siedenden Anteile gelten als unumgesetzt. Die Reaktion ist exotherm. Aus den Betriebsdaten ergibt sich eine Reaktionswärme von ca. 340 Cal/kg Einspritzprodukt. Das Produkt wurde so vorgeheizt, daß die Ofeneingangstemperatur 19,5 MV = 385° betrug. Bereits am Ende des ersten Drittels des Ofens wurde dann

Temperatur von 21 MV = 410° erreicht. Durch Zufuhr von Kaltgas (bei dieser Belastung ca. 500 m<sup>3</sup>/h) wurde dann die Ofentemperatur im weiteren Teil des Ofens auf 22 MV = 425° gehalten.

Nach Durchsatz von 80 t Vorhydrierungsabstreiföl wurde am 16. August auf HF-Rückstand von Moosbierbaum umgestellt. Am 23. August wurde mit B-Produkt, d.h. mit Frischprodukt + Rückführungsprodukt angefahren. Dabei wurde die Belastung auf 800 l/h Einspritzung gesteigert. Bei dieser einfachen Kontaktbelastung betrug der Umsatz ca. 50 %. Es wurde mit einer Kreislaufgasmenge von 5 500 m<sup>3</sup> und ca. 600 m<sup>3</sup> Kaltgas gefahren. Die Ofeneingangstemperatur wurde auf 20 MV = 390° und die Höchsttemperaturen in der letzten Ofenhälfte wurden auf 22 MV = 425° gehalten. Mit dieser Belastung wurde etwa ein Monat gefahren, dann wurde die Einspritzung wegen Produktmangel auf 550 - 600 l/h herabgesetzt. Am 25. Oktober, nach 8 - wöchentlicher Betriebsdauer mußte dann die Einspritzung vorübergehend ganz abgestellt werden, da kein Rohstoff mehr zur Verfügung stand. Während der letzten 3 Betriebswochen wurde das Verhältnis von Kreislaufgas zur Einspritzmenge geändert. Es wurde nur noch mit 4 000 m<sup>3</sup> Kreislaufgas und mit 700 m<sup>3</sup>/h Kaltgas gefahren. Um den Umsatz auf 50 % zu halten, mußte die Ofentemperatur auf 22.5 MV = 435° gesteigert werden. Am 9. November wurde wieder mit 1 - facher Kontaktbelastung angefahren. Nach 14 - tägiger Betriebsdauer wurde dann wieder mit 550 l/h = 0.625 - facher Kontaktbelastung gefahren. Diese Belastung wurde gleichmäßig bis zum 3.1.44 beibehalten. Gegen Ende mußte aber dann die Ofentemperatur bis auf 23 MV = 440° erhöht werden, um weiter einen Umsatz von 50 % zu erreichen. Während dieser Fahrperiode von 130 Betriebstagen mit Produktbelastung wurden 80 t Vorhydrierungsabstreiföl und 560 t Arobin verfahren. Der Ofen mußte während dieser Zeit ca. 20mal wegen Fliegeralarm oder erhöhter Bereitschaft abgestellt werden. Dabei wurde im allgemeinen so verfahren, daß bei dem Kommando „erhöhte Bereitschaft“ die Einspritzung abgestellt wurde. Bis zum Kommando, „Fliegeralarm“ wurde der Ofen mit Kreislaufgas trocken gefahren, dann wurde auch die Umlaufpumpe abgestellt, und der Ofen blieb unter Druck, aber ohne Gas- und Produktdurchgang stehen. Es ist aber wiederholt vorgekommen, daß die beiden Kommandos so schnell aufeinander folgten, daß damit zu rechnen ist, daß in dieser Zeit der Ofen noch mit Einspritzprodukt zum Teil angefüllt war. Dies mag sicher dazu beigetragen haben, daß eine vorzeitige Verrußung des Kontaktes eingetreten ist. Man kann daher ohne weiteres annehmen, daß unter normalen Bedingungen eine längere Betriebsdauer des Kontaktes erzielt werden kann.

Nach den Erfahrungen im Kleinvorsuch sollte durch Abbrennen des Kontaktes eine weitgehende Regeneration möglich sein. Diese Regeneration wurde so durchgeführt,

daß der Kontakt im Ofen im Stickstoffstrom unter Zusatz von 1 - 2 % Sauerstoff abgebrannt wurde. Da für den großen Ofen im Betrieb kein Vorheizser zur Aufheizung des Stickstoffs und der Luft zur Verfügung stand, wurde hier folgendermaßen verfahren. Der Ofen wurde zunächst im Wasserstoffkreislauf bei 50 Atm. Druck auf 24 MV = 460° hochgeheizt. Um die Ofentemperatur nicht allzusehr abfallen zu lassen, wurde der Ofen in ca. 20 Min. entspannt und sofort Stickstoff in geradem Durchgang bei 4 Atm. Druck nachgefahren. Die Ofentemperatur war dabei auf ca. 16 MV = 320° abgefallen. Es wurden ca. 250 m<sup>3</sup>/h Stickstoff durchgefahren. Dann wurde soviel Luft zugefahren, daß der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches 1,5 - 2% betrug. An dem Temperaturverlauf konnte das Abbrennen des Kontaktes genau verfolgt werden. In Abständen von etwa einer Stunde stieg die Ofentemperatur an den einzelnen Meßstellen bis auf 28 MV = 525° an. Da während der Regeneration das Gebläse des Vorheizers ausfiel, mußte die Regeneration unterbrochen werden, nachdem etwa  $\frac{1}{3}$  des Kontaktes abgebrannt war. Nach 3 Tagen, am 17.1.44 wurde unter den gleichen Bedingungen der Versuch zu Ende geführt. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Abgase betrug 0,4 %. Die Gesamtfahrzeit betrug ca. 6 Stunden. Daraus ergibt sich, daß 0,55 % Kohlenstoff abgebrannt wurden.

Am 19.1.44 wurde der Ofen wieder mit Produkt angefahren und mit 550 l/h belastet. Dabei betrug der Umsatz bei einer Betriebstemperatur von 19 - 22 MV ca. 50 %. Während dieser Fahrperiode ist der Ofen zweimal durchgegangen, d.h. innerhalb kürzester Zeit stieg die Ofentemperatur einmal auf 34 MV = 620° und einmal auf 48 MV = 860°. Trotz sofortiger Wegnahme der Einspritzung und der Zufuhr von Kaltgas konnte der Ofen nicht gehalten werden. Da das Thermoelement hiernach nicht mehr einwandfrei anzeigte, wurde der Ofen am 2.2.44 abgestellt und ein neues Element eingebaut. Am 7.2.44 wurde wieder angefahren. Zunächst wurde der Ofen mit 800 l/h belastet. Dabei betrug der Umsatz nur ca. 40 %. Es wurde versucht durch Zurücknehmen der Einspritzung auf 500 l/h und durch Erhöhung der Ofentemperatur bis auf 24 MV = 460° den Umsatz zu steigern, aber auch diese Maßnahmen hatten keinen Erfolg. Der Umsatz schwankte weiterhin zwischen 30 und 40 %. Am 18.2.44 wurde daraufhin der Ofen für den Kontaktwechsel abgestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde der Ofen 22 mal wegen Fliegeralarm, 13 mal bei erhöhter Bereitschaft und 8 mal wegen betrieblichen Störungen abgestellt.

Anfang Januar wurde festgestellt, daß die Benzinkolonne nicht mehr einwandfrei arbeitete. Durch die im Nachfolgenden noch näher beschriebene Störung gelangten mit dem Rückführungsprodukt zeitweise bis zu 20 % unter 165° siedende Anteile wieder in den Ofen. Es ist möglich, daß hierdurch zeitweise ein zu hoher Umsatz vorgetäuscht wurde. Nachdem nunmehr die Kolonne einwandfrei arbeitet und nachdem während dieser Fahrperiode genügend Erfahrungen gesammelt wurden, ist anzunehmen, daß nach Einbau des neuen Kontaktes zu einem späteren Zeitpunkt weitere

genausere Angaben über das Verfahren gegeben werden können.

Der ausgebaute Kontakt war stark verrußt, ein Zeichen, daß das Abbrennen des Kontaktes nicht vollständig war. Zur Zeit besteht aber keine Möglichkeit diese Kontaktregeneration zu verbessern. Es müßte zu diesem Zweck ein gesonderter Vorheizler für das Aufwärmen der Luft und des Stickstoffs erstellt werden, um bei der Regeneration eine höhere Temperatur zu erreichen. Der Ofen wird zur Zeit einer eingehenden Revision unterworfen um festzustellen, ob das Material bei dem Durchgehen des Ofens gelitten hat.

### Arobin-Destillation

Im Anschluß an den Bericht über die erste Fahrperiode des Arobinofens folgen noch einige kurze Angaben über die vor- und nachgeschaltete Destillation in Me 957a. In der Vordestillation wird der zur Verarbeitung kommende HF-Rückstand durch Abtoppen unter 3 mm Vakuum von höchstsiedenden Anteilen, welche zu vorzeitiger Ver-  
rußung des Kontaktes führen würden, befreit. Zu Anfang betrug der Anfall an Rückstand 10 % bei einem Siedende des Destillates von 300 - 310° nach Engler. Als sich ab November 1943 die Dampfverhältnisse in der Südanlage besserten, verringerte sich die Rückstandsmenge im Dezember und Januar auf 7 % unter Einhaltung eines nach den Kleinversuchen noch zulässigen Siedendes von 310 - 320° im Destillat. Der Rückstand wird in der Hydrierung Leuna als Anreiböl mit eingesetzt.

Da der HF-Rückstand in Moosbierbau einer Schwefelsäureraffination unterworfen wird, mußte in der Vordestillation mit SO<sub>2</sub>-Entwicklung durch Sulfosäure-Zersetzung gerechnet werden. Wir konnten jedoch keine SO<sub>2</sub>-Bildung feststellen und nach 6 monatiger Fahrzeit waren auch an keiner Stelle der gesamten Apparatur einschließlich Vakuum-Dampfstrahler Korrosionen aufgetreten. In der ersten dem Arobinofen nachgeschalteten Kolonne wird der gesamte Anfall bei einem Betriebsdruck von 3 - 4 Atü in der Weise stabilisiert, daß der Dampfdruck des Endproduktes auf 0,3 - 0,4 Atü, gemessen nach Reid, eingestellt wird. Die Krackgase werden teils gasförmig in das Hy-Kraftgasnetz gegeben, teils flüssig abgezogen, um den Rücklauf der Kolonne sicherzustellen, und in die Treibgasanlage der Hydrierung Leuna abgegeben.

In der Stabilisierung fielen 13 bis 14 % C<sub>2</sub>-bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe an, bezogen auf verarbeiteten, vordestillierten HF-Rückstand. Die Zusammensetzung dieser leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe ist den Zahlen aus dem Bericht Dr. Wels:

"Das Arobin-Verfahren" gegenübergestellt:

	nach Bericht Dr. Wels:	aus Arobin - Anlage Leuna:
CH <sub>4</sub>	2 Gew. %	1 Gew. %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14 " "	12 " "

$C_3H_8$	36,2 Gew. %	35 Gew. %
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	29,4 " "	32 " "
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	18,4 " "	20 " "

Dabei sind die geringen, bisher noch nicht laufend gemessenen Abgasmengen unberücksichtigt, welche beim Entspannen in der Hochdruckanlage auftreten. Der C<sub>5</sub>-Gehalt im Rücklauf der Stabilkolonne konnte auf etwa 2 % gehalten werden, sodaß die Hauptmenge des erwünschten Pentans in Arobin verblieb.

In der Benzinkolonne wird der stabilisierte Anfall in Arobin und nicht ungesetztes Kreislaufprodukt durch abdestillieren bis zum Siedende von 165° nach Engler zerlegt. Die Benzindestillation wird bei Atmosphärendruck betrieben und wurde anfangs durch direkte Wasserdampfeinspritzung als Wasserdampfdestillation durchgeführt. Nach Besserung der Dampfverhältnisse in der Südanlage war es möglich, durch Einspalzen in den oberen Teil der Kolonne mit hoher Einspritztemperatur die Destillationsbedingungen auch ohne Wasserdampfzusatz zu erreichen. Diese Methode war vorzuziehen, weil der Kontakt sehr wasserempfindlich ist und durch Vermeiden der Wasserdampfeinspritzung ein vollkommen trockenes Kreislaufprodukt sichergestellt ist. Ende Dezember verschlechterte sich das Sumpfprodukt der Benzinkolonne laufend und enthielt bis zu 20 % unter 165° siedende Anteile. Es wurde festgestellt, daß ein Teil des Sumpfes durch die Randabdichtung des untersten Kolonnenbodens unter Umgehung des (liegenden) Verdampfers in den im Unterteil der Kolonne befindlichen Sumpfanfallbehälter gelangte. Anfang Februar konnte diese Störung durch einen kleinen Umbau der Kolonne beseitigt werden. In der Zwischenzeit hatten sich leichtsiedende Anteile mit niedrigerem Aromatengehalt im Kreislauf angereichert, sodaß unter sonst gleichen Betriebsbedingungen der Aromatengehalt des Arobins auf 60 Vol. % gegenüber 65 - 70 Vol. % abfiel.

Während der beschriebenen Fahrperiode wurden 700 t Arobin erzeugt. Die Ausbeute der Gesamtanlage betrug dabei 73 % bezogen auf verarbeiteten HF-Rückstand. Die Verluste setzen sich zusammen aus: 14 % Krackgasen, 8 % Vordestillationsrückstand und 5 % Verluste durch Undichtigkeiten. Die wichtigsten Tests des in der Südanlage hergestellten Arobins sind nachstehend den Werten gegenübergestellt, welche in den Kleinversuchen erreicht wurden; die Zusammenstellung erfaßt die Monate August - November 1943 und eine Produktion von 500 t.

Die Verladeproben sind an 3 Stellen: Hydrierung Me 919, Analytisches Labor Me 24 und Versuchslabor Dr. Wels Me 701 untersucht worden:

Fertigprodukt-Eigenschaften:	nach Bericht Dr. Wels	Verladeproben
Dichte bei 20°	0,807	0,805 - 0,814
Dampfdruck/ Reid	0,40	0,30 - 0,40

Aromatengehalt Vol. %	65 %	65 - 69 %
Kokenzahl	86	86 - 87,5
vorbleit	93,5	91,5 - 93,5
Siedebeginn nach	47°	45 - 55°
100° Engler	20 %	16 - 20 %
" 120°	41 %	
" 125°		37 - 45 %
Siedende	167°/99 %	166 - 172°

Die Produkt-Eigenschaften der weiteren Erzeugung bewegen sich in demselben Rahmen mit Ausnahme der Produktion von Mitte Januar bis Anfang Februar, welche infolge der beschriebenen Kolonnenstörung im Aromatengehalt und in dem durch diesen bedingten Eigenschaften etwas abweichende Werte ergab.

Auf der Grundlage der erreichten Produktqualität wurden den RKN folgende Lieferbedingungen vorgeschlagen:

Dichte bei 20°	0,795 - 0,825
Kokenzahl	max. 4
Korrosionstest bei +50°C	negativ
Krist-Produkt	nicht über +50°C
Dampfdruck n. Reid	unter 0,5 ata
Oktanzahl	nicht unter 82
" mit 0,12 % Blei	nicht unter 90
Aromatengehalt	66 - 70 Vol. %
Siedebeginn	nicht unter 45° C
10 Vol. % bei	80 - 95° C
30 " " "	105 - 120° C
50 " " "	125 - 140° C
90 " " "	155 - 165° C
Siedende	höchstens 175° C
Verluste	" 2 %
Reaktion des Rückstandes	neutral

#### Zusammenfassung:

Die Leistung des Arobinolens war auf die vorgesehene einfache Belastung

begrenzt; es wurde dabei das gegenläufige Umsatz von 50 % erreicht. Die Aktivität

auf der Anoden Seite beginnt nach einer Periode von 40 Stunden durch den Abgang

der Kupfererfolgen im weiteren als bedingten Anstellungen der Anoden

offen könnte die Kontaktoxidation sicher erheblich verlängert werden.

Auch der Kohlenstoffteil und die Zulaufumsetzung der gasförmigen Rückprodukte

sowie die Eigenschaften des Fertigproduktes zeigten Übereinstimmung mit den

Vorgaben der KRN-Vorgabe.

J. J. J.

Herbert

# Schema der Arobin-Anlage

