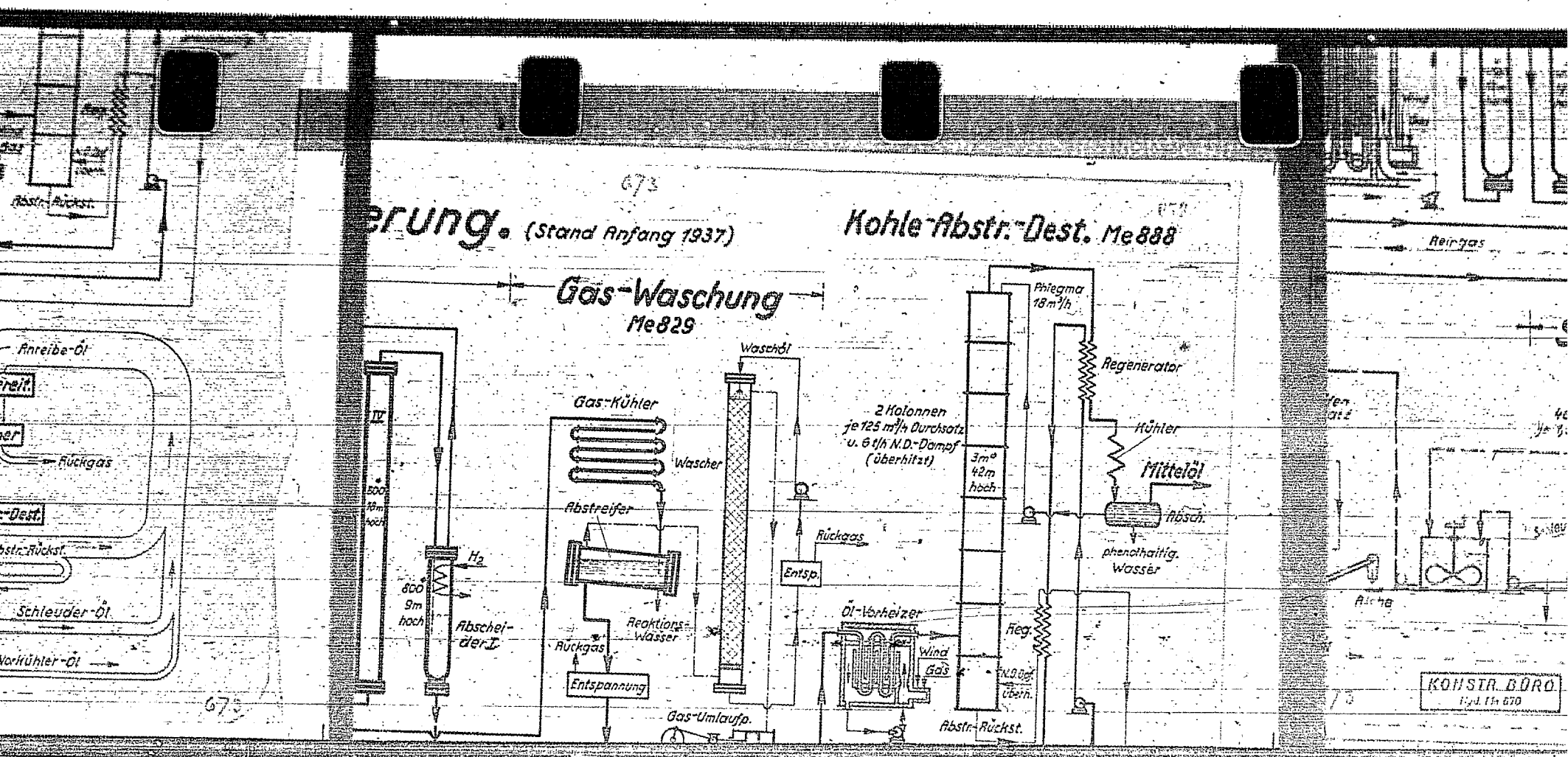
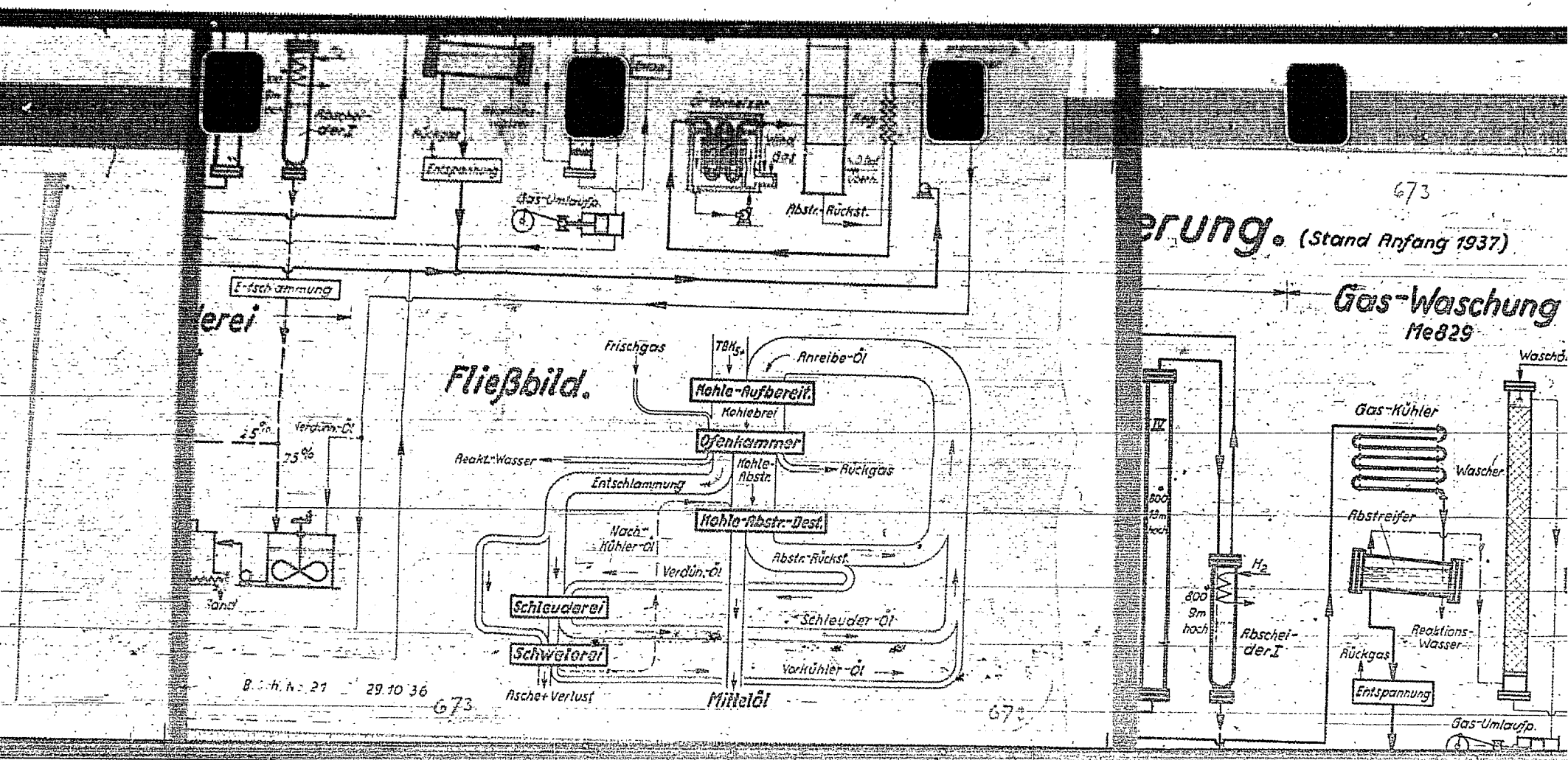

673
erung. (Stand Anfang 1937)
Kohle-Abstr.-Dest. Me888
Gas-Waschung
Me829
Gas-Kühler
Waschöl
Phlegma 18m³/h
Regenerator
2 Kolonnen je 125 m³/h Durchsatz u. 6 t/h N.D.-Dampf (überhitzt)
Kühler
Mittelöl
Wascher
Abstreifer
Rückgas
Entsp.
Abkühl.
phenolhaltig. Wasser
Öl-Vorheizer
Reg.
Wind
Gas
Reaktions-Wasser
Rückgas
Entspannung
Gas-Umlaufp.
Abstr.-Rückst.
Abschei-der I
H₂
Rückgas
Anreibe-Öl
Schleuder-Öl
Rückgas
Reingas
Asche
KONSTR. BÜRO



673

673

673

erung. (Stand Anfang 1937)

TITLE PAGE

I. Sumpfphase-Destillation No 888. Allgemeine Beschreibung der Anlage.
Liquid phase distillation No 888. General description of the plant with apparatus flow diagram (drawing No. MEOCO-1) and drawing No. 11041(4), showing locations of thermocouples on pipe heater.

Frame Nos. 674 - 677

Dampfphase-Destillation Nr 443. Leuna-Werke, den 30. Oktober 1945.

Allgemeine Beschreibung der Anlage.

Die Kohlsäurestreifer-Destillation Nr 443 dient dazu, den aus der Dampfphase kommenden Abtreiber (s.Bl.Heerabtreiber) in ein Destillat bis 325°C (A-Mittelöl) und einen Destillationsrückstand zu zerlegen. Während das A-Mittelöl der Dampfphase zugeführt wird, geht der Rückstand als Anreicheröl in die Dampfphase zurück. Neben Abtreiber kommen noch weitere Produkte, die Benz- und Leichtöle zum Einsatz. Die Destillationsanlage ist eine pipe-still-Destillation, d.h. das Rohöl wird in konzentrischen Rohren in einen Röhrenofen auf die zur Destillation erforderliche Temperatur erhitzt. Es sind zwei vollkommen gleiche Kolonnen mit je einem Vorverdampfer vorhanden (Anlage "Ost" und Anlage "West"). Während die Anlage "West" bis zum Inkrafttreten der 1. Reparaturen repariert werden konnte, ist Anlage "Ost" durch Fliegerangriffe noch erheblich beschädigt.

Die Kolonnen besitzen Einsatzböden mit Überlaufglocken und Gasdomen und sind mit 1,4-Ringen gefüllt. Sie sind 42,7 m hoch und haben einen Durchmesser von 3 m.

Die Vorheizer sind reine Konvektionsöfen. Ihre Heizfläche beträgt je 450 m². Maximale Wärmeleistung: 25 000 000 WE/h. Je zwei Abgasgebläse sorgen für gute Wärmeverteilung. Jeder Vorheizer besteht aus 4 Zügen, in denen je 12 Haarnadelrohre sitzen. Von den 48 Rohren dienen 44 zur Vorwärmung des Öles und die übrigen 4 zur Überhitzung des Dampfes. Die Rohre besitzen eine lichte Weite von 148 mm und eine Wandstärke von ca. 6 mm. In den ersten drei Kälteren Zügen sind Rippenrohre eingebaut, während für den heißesten Zug glatte Rohre verwendet werden. Das Material der Rohre ist S. (Siemens-Martinstahl), nur die ersten Rohre im kältesten Zug sind aus V₂A. Die Heizgase des Ofens ziehen den Ölen im Gegenstrom entgegen mit Ausnahme des heißesten Zuges, wo Öl und Heizgas in gleicher Richtung strömen, damit nicht das heißeste Öl mit dem heißesten Gas in Berührung kommt (Verkokungsgefahr).

Produktweg: Mit einer Zentrifugalpumpe wird das Rohöl (30°C) aus den Gefahrenproduktionslagern der Anlage zugeführt. Nach den Pumpen durch Rückschlag-Ventile strömt es durch den Ölkondensator, dann durch eine Umschaltvorrichtung nach den Rückstandsregeneratoren und von da in einen Vorratsbehälter (190°C). Dieser Vorratsbehälter ist zugleich Ausgleichbehälter für die Hochdruckölpumpe. Mit dieser Pumpe wird das Öl mit einem Druck von 36 atü durch den Vorheizer in Flüssigphase gepumpt unter Ausschluß der Verdampfung. Bei der jetzigen Fahrweise (72 m³/h Betriebsdurchsatz) beträgt die Druckdifferenz zwischen Eingang und Ausgang des Vorheizers 2 - 3 atü. Die Mengenregulierung erfolgt durch ein 70 t-Hochdruckventil. In der Kolonne tritt nun die Verdampfung der leichteren Bestandteile ein, während die schwereren Öle nach unten fallen. Destilliert wird z.Zt. bei einem Überdruck von 0,2 atm in der Kolonne. Gegen höheren Druck ist die Kolonne durch eine Druckung von 10 m Wassersäule gesichert. Zur Veränderung des Partialdruckes wird Überhitzter Wasserdampf (340°C) unterhalb des Rohölzulaufes zugegeben. Die Dampfmenge beträgt z.Zt. 3500 kg = 4,2 % vom Rohöl. Das Destillat, das im Ölkondensator bereits einen Teil seiner Wärme an das ankommende Rohöl abgibt, wird in Dual Wasserkondensatoren (Röhrenkühler) niedergeschlagen. In einer Schekerflasche wird es von Wasser getrennt und mit einer Kreiselpumpe nach dem Produktionstank abgegeben. Ein Teil dient als Rücklauf. In der jetzigen Fahrweise benötigen wir etwa 10 % Rücklauf bezogen auf Rohöl. Das Phenolwasser mit ca. 4000 mg Phenolen im Liter geht in die Phenolwasserentspannung. Der Destillationsrückstand wird mit etwa 270°C aus dem Kolonnenboden abgezogen und geht dann unter teilweiser Abgabe seiner Wärme zur Aufheizung des Rohöles durch den Rückstandsregenerator. Mit 175°C tritt er dann den Wasserkühler und verläßt mit 70°C die Anlage.

Leitung: Alte alte Rohöl - 2 -

Einzelne Beschreibung der Vorheizer "Ost".

Der Vorheizer war am 27.6.44 das letztemal in Betrieb genommen worden. Auf Grund der an Vorheizer "West" beobachteten starken Verschleißes der Verbindungsbogen der 4 Kes kältesten Zuges wurden alle 12 entsprechenden Krümmer des kältesten Zuges im April 45 durch Neubau und mittels Tauchen die Strahlung gemessen. Es wurde also, daß die einzelnen Zügen an der Rippenrohrseite des Vorheizers

produktionsanlagen der Anlage zugeführt. Nach dem Passieren eines Lokard-Kessels steht es durch den Ölkondensator, dann durch eine Entschwefelungsanlage nach dem Rückstandsregenerator und von da in einen Vorratsbehälter (190°C). Dieser Vorratsbehälter ist zugleich Ausgangsbehälter für die Hochdruckkreiselpumpe. Mit dieser Pumpe wird das Öl mit einem Druck von 35 atü durch den Vorheizer in flüssiger Phase gepumpt unter Ausschluß der Verdampfung. Bei der jetzigen Fahrweise (72 m³/h Rohöldurchsatz) beträgt die Druckdifferenz zwischen Eingang und Ausgang des Vorheizers 2 - 3 atü. Die Mengenregulierung erfolgt durch ein 70 atü-Hochdruckventil. In der Kolonne tritt nun die Verdampfung der leichteren Kantenteile ein, während die schweren Öle nach unten fallen. Destilliert wird mit Überdruck von 0,2 atü in der Kolonne. Gegen höheren Druck ist die Kolonne durch eine Tauchung von 10 m Wassersäule gesichert. Zur Verminderung des Partialdruckes wird überhitzter Wasserdampf (540°C) unterhalb des Rohöleinganges zugegeben. Die Dampfmenge betrug z.Zt. 3 300 kg = 4,3 % vom Rohöl. Das Destillat, das im Ölkondensator bereits einen Teil seiner Wärme an das ankommende Rohöl abgibt, wird in zwei Wasserkondensatoren (Röhrenkühler) niedergeschlagen. In einer Rohvorlage wird es von Wasser getrennt und mit einer Kreiselpumpe nach dem Produktionsteil abgegeben. Ein Teil dient als Phlegma. In der jetzigen Fahrweise benötigen wir etwa 10 % Phlegma bezogen auf Rohöl. Das Phenolwasser mit ca. 6000 mg Phenolen in 1 Liter geht in die Phenolwasserzentrale. Der Destillationsrückstand wird mit einer 270°C aus dem Kolonnenboden abgesaugt und geht dann unter teilweiser Abgabe seiner Wärme zur Aufheizung des Rohöles durch den Rückstandsregenerator. Mit 175°C landet er dann im Wasserkühler und verläßt mit 70°C die Anlage.

Leistung: 190 atato Rohöl - ? -

C75

Gemessen Inbetriebnahme des Vorheizers "Ost".

Der Vorheizer war am 27.6.44 das letztemal in Betrieb genommen worden. Auf Grund an Vorheizer "West" beobachten starken Verschleißes der Verbindungsbogen der einzelnen Rohrsätze, wurden alle 10 angeflanschten Krümmer des heißesten Zuges und 2 des kältesten Zuges ausgebaut und mittels Fester die Wandstärken gemessen. Es ergab sich, daß an einzelnen Bogen an der Eingangsseite der Kaltrohre (Rohrmund die Wandstärke von 8 mm bis auf 3 - 4,5 mm abgenommen hatte. Die ausgebauten Krümmer, sowie ihre Lage und ein beiliegender Zeichnung und Tabelle ersichtlich. Die 3 ausgebauten Bogen mit unter 5 mm Wandstärke wurden durch neue ersetzt. Die übrigen 8 Bogen wurden an gleicher Stelle, doch mit umgekehrter Stromrichtung wieder eingebaut.

Der Vorheizer wurde am 10.7.44 wieder in Betrieb genommen. Am 23.7. erfolgte wegen Fliegerangriffe Abstellung. Erst am 15.9.45 erfolgte wieder Inbetriebnahme bis zu dem Brand am 30. Oktober. Laut der letzten Reparatur hat der Vorheizer eine 62 Betriebstage. Am 12.9.45 waren die Heizrohrschlangen mit 60 atü-Stickstoff abgedrückt worden.

Temperaturen im Vorheizerraum/Ost (stündliche Angaben sind von 10.Okt. 2.°° Uhr)

Element 41 (Brennkammer)	12 MV =	12,12°C	(Pt.)
Element 42 (Übergang zur Mischkammer)	11,7 MV =	1107°C	(Pt.)
Element 43 (Mischkammer)	28,2 MV =	1076°C	(Cr-Ni)
Element 47 (Mitte heißester Zug)	27,3 MV =	753°C	(Cr-Ni)
Element 65 (Mitte kältester Zug Eingang)	15,1 MV =	307°C	(Fe-Konst).
Element 68 (Mitte kältester Zug Ausgang)	15,0 MV =	270°C	"
Element 70 (Fuchs)	12,6 MV =	259°C	"

Temperaturen in Produktzug des Vorheizers

Element 61 (Öl-Eingang)	7,8 MV =	161°C	(Fe-Konst)
Element 62 (Übergang von 1. auf 2. Zug)	9,0 MV =	208°C	"
Element 63 (Übergang von 2. auf 3. Zug)	13,8 MV =	352°C	"
Element 64 (Ölausgang)	16,5 MV =	351°C	"
Element 65 (Widerstandsthermometer)		350°C	
Rohöldurchgang		72 m³/h	
Rohöldruck vor Vorheizer		36,2 atü	
" " Kolonne		34,0 atü	

Dampfverbrauch für Stripdampf 3 300 kg/h

Gasverbrauch 2 500 m³/h

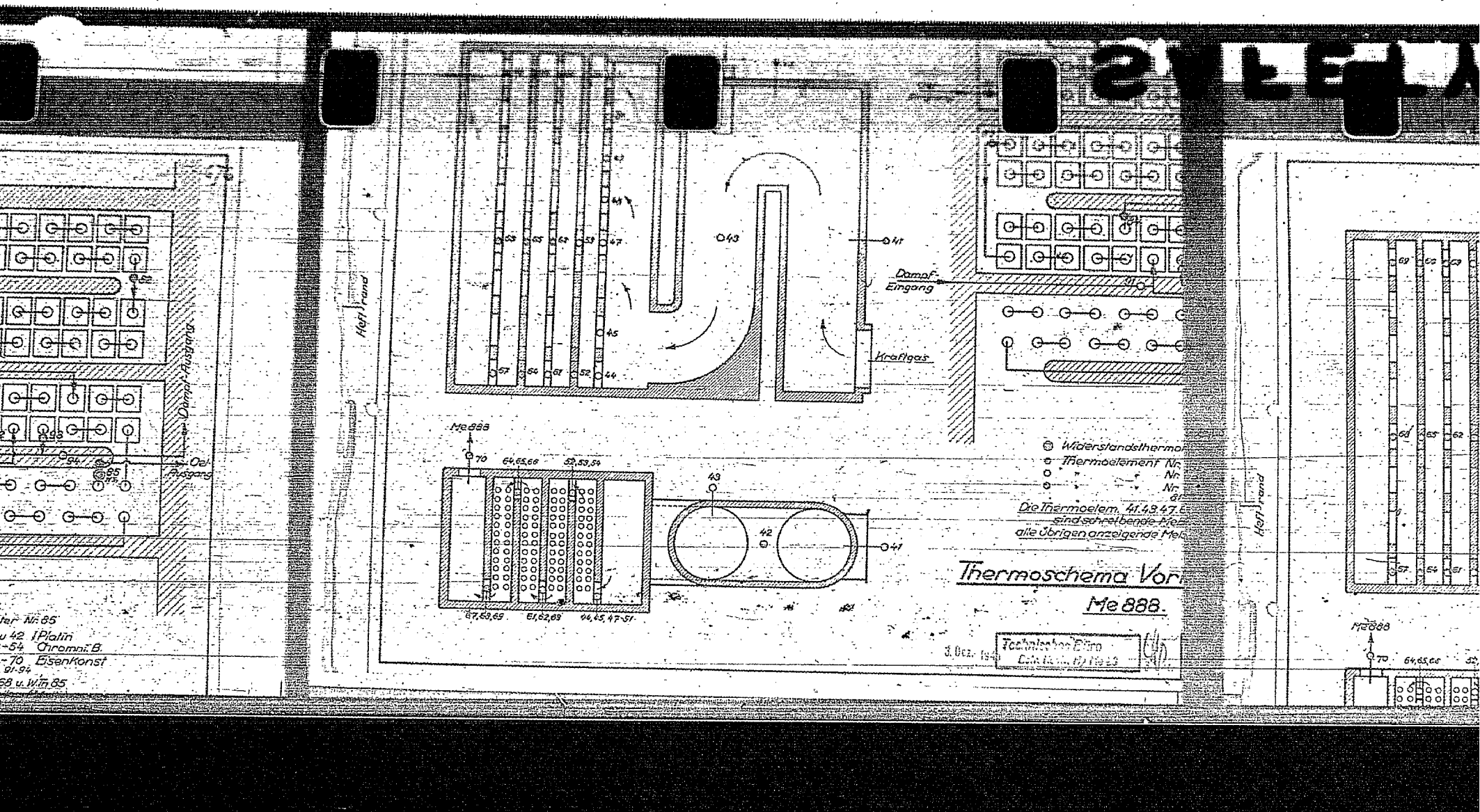
Eine Überprüfung der Mengen-, Druck- und Temperaturaufzeichnungen ergibt, daß die Anlage bis zum Eintritt der Kühlwasserstörung um 5.30 Uhr ordnungsgemäß gelaufen ist.

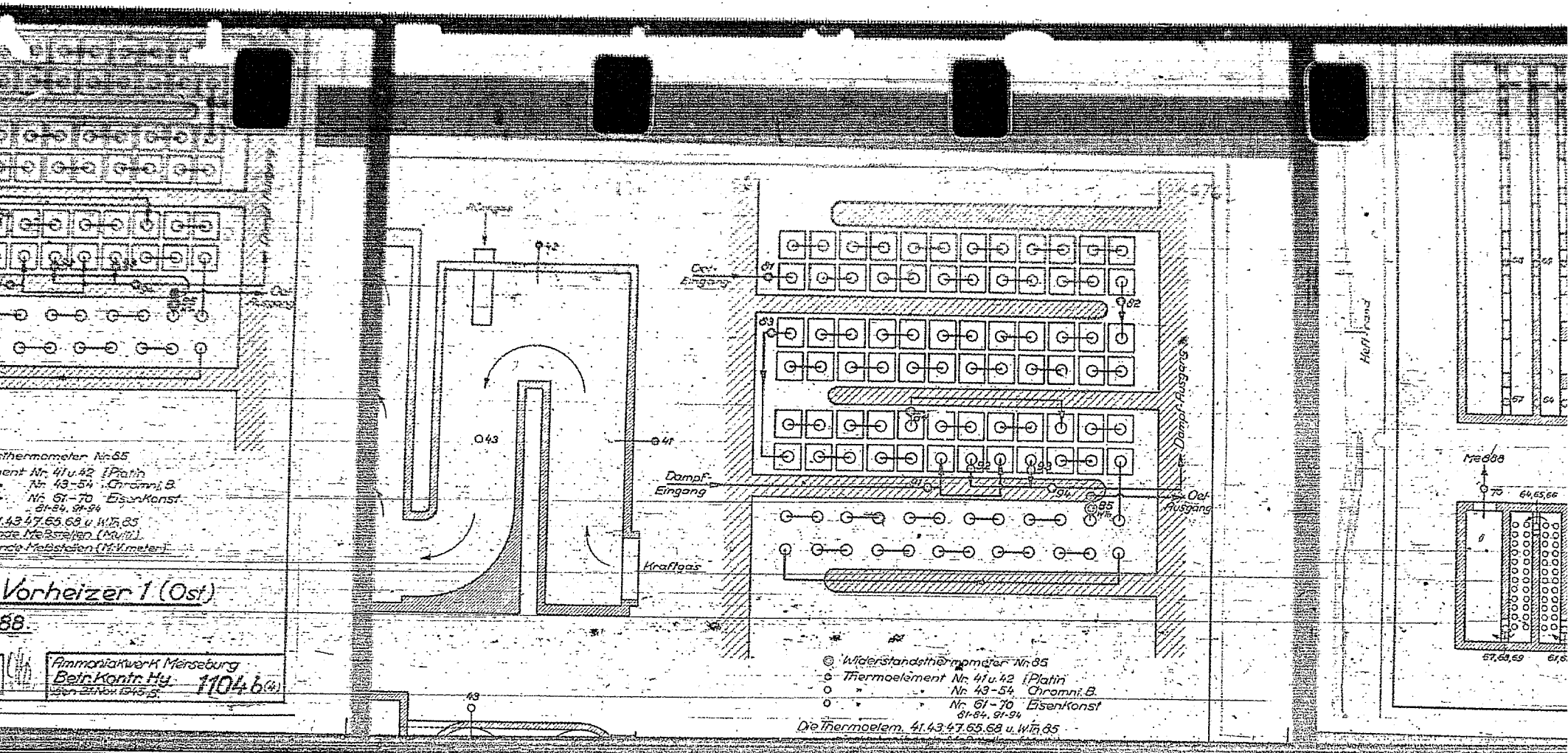
Anlagen: 1.) Schema der Rohölschleifer-Destillation
2.) Tabelle und Schema über Ausbaubefund des Vorheizers "Ost" vom 27.6.44
3.) Thermoschema des Vorheizers "Ost"
4.) 14 Meßstreifen (in einzelnen Zimmer bezeichnet). Am 31.10.45 an Major Ginsburg abgeliefert.

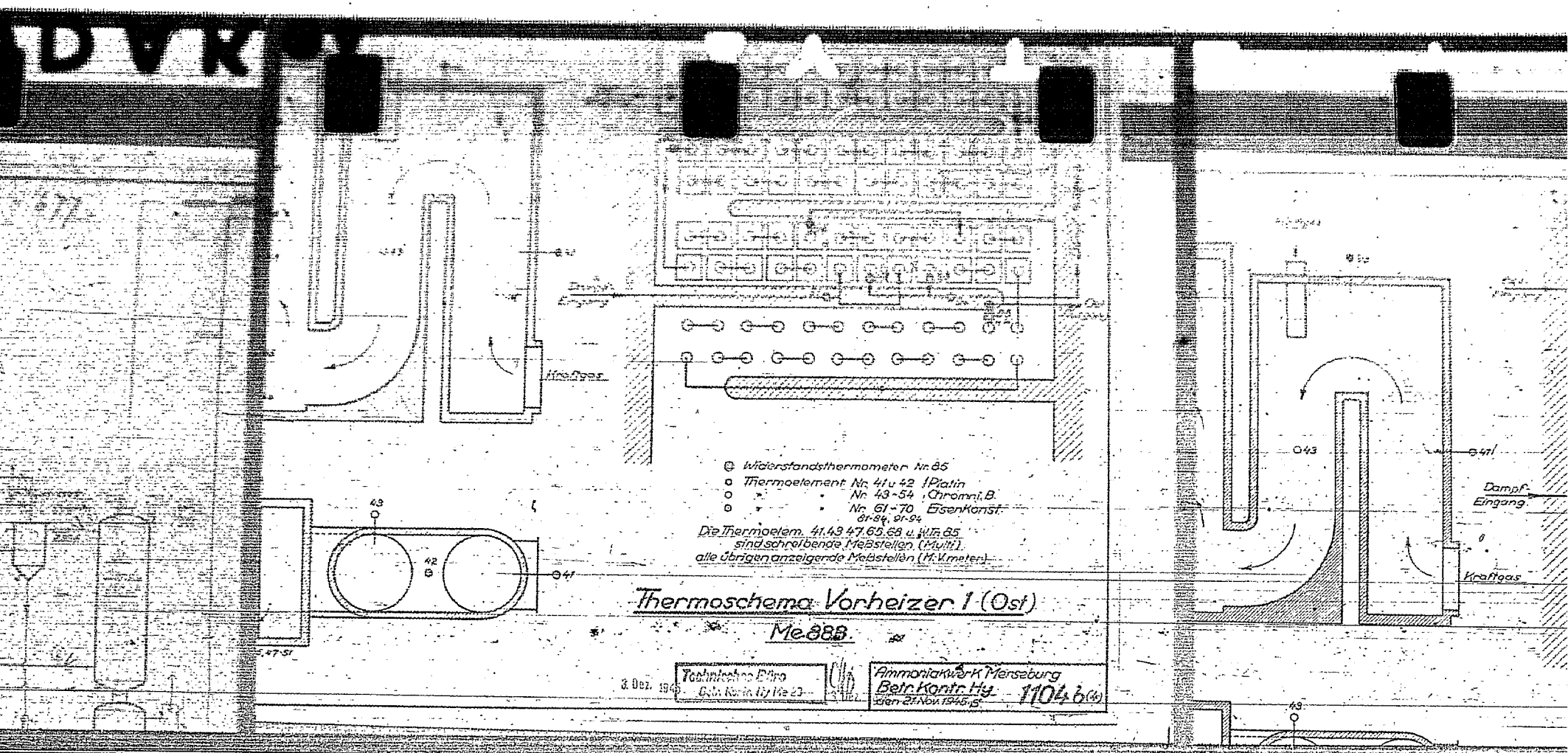
Brecht

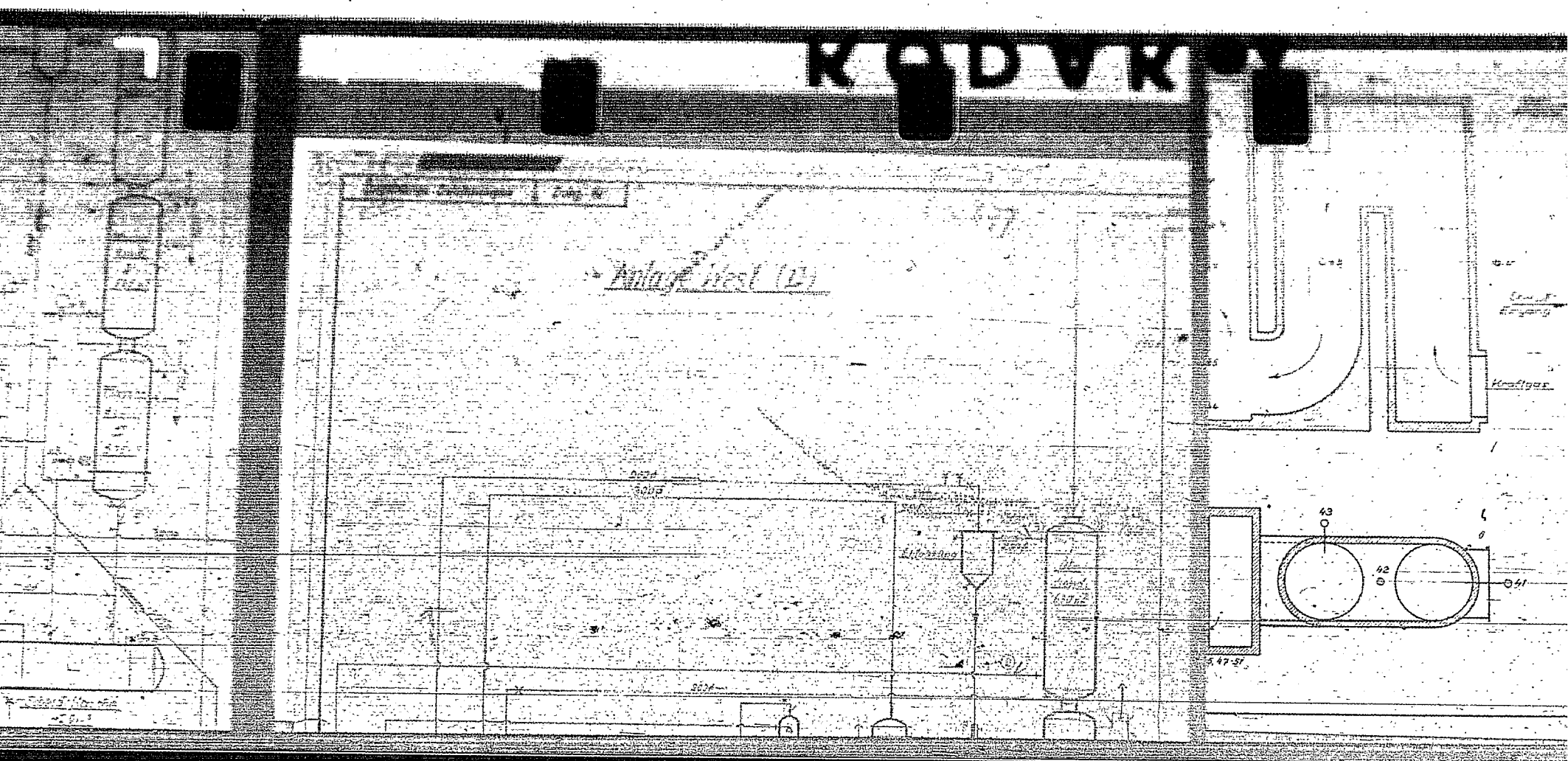
Wärmeelement Nr. 6-8 Wärmeelem. 41.43.47.65

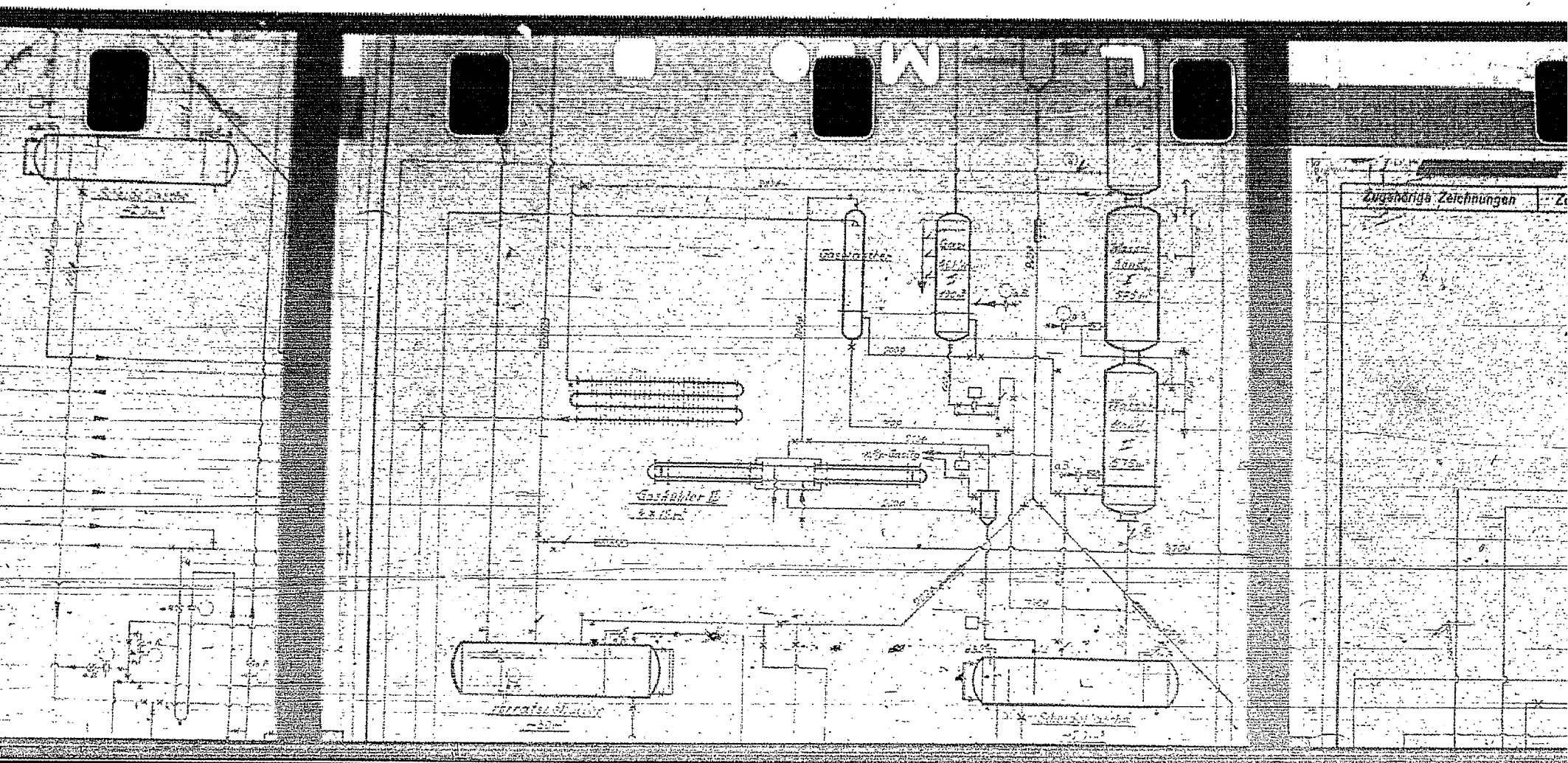
Thermoschema Vor
Me 888
Technisches Büro
Berlin
Me 23
3. Dez. 19
Widerstandsthermo
Thermoelement Nr.
Nr.
Nr.
Die Thermoelem. 41.43.47.6
sind schreibende Me
die übrigen anzeigende Me
Hof-Rand
Me888
70
64,65,66
52,53,54
43
Oel-Eingang
Dampf-Eingang
Kraftgas
Widerstandsthermom
Thermoelement Nr. 4
Nr. 4
Nr. 6
Die Thermoelem. 41.43.47.65

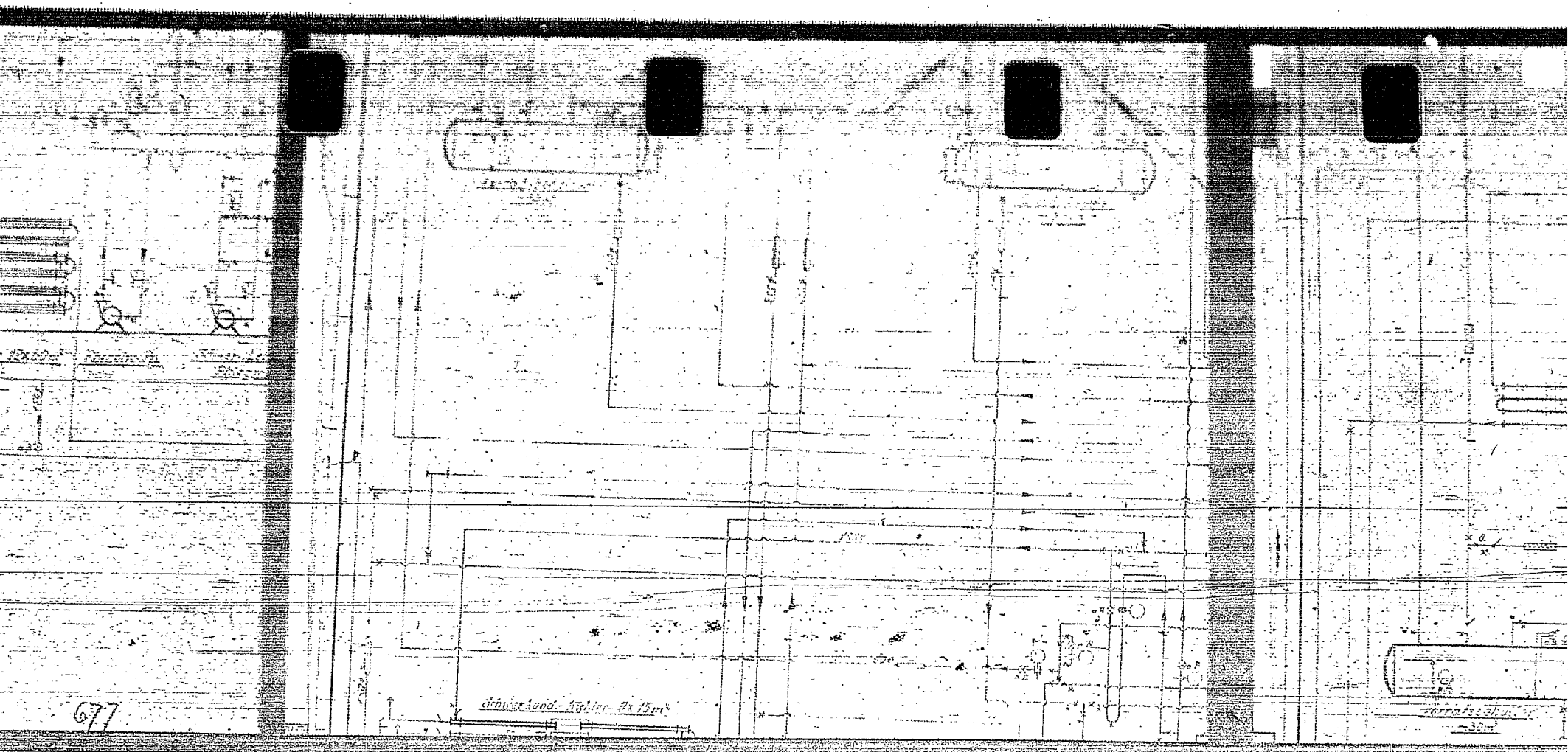

Dampf-
Eingang
Kraftgas
Me 888
Thermoschema Vor
Me 888.
Technisches Büro

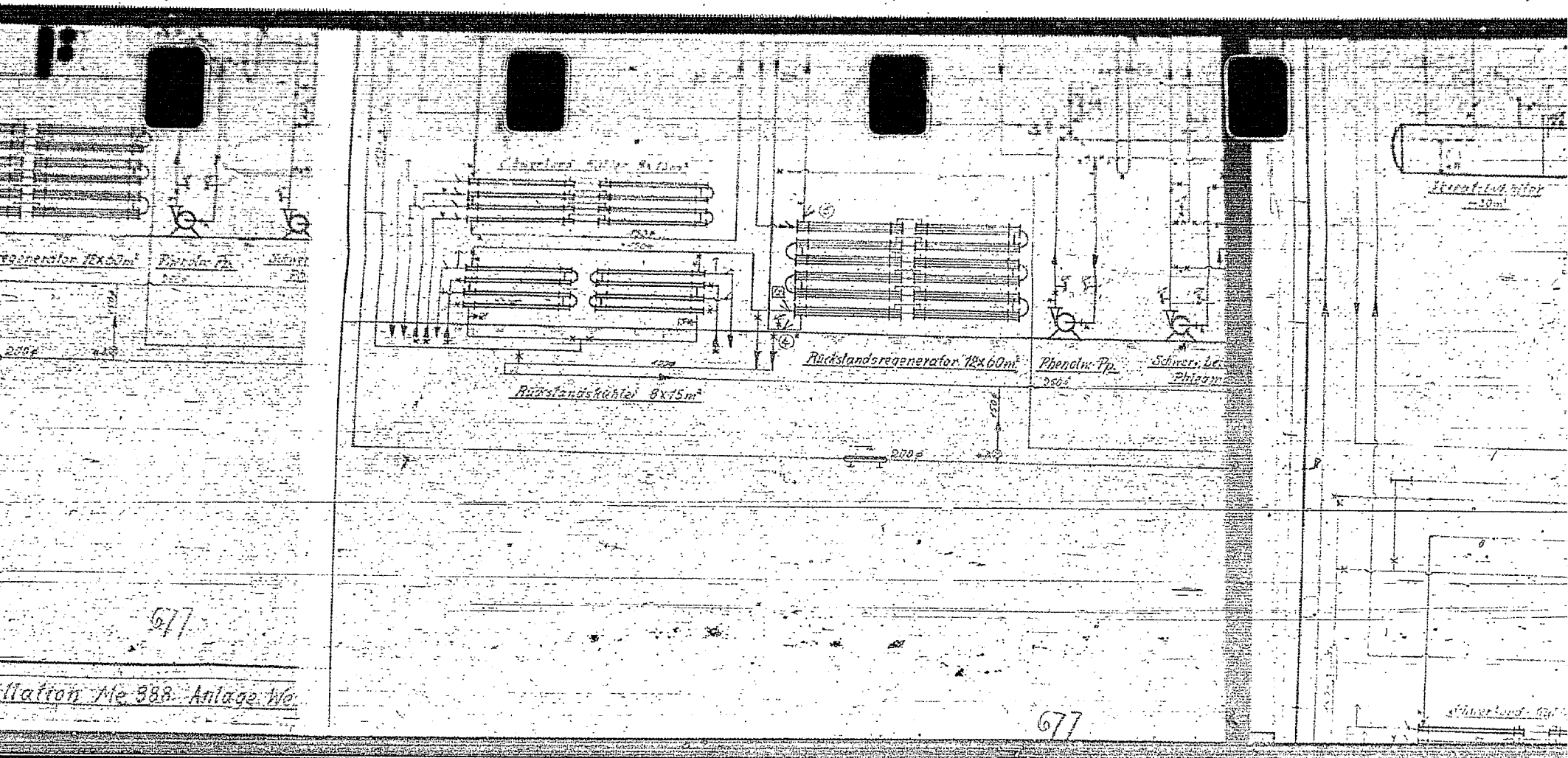

Vorheizer 1 (Ost)
Ammoniakwerk Merseburg
Betr. Kontr. Hy
1104b (4)
Dampf-Eingang
Dampf-Ausgang
Kraftgas
Oel-Eingang
Oel-Ausgang
Widerstandsthermometer Nr. 85
Thermoelement Nr. 41 u. 42 (Platin
Nr. 43-54 Chromni. B.
Nr. 61-70 Eisenkonst
61-84, 91-94
Die Thermoelem. 41.43.47.65.68 u. Wth. 85


Widerstandsthermometer Nr. 85
Thermoelement Nr. 41 u. 42 (Platin
" " Nr. 43-54 (Chromni. B.
" " Nr. 61-70 Eisenkonst.
Br-84, Gr-94
Die Thermoelem. 41.43 47.65.68 u. Wid. 85
sind schreibende Meßstellen (Multi).
alle übrigen anzeigende Meßstellen (M. Kmeter)
Thermoschema Vorheizer 1 (Ost)
Me 888.
Technisches Büro
Ammoniakwerk Merseburg
Betr. Kontr. Hy
1104 b(4)
Kraftgas
Dampf Eingang


Anlage Test (2)
43
42
41

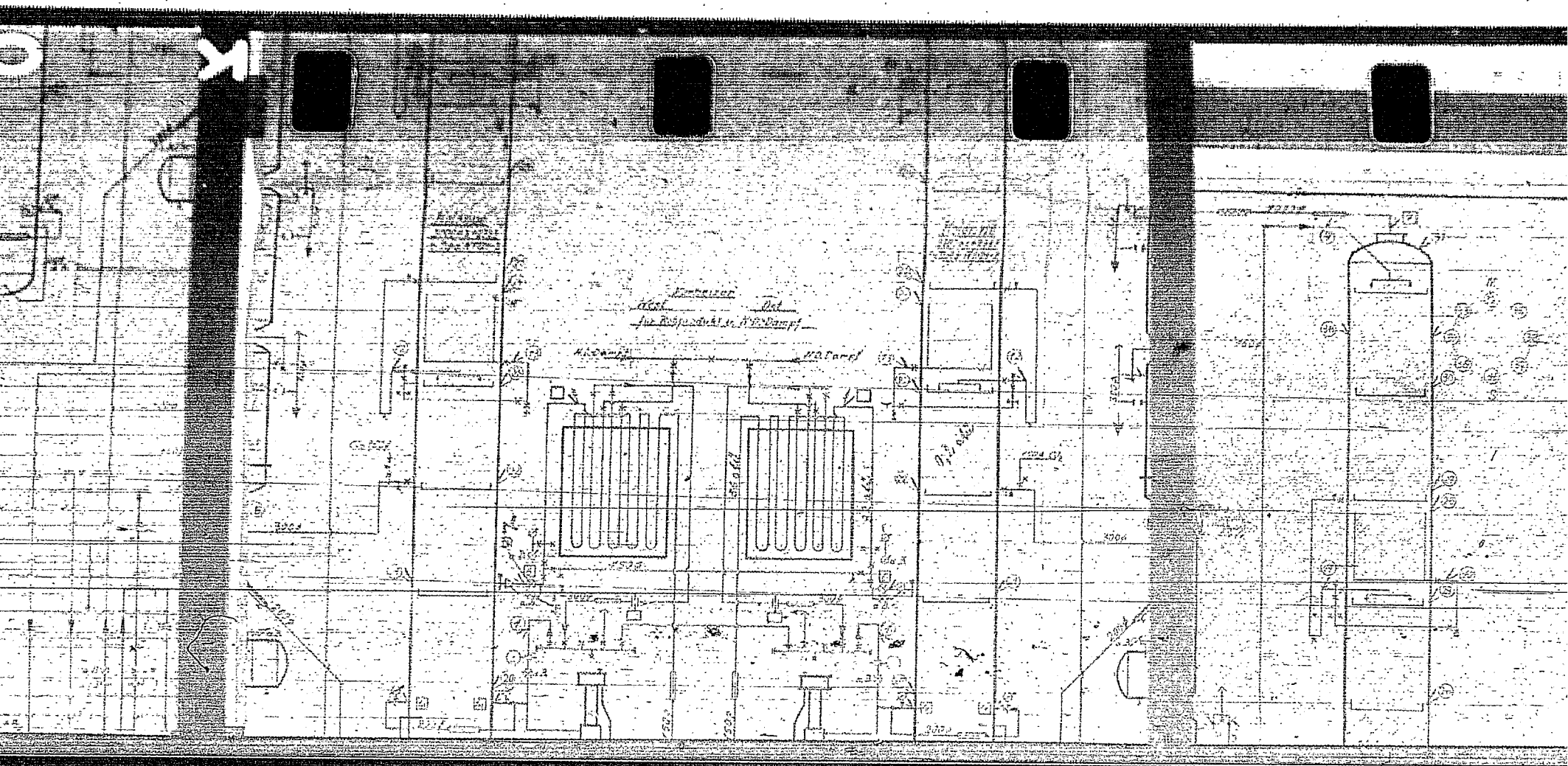

Zugehörige Zeichnungen

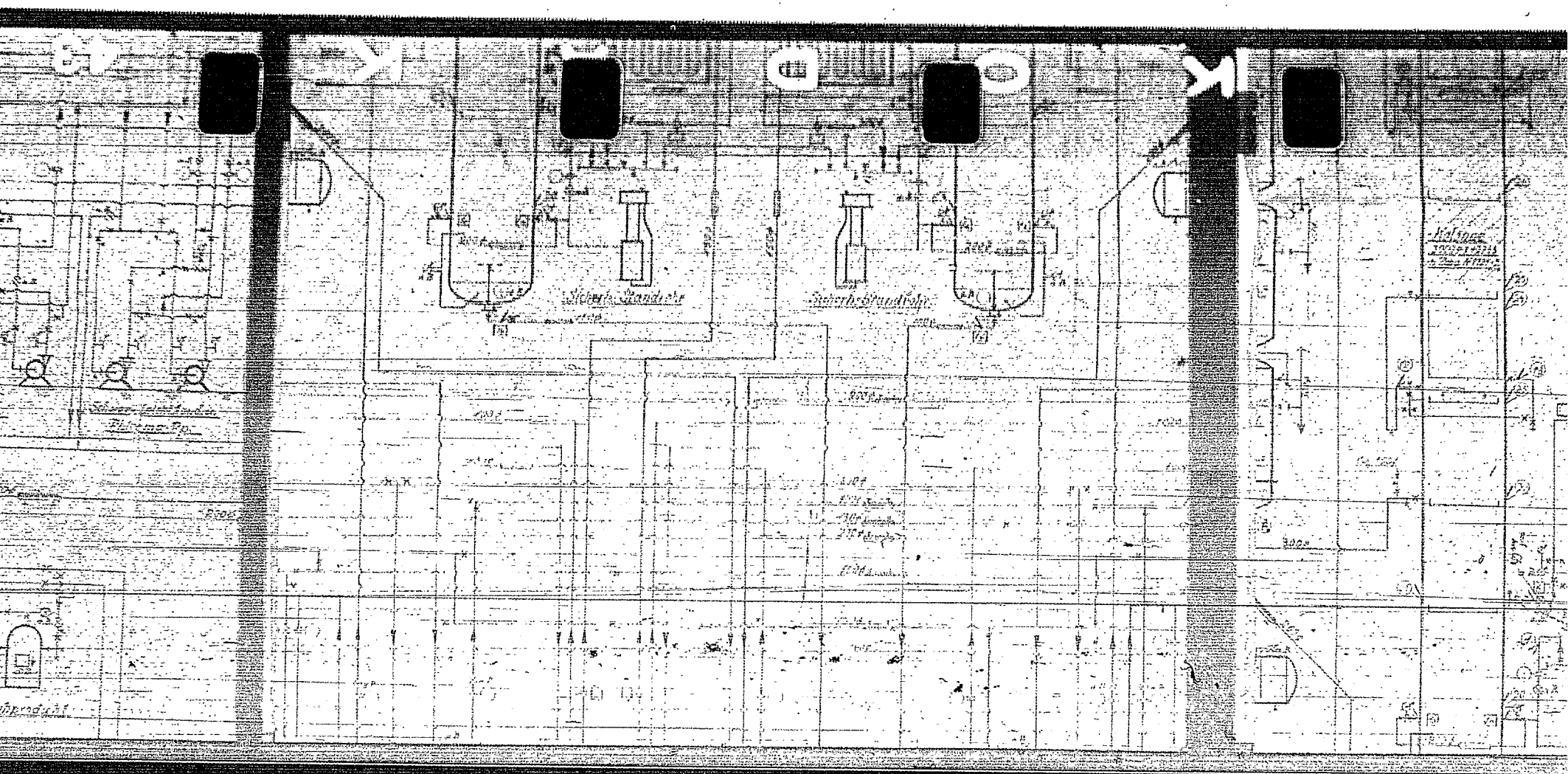

677

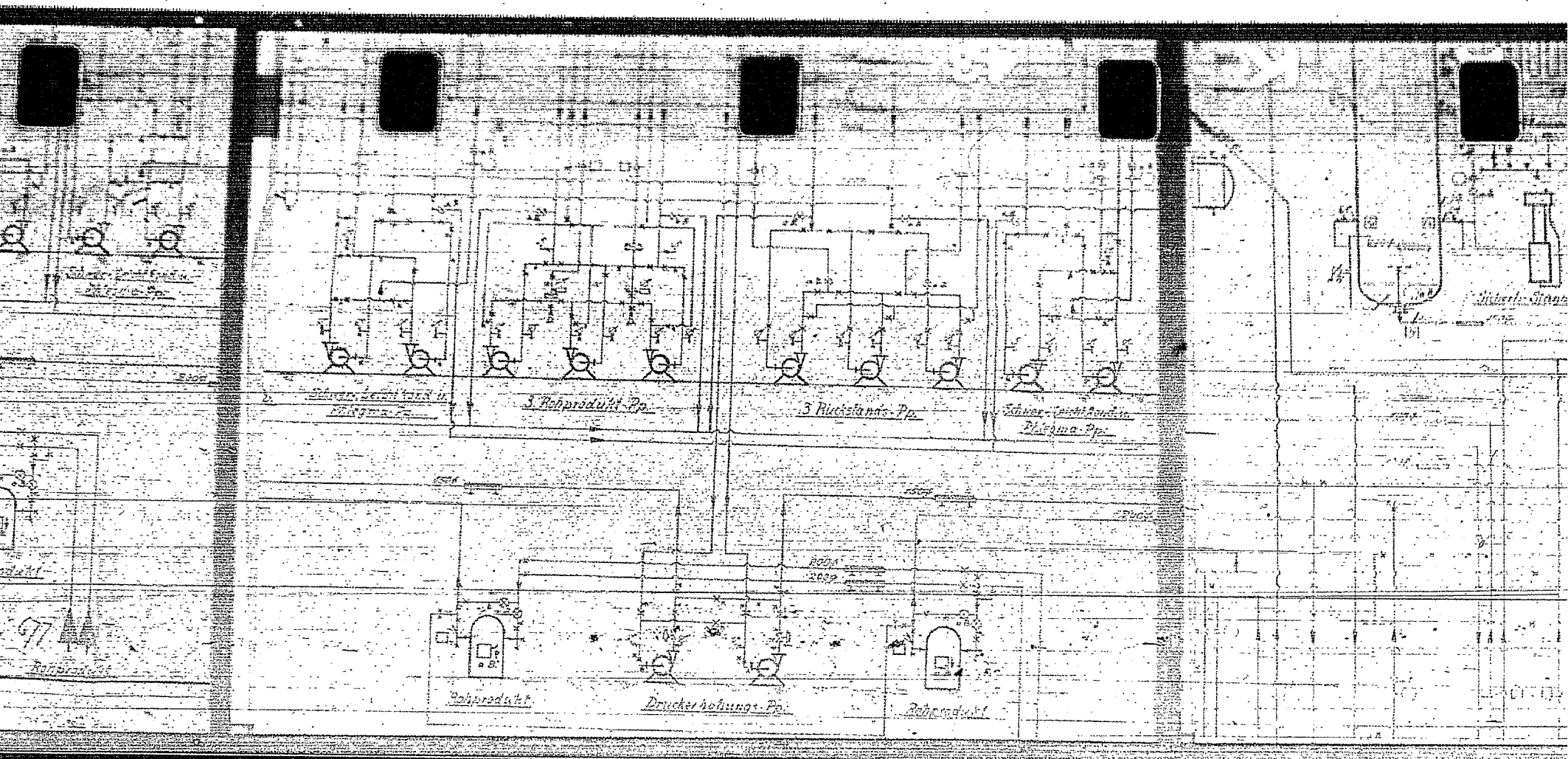

Rückstandsregenerator 12×60m³
Phenolw. Pp.
Rückstandskühler 8×15m³

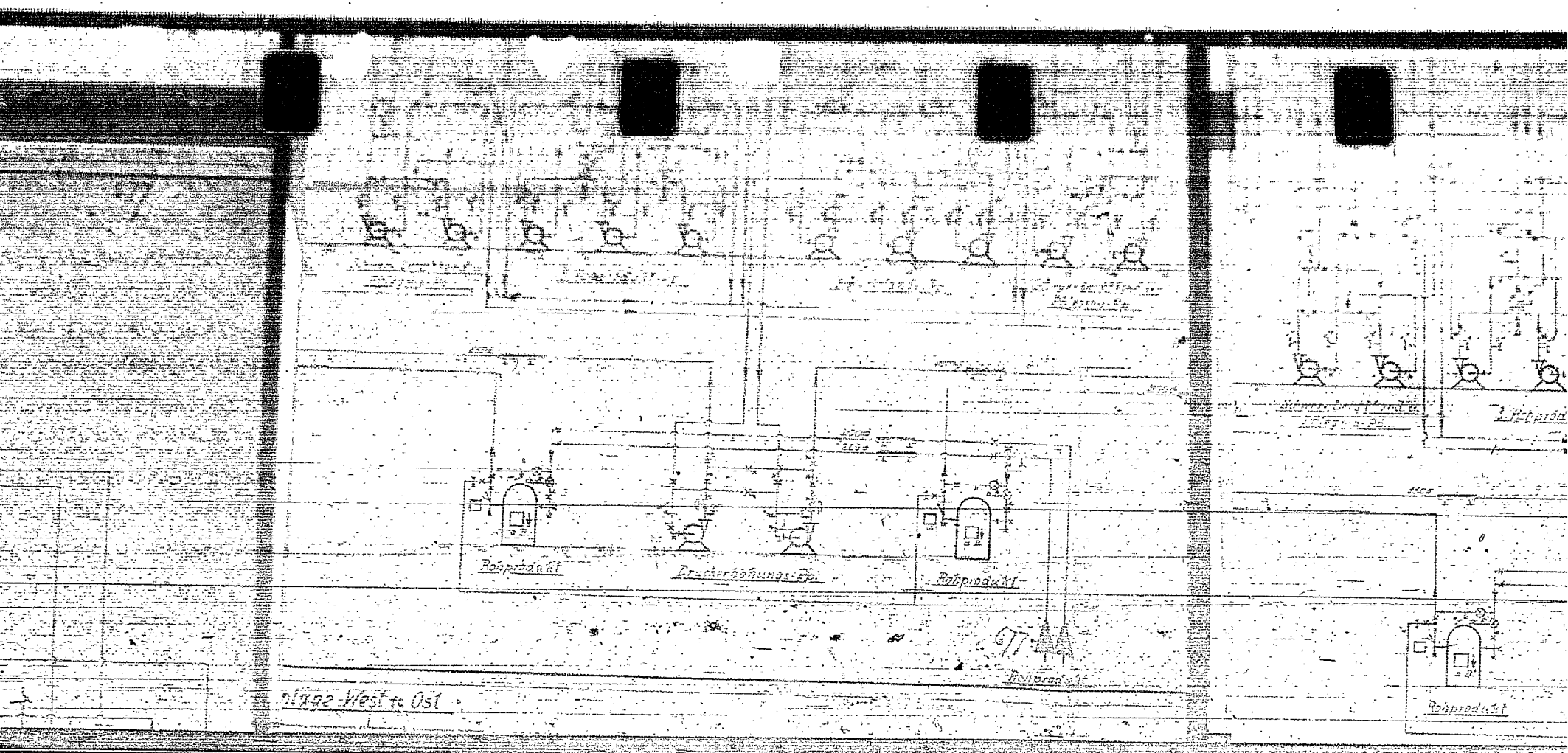
Rückkühler mit 2 Ventilatoren 12x6 m²
Pumpe
Stützen
Rohrschlangenkühler 8x7,5 m²
Rohrschlangenkühler 8x7,5 m²
Schema der Sumpfölse-Destillation No. 882 Anlage Ke
Entleer.

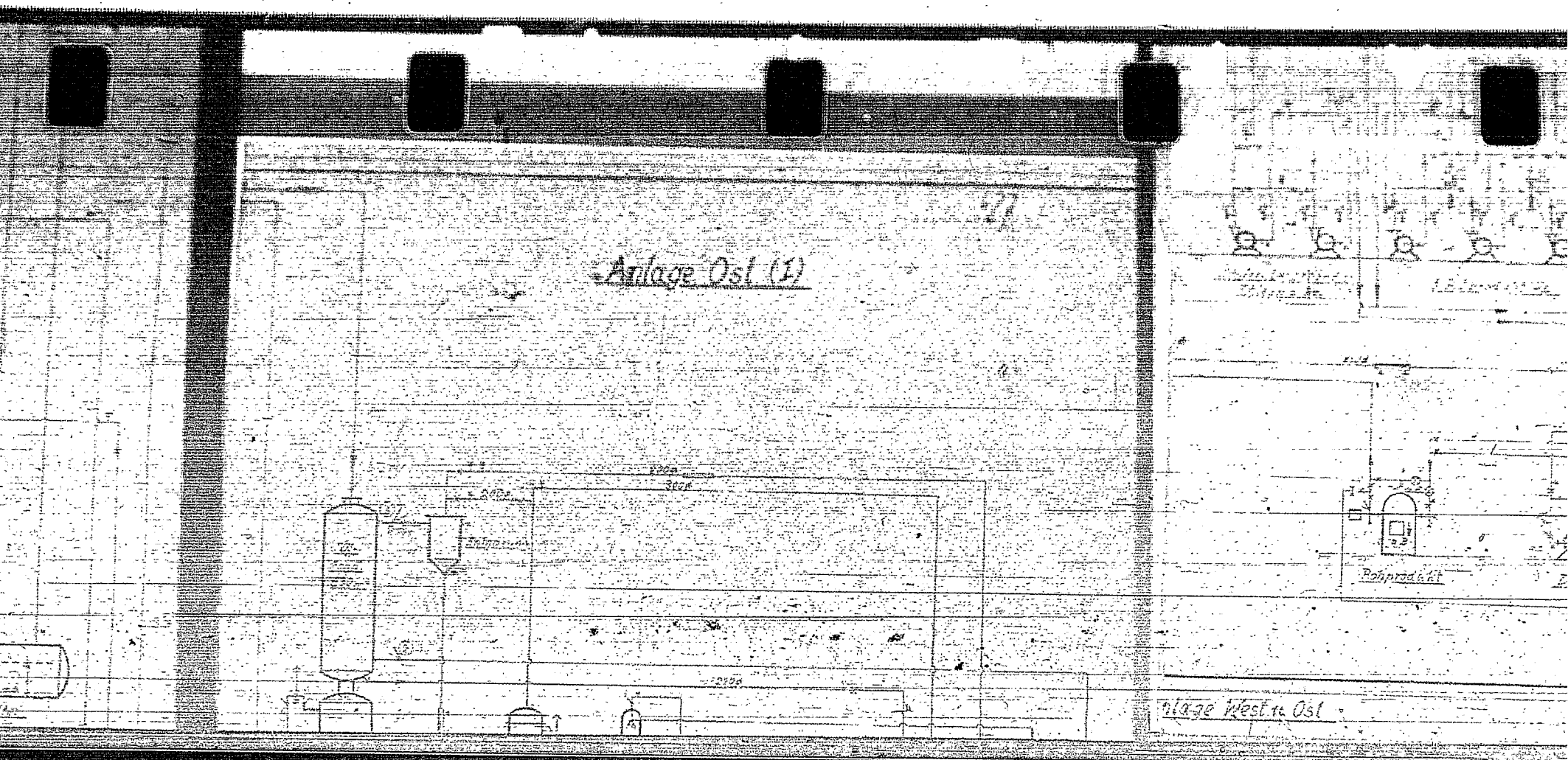
Widerstandsmatte 8x15m
Schema der
Bohrloch

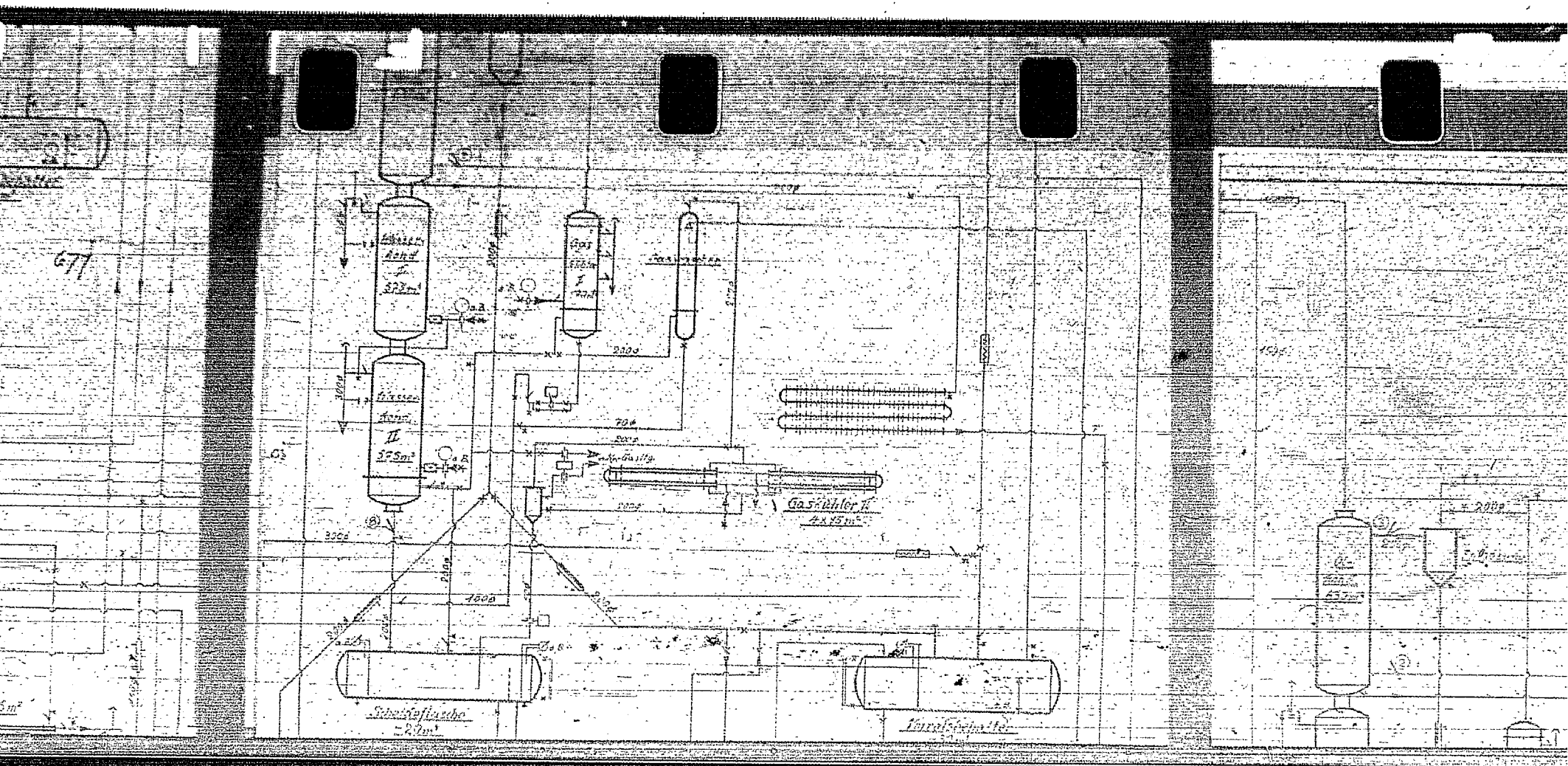


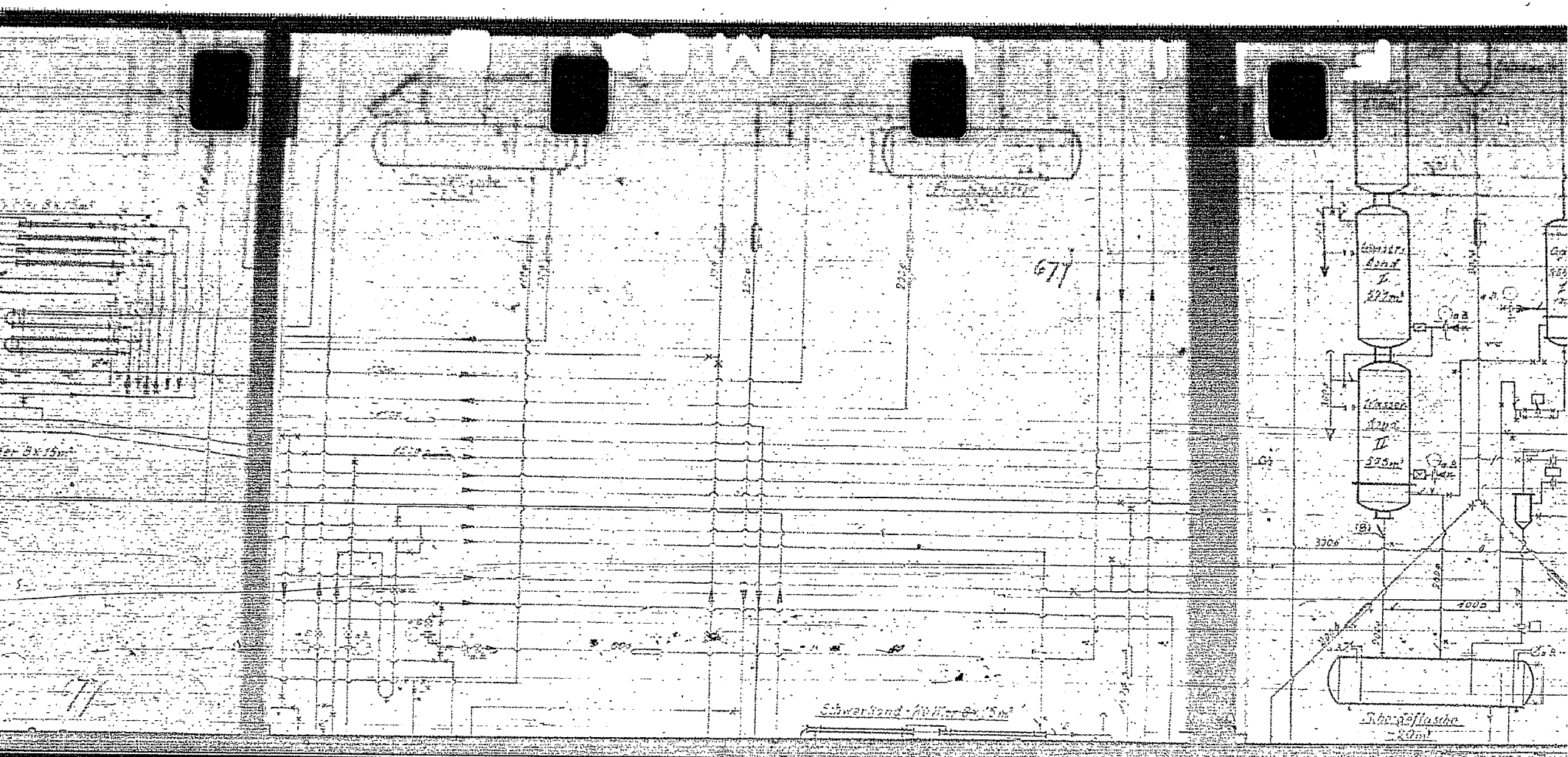


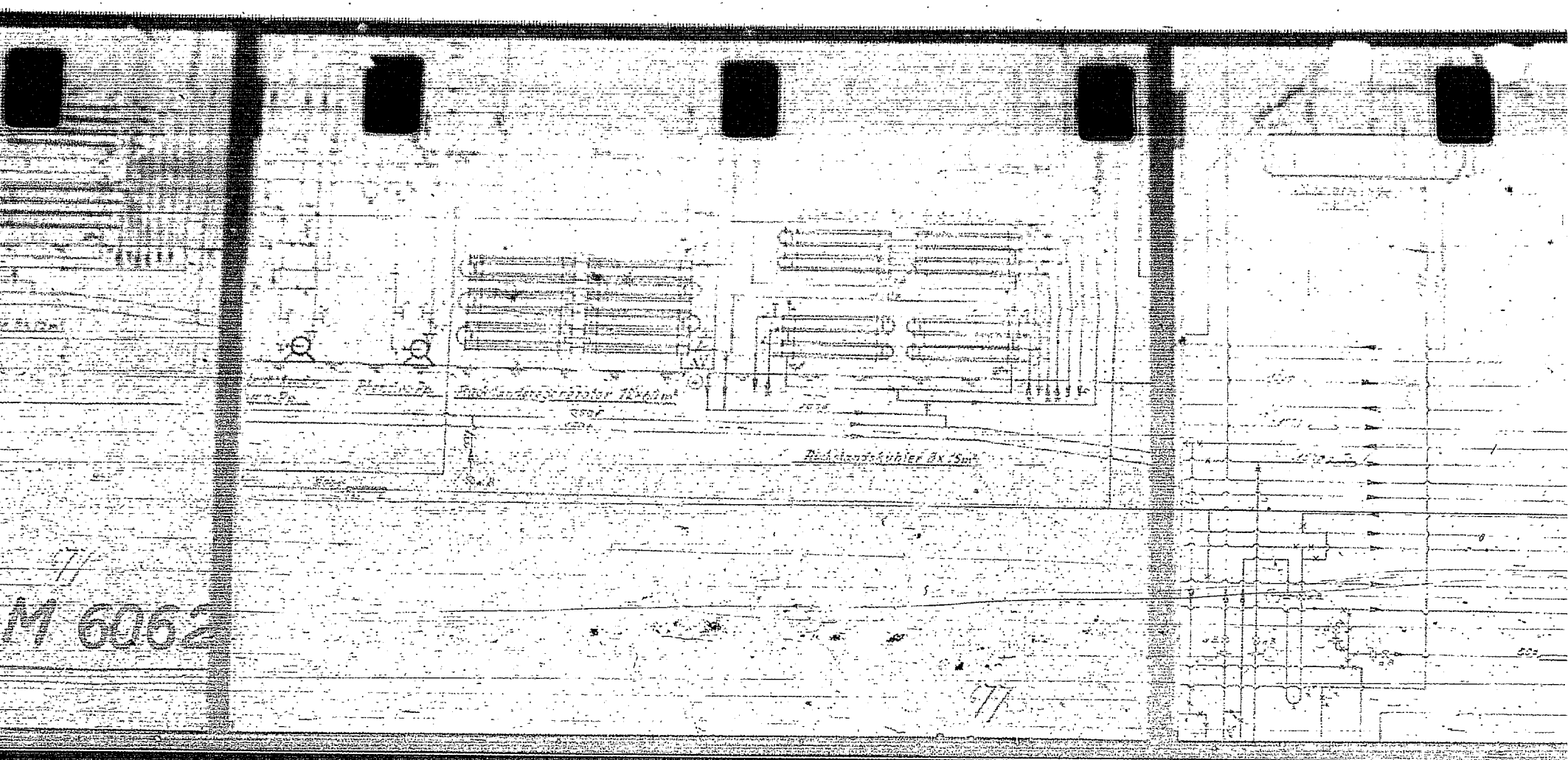

3 Rohprodukt-Pp.
3 Rückstands-Pp.
Rohprodukt
Druckerleitungs-Pp.
Rohprodukt

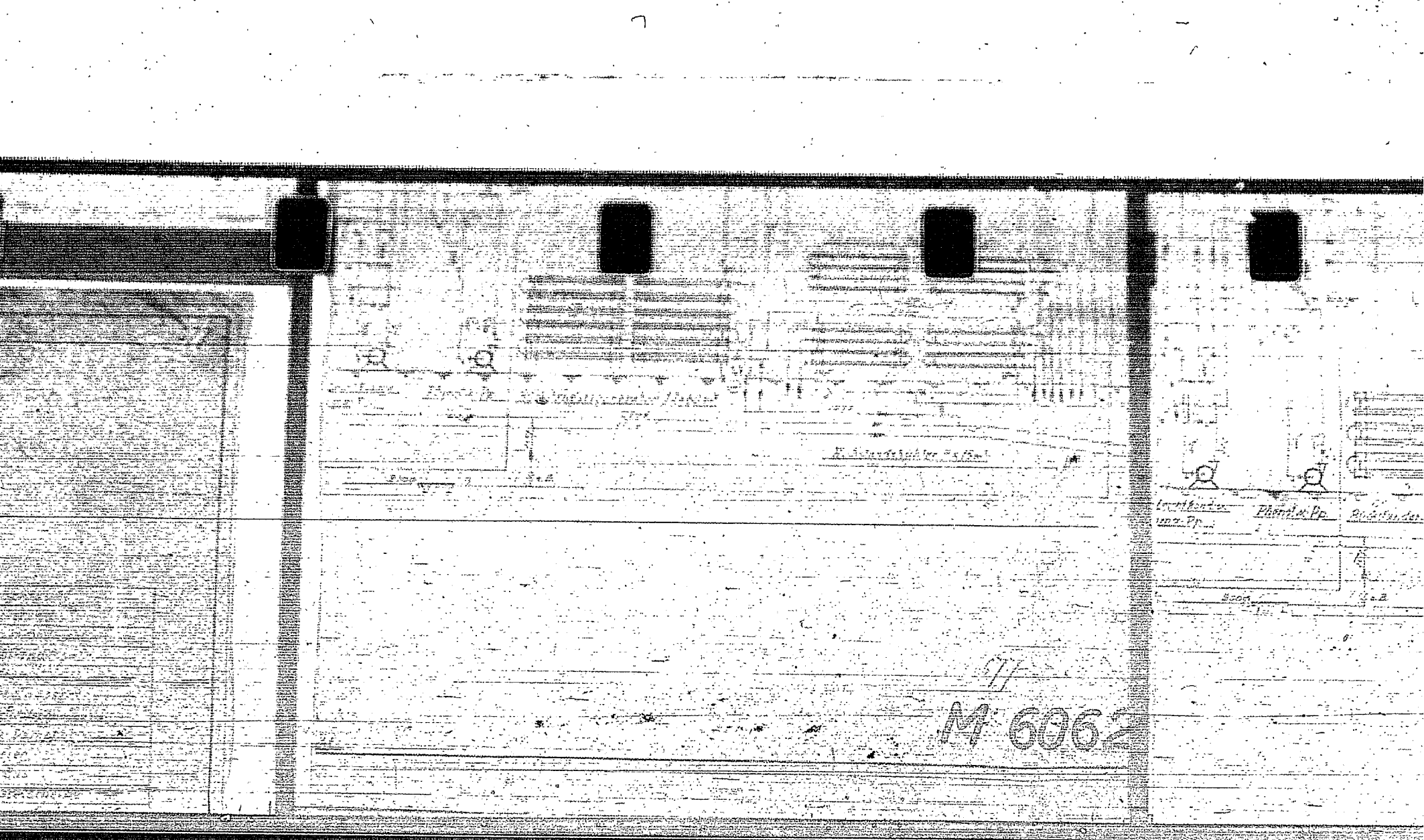

Lage West to Ost
Rohrprodukt
Druckerhöhungs-Pe
Rohrprodukt
Rohrprodukt
Rohrprodukt

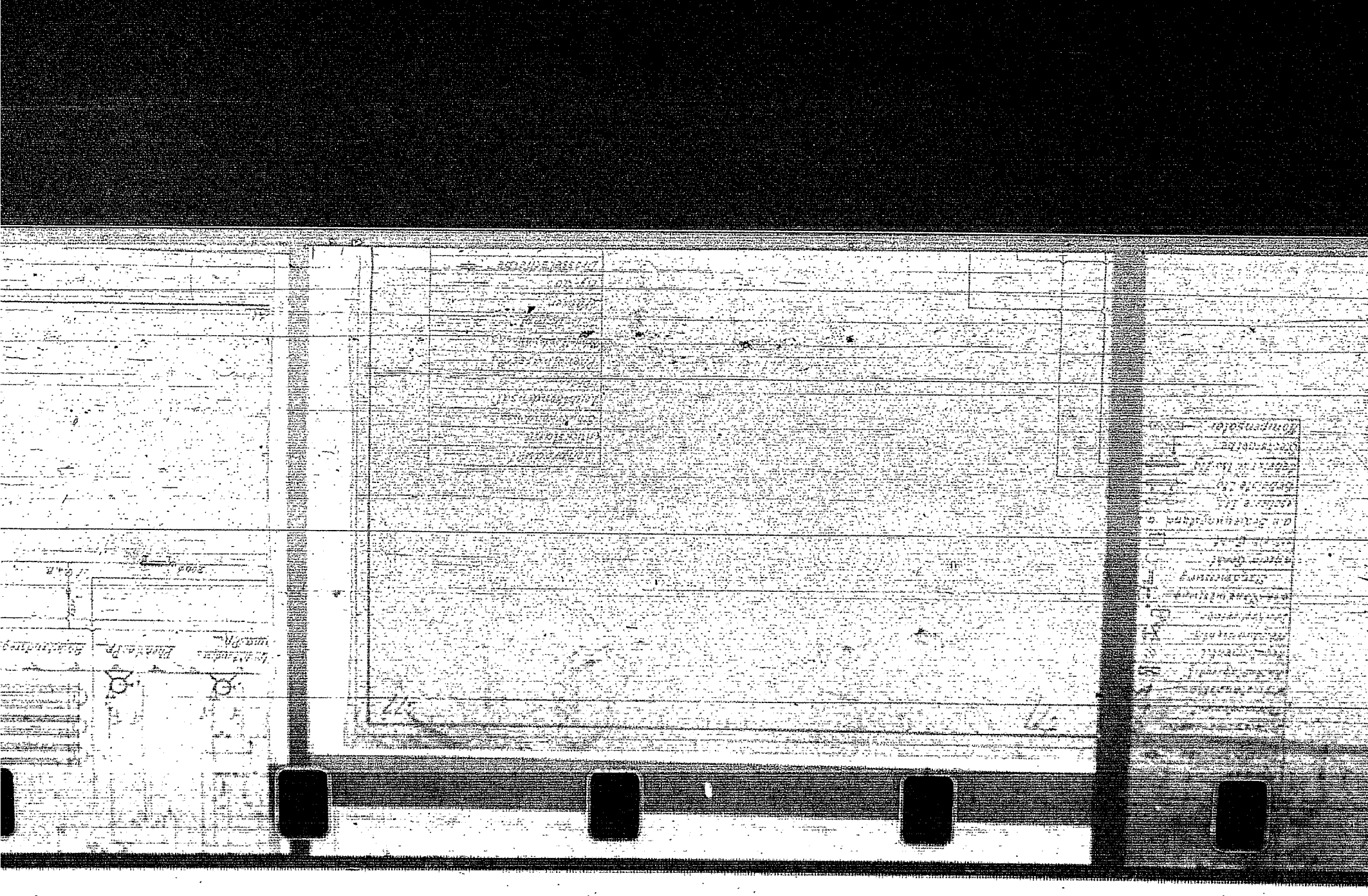

Anlage Ost (1)
Anlage West u. Ost

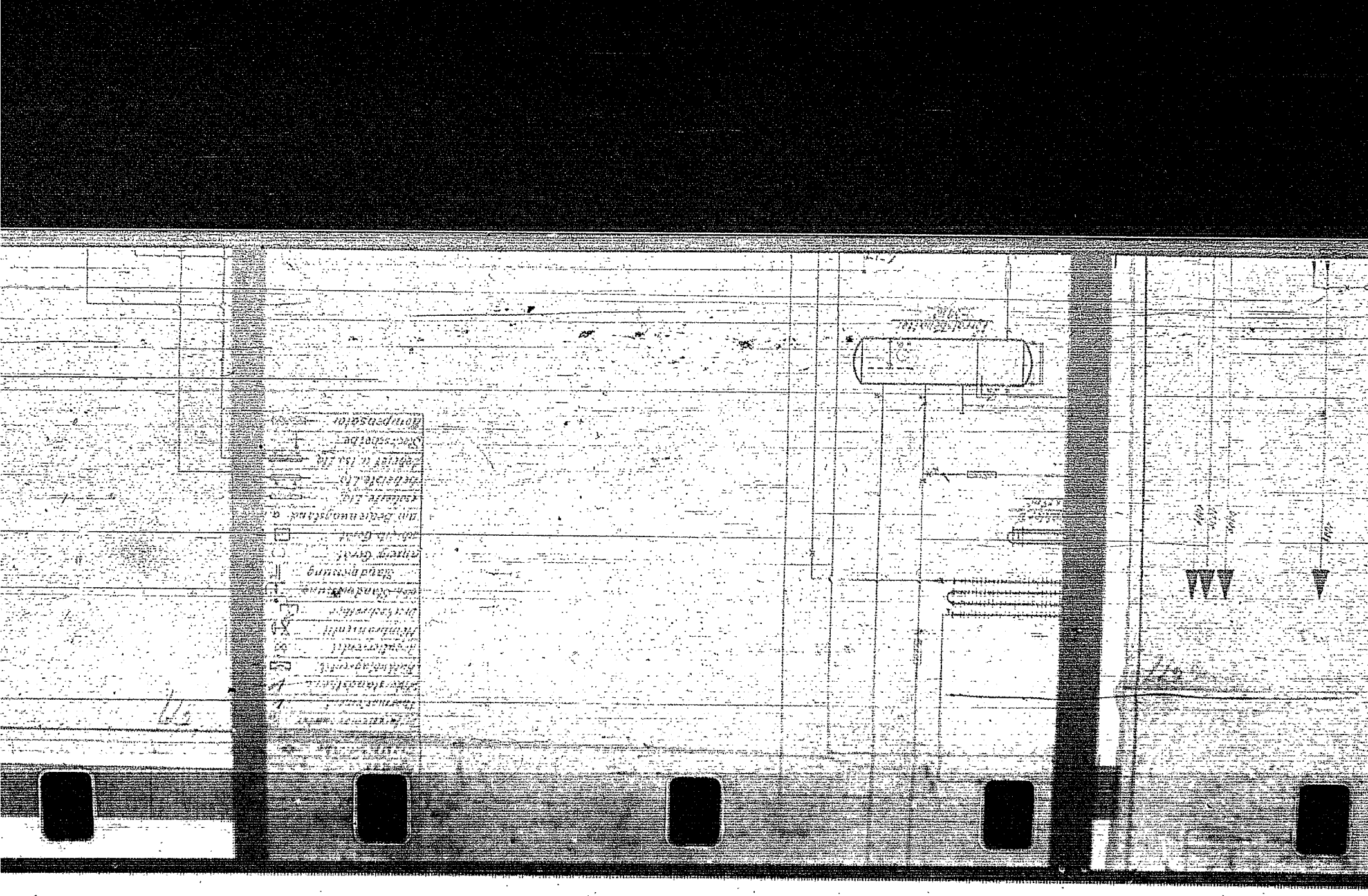

677
Gas-Kühler II
4 x 45 m²
Scheideflasche
~ 2,0 m³
Kondensatsammler

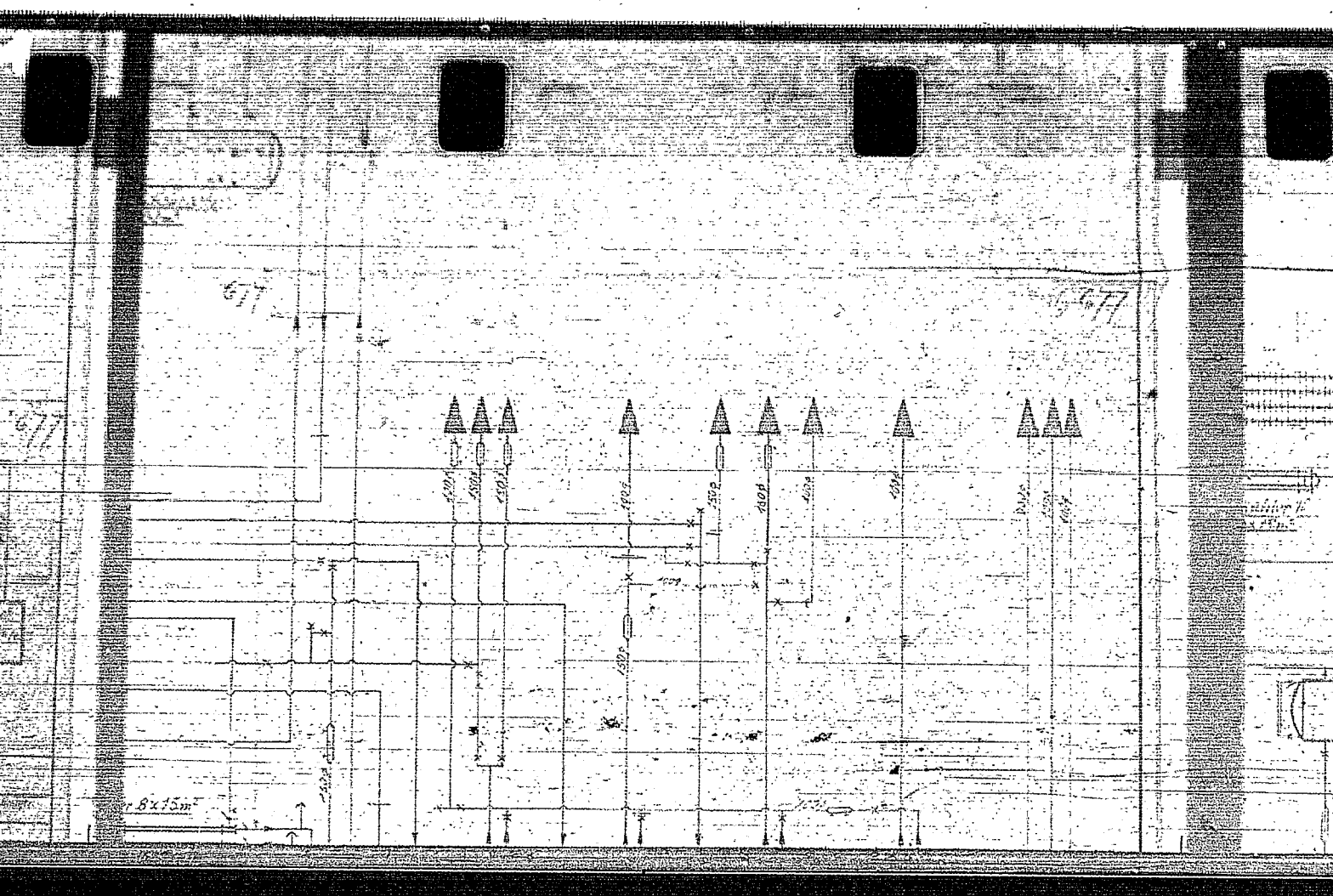


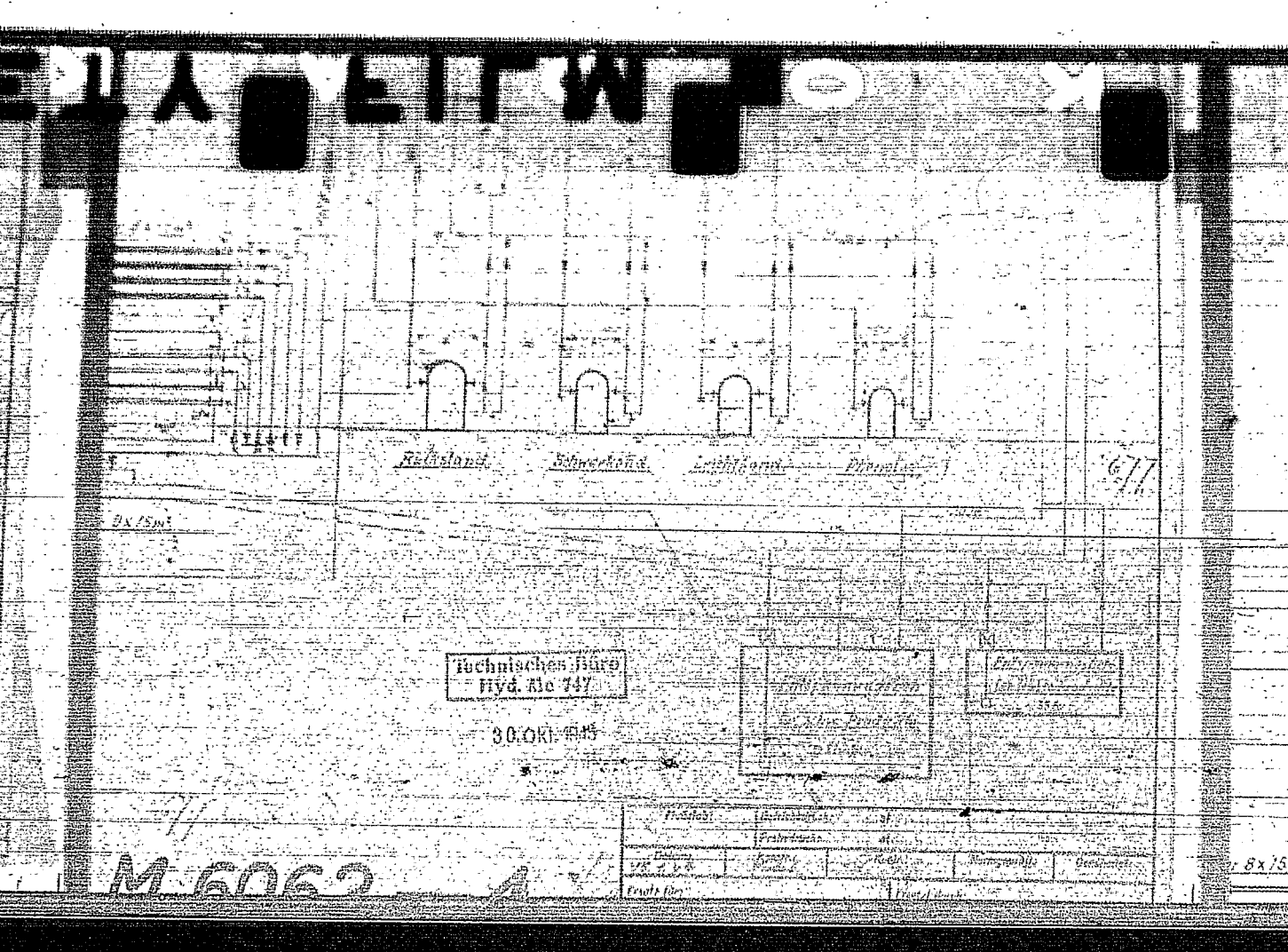


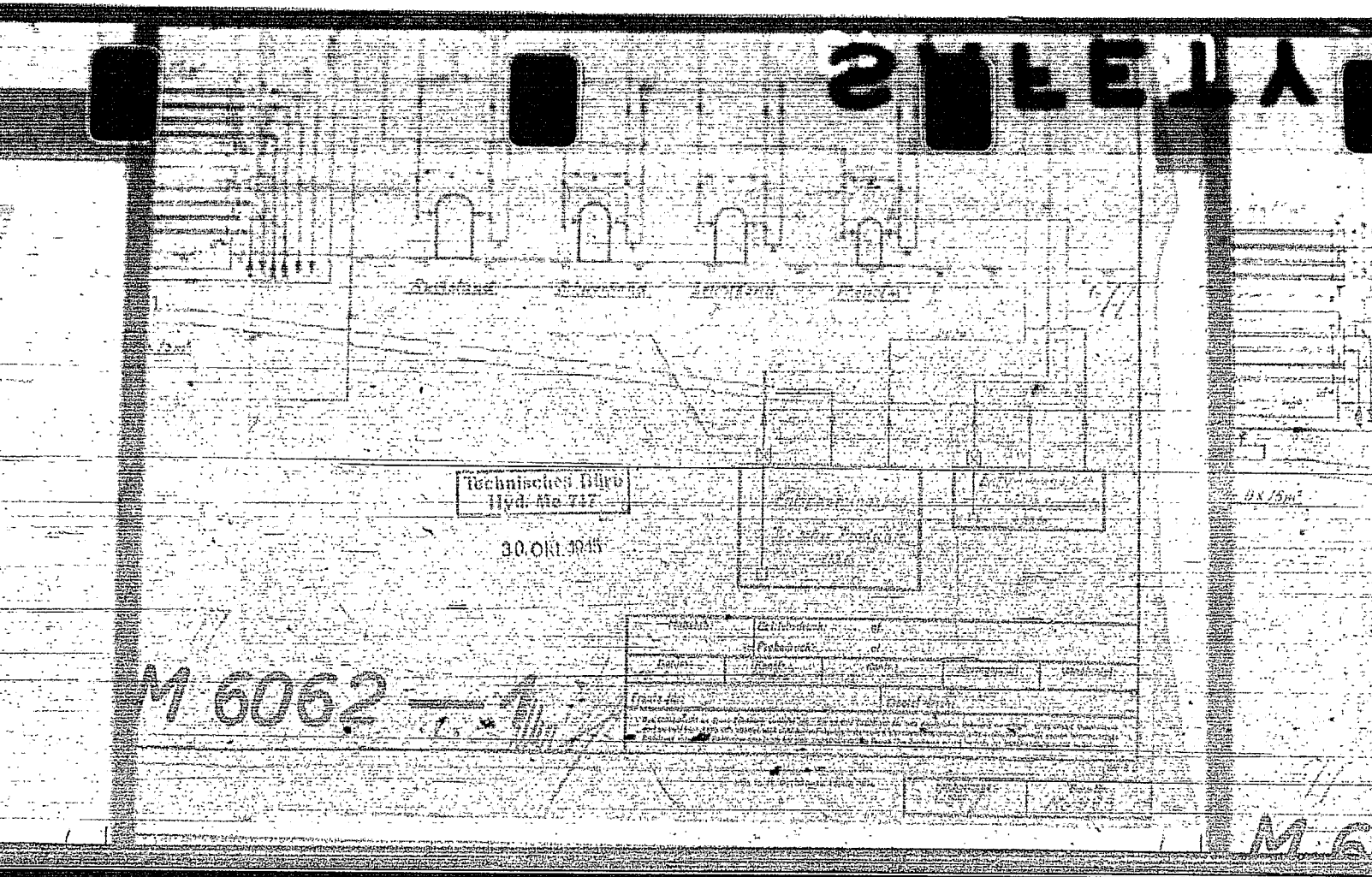

M 6062






8x15m²


Technisches Büro
Hyd. Kte 747
30.OKT. 1945
M.6060


Technischen Büro
Hyd. Me 717
30.OKT.1945
M 6062

TITLE PAGE

3. Description of the phenol installations with drawings: M 5762-4 Phenolextraction, building No 953 - M 6139-1 Phenol oil distillation, building No 950 - Rum 3146-2 Flow diagram of springing and carbonising equipment.

Frame Nos. 678 - 684

Hydrierung
Niederdruck

Leuna-Werke, den 17. November 1945
Ke 907 Dr.Kr/Schm.

Beschreibung der Phenolanlagen

A) Ke 953, Phenolextraktion.

Zweck der Anlage ist, aus phenolhaltigen Ölen die wertvollen Phenole (Karbolsäure, Kresole und Xylenole, Siedebereich 180 - 210°C) mit Natronlauge zu extrahieren. Die angewandte Natronlauge ist etwa 10 %ig. Als phenolhaltiges Öl kommt das in der Sumpfphase-Destillation durch fraktionierte Kondensation gewonnene Leichtkondensat zum Einsatz. Es enthält etwa 15 Gew.% saure Öle. Die Anwendung des Leichtkondensates bietet den Vorteil, daß in ihm das Verhältnis zwischen den unterhalb und oberhalb 210° siedenden Phenolen stark nach der Seite der niedrigsiedenden Phenolen verschoben ist. Die Extraktion erfolgt mit einem Unterschuß an Natronlauge (15-20 Gew.% des eingesetzten Öles) im Gegenstrom. Dadurch wird wegen ihres stark sauren Charakters die Karbolsäure fast restlos extrahiert, während Kresole und Xylenole weitgehend herausgelöst werden. Von den noch höher siedenden Phenolen bleibt der größte Teil im Öl zurück. Die Ausbeute an Phenolölfraktion 180 - 210° beträgt etwa 4 Gew.% des Öldurchsatzes. Die Fraktion selbst enthält im Mittel 30 - 40 % Karbolsäure, 60 - 50 % Kresole und 10 % Xylenole. Durch Variation der Öl-Laugeverhältnissen kann jedoch die Ausbeute nach beiden Seiten hin verschoben werden.

Beschreibung der Anlage.

Die Extraktionsanlage besteht aus 6 Mischern (mit Schikanenblechen versehene Orifice-Mischer) und 6 dazugehörigen Abscheidern. Die Abscheider sind Rundbehälter mit 50 m³ Fassungsvermögen. Eine Scheidewand teilt die in 2 Teile. Im größeren Raum (40 m³) erfolgt die Abscheidung des Öles von dem Waschmittel, während der kleinere Raum (10 m³) das über die Scheidewand übergetretene behandelte Öl aufnimmt und als Ansaugbehälter für die Kreiselpumpe dient, die das Öl weiter befördert. Der Stand im Ölfach wird durch das automatisch betätigte Druckventil der Pumpe gehalten. Die Trennfläche zwischen Öl und Lauge bzw. Öl und Wasser im großen Fach des Abscheiders wird durch einen verstellbaren Syphon eingestellt. Über den Syphon läuft die Lauge resp. das Wasser in den Zwischenbehälter und wird von da mittels Kreiselpumpe weitergeleitet. Das phenolhaltige Öl wird bei seinem Eintritt in die Anlage auf etwa 40° C vorgewärmt. In Mischer 1 kommt es zwecks Bindung gelöster Gase (CO_2, H_2S) mit dem schwach alkalischen Waschwasser aus Abscheider 5 zusammen. In den Mischern 2, 3 und 4 wird das nun gasfreie Öl mit Lauge in 3 Stufen im Gegenstrom extrahiert. In den Mischern 5 und 6 wird das extrahierte Öl zur Entfernung von Alkali in 2 Stufen im Gegenstrom mit Phenolwasser (von Ke 838) gewaschen. Das entphenolierte Öl ist nach der Waschung völlig laugefrei und kann ohne Weiteres als Einspritzprodukt für die Benzinierungskammern verwendet werden.

Der Durchsatz an Lauge von 10 Gew.% - NaOH - Gehalt beträgt etwa 15 Gew.% vom Öldurchsatz. Die Lauge passiert der Reihe nach die Abscheider 4, 3, 2 und die entsprechenden Zwischenlaugebehälter. Aus Abscheider 2 fließt die nun mit Phenolen beladene Lauge (Phenolatlauge) in den Phenolatlaugebehälter und wird von hier zwecks Entfernung gelöster Neutralöle dem Klardampfturm zugeführt. Der Klardampfturm ist mit Raschigringen gefüllt, 12 m hoch und hat einen Durchmesser von 2 m. Über einen Wärmeaustausch und einen Dampfvorwärmer wird die Lauge auf 100° vorgewärmt und am Kopf der Kolonne eingespritzt. Der niederrieselnden Lauge wird Niederdruckdampf entgegengeleitet. Während sich die klargedampfte Phenolatlauge im Sumpf der Kolonne ansammelt, werden das abgetriebene Neutralöl und der Dampf über einen Kühler kondensiert und in einer Scheideflasche getrennt. Das Öl geht mit dem entphenolierten Öl (Ke 831) in die Gasphase, das Wasser in das Phenolwasser. Die klargedampfte Phenolatlauge mit 17 - 20 % Phenolen wird zur Karbonisier- und Kaustifiziereanlage Ke 288 (ein nicht zur Hydrierung gehörender Betrieb) gepumpt. Nach Abscheidung der Phenole durch CO_2-Begasung und Regeneration durch Kaustifizierung wird die Lauge wieder erneut zur Extraktion verwandt.

- 2 -

B) Ke 950, Phenolöldestillation.

Das durch Karbonisierung aus der Phenolatlauge gewonnene Rohphenolöl (R-Öl) wird in der Phenolöldestillation zerlegt und zwar in ein Vorlauföl, in Reinphenolöl (RR-Öl) und in einen Destillationsrückstand. Mit Rücksicht auf die

in die Gasphase, das Wasser in das Phenolwasser. Die klargedampfte Phenolatlauge mit 17 - 20 % Phenolen wird zur Karbonisier- und Kaustifiziereanlage Nr 288 (ein nicht zur Hydrierung gehörender Betrieb) gepumpt. Nach Abscheiden der Phenole durch CO_2-Begasung und Regeneration durch Kaustifizierung wird die Lauge wieder erneut zur Extraktion verwandt.

B) Nr 950, Phenolöldestillation.

Das durch Karbonisierung aus der Phenolatlauge gewonnene Rohphenolöl (R-Öl) wird in der Phenolöldestillation zerlegt und zwar in ein Vorlauföl, in Reinphenolöl (RD-Öl) und in einen Destillationsrückstand. Mit Rücksicht auf die stark korrodierende Wirkung des Phenols bei hohen Temperaturen ist die Anlage als Vakuumanlage gebaut. Die Kolonne 1 dient zur Entfernung des Wassers und des Vorlauföles (-160°C), Kolonne 2 liefert eine phenolreiche (mit etwa 47 % Karbolsäure), Kolonne 3 eine phenolärmere (mit etwa 20% Karbolsäure) Fraktion. Der Destillationsrückstand wird entweder dem Laval-Schmieröl zugesetzt und geht somit wieder in die Hydrierung zurück oder es wird in Kanistern an abnehmende Firmen verkauft.
Der prozentuale Anfall an Destillaten und Rückstand (bezogen auf wasserfreies Öl) sieht etwa folgendermaßen aus (Mittelwerte November 1943):

Vorlauföl	RD-Öl (phenolreich)	MD-Öl (phenolarm)	Rückstand
15,2 %	51,4 %	21,5 %	11,9 %

So wie das R-Öl von der Karbonisieranlage geliefert wird, ist es nicht verbrauchbar für die Destillation. Es enthält noch 11 - 12 gr Asche im Liter und zwar in Form von NaOH. Dieser hohe Alkaligehalt wirkt sich bei der Destillation ungünstig aus, da er

1.) zu hartnäckigen Verstopfungen in den Vorheizern und
2.) zu Polymerisation des Destillationsrückstandes führt.

Die Polymerisation des Destillationssumpfes hat hohen Stockpunkt und damit Schwierigkeiten im Transport durch Leitungen zur Folge. Aus diesen Gründe ist der Destillation eine Nachkarbonisieranlage vorgeschaltet. Das Öl wird in einem Begasungsturm nochmals mit einem Überschuß an CO_2 begast. Da es bei dieser Begasung zu Versetzungen der Kolonne mit Natriumbikarbonat kommen kann, wird zu dessen Auflösung zusammen mit dem Öl, eine 12 - 15 %ige wässrige Natriumsulfatlösung über den Turm geschickt. Nachdem das gelöste Bikarbonat mit Schwefelsäure wieder in Sulfat übergeführt worden ist, wird die Sulfatlösung zur weiteren Spülung der Kolonne verwendet. Der Aschegehalt des Öles wird so auf 3 gr in Liter herabgedrückt.

Beschreibung der Anlage:

Das Rohöl (50°) wird nach Eintritt in die Anlage in einen 34 m^3-Behälter aufgenommen. Der Behälter dient als Puffer, da der Zugang von Nr 288 (Karbonisieranlage) stoßweise erfolgt. Mit dem Öl mitgerissene Lauge setzt sich hier ab und wird abgelassen. Aus dem Behälter wird das Rohphenolöl in kontinuierlicher Folge mit einer Kreiselpumpe nach dem Begasungsturm gepumpt. Der Turm besteht aus sechs mit Raschigringen gefüllten Schüssen. Bevor das Öl den Turm betritt, wird es mit der gleichen Menge 15 %iger, wässriger Na_2SO_4-Lösung gemischt und das Gemisch mittels Dampfvorwärmer auf 75° C aufgeheizt. Dem am Kolonnenkopf eintretenden Gemisch wird aus dem Sumpf Kohlensäure im Überschuß entgegengeschickt. Unverbrauchte Kohlensäure geht nach dem Gasometer Nr 366 und kommt hier mit verschiedenen Entspannungsgasen der Hydrierung zusammen. Die begaste Mischung wird aus dem Kolonnensumpf mittels Kreiselpumpe nach dem Abscheider (25 m^3) gepumpt. Das automatisch gesteuerte Druckventil der Pumpe hält genauen Sumpfstand in der Kolonne. In dem Abscheider trennt sich das Öl, dessen Aschegehalt ungefähr von 12 auf 3 gr im Liter gefallen ist, läuft über eine Scheidewand und wird in einem 50 m^3-Rundbehälter gestapelt. Auch hier besteht die Möglichkeit, sich noch absetzende Lauge abzuladen. Die Lauge wird nun im Folgenden mit konz. Schwefelsäure ($s = 1,70$, 68% H_2SO_4) behandelt, um das gelöste Natriumbikarbonat in Natriumsulfat zu verwandeln. Die Dosierung der Schwefelsäure erfolgt so, daß die umgesetzte Lauge noch etwas Bikarbonat aufweist. Wird nämlich die Umsetzung zu weit geführt, dann besteht die Gefahr, daß durch die Säure aus den im R-Öl gelösten fettsauren Na-Salzen Fettsäuren freigemacht werden, die ihrerseits bei der Aufarbeitung des RD-Öls störend wirken können. Naturgemäß steigt der Gehalt der Lauge an Natriumsulfat ständig an und es ist die Aufgabe der Überwachung, stets durch Zugabe von Frischwasser die genaue Konzentration einzuhalten.

Das nachkarbonisierte M-Öl ist nun zur Destillation geeignet. Seine Siedeanalyse sieht etwa folgendermaßen aus:

Siedebeginn	180°	210°	250°	Siedeschluß	d 20°
98°	12%	50%	70%	265°	1,050

Der Wassergehalt beträgt ca. 15 %. Über die Zusammensetzung des Öles gibt nachfolgende Tabelle Auskunft. Es handelt sich hier um Mittelwerte (bezogen auf wasserfreies Öl) der Monate Oktober, November und Dezember 1943:

	% Karbolsäure	% Kresole	% Xylenole	% höher als Xylenole siedend
Oktober 1943	36,5	36,8	6,7	20,1
November "	36,6	38,2	9,6	14,1
Dezember "	26,2	38,3	15,6	20,3

Das Rohöl geht zunächst nach dem Ansaugebehälter, aus dem es dann zur Kolonne 1 gepumpt wird. Auf dem Wege wird es mittels Dampfvorheizer (2 x 15 m²-Bündel parallel geschaltet), von 50° auf 120-125°C aufgeheizt. Im Ansaugebehälter findet bereits eine teilweise Verdampfung des Wassers, wie des leichten Öles statt. Vorlauföl und Wasser gehen in die Scheideflasche.

Der Wassergehalt des M-Öles beträgt noch ca. 5 %. Zum Beginn der eigentliche Destillationsvorgang. Wie schon eingangs erwähnt, wird unter Vakuum destilliert. Die drei Kolonnen sind in ihrem Aufbau völlig gleich. Sie bestehen aus 4 Schüssen, die mit Raschigringen gefüllt sind. Jede Kolonne hat zum Erzeugen ihres Vakuums einen Wiegand-Dampfstrahler. Der Kolonnensumpf kann durch mit Hochdruckdampf beschickte Schlangen beheizt werden. Die Stände in den Pumpenvorlagen für Sumpf und Destillat werden durch automatisch gesteuerte Druckventile an den Pumpen gehalten. Der absolute Druck in allen 3 Kolonnen beträgt im Sumpf 40-60 m Hg. Nach oben hin nimmt er naturgemäß etwas zu. Da genaue Schnitte z.Zt. nicht erforderlich sind, werden die Kolonnen ohne Pakegas gefahren. Nach Passieren des Ansaugbehälters fördert eine Pumpe das M-Öl nach der Kolonne 1. Vor den Kühlspritzen erfolgt mittels Dampfaufheizers (2 x 7,5 m², parallel geschaltet) die Aufheizung auf ca. 120°. Während Wasser und Vorlauföl abdestillieren wird der Sumpf, der auf 115 - 125°C gehalten wird, der Kolonne 2 zugeführt.

Siedeanalyse von Sumpf 1 und Destillat 1:

	H_2O	Siedebeg.	100°	150°	180°	210°	250°	Siedeschluß
Sumpf 1	0,1%	128°	-	-	3%	84%	96%	261°
Destillat 1	17%	30°	72%	75%	82%	-	-	182°

Aufheizung des Sumpfes 1 mit Dampfaufheizer (2 x 15 m², parallel geschaltet) auf ca. 160°. Der Sumpf der Kolonne 2 wird auf ca. 160°C gehalten.

Siedeanalyse von Sumpf 2 und Destillat 2:

	H_2O	Siedebeg.	100°	150°	180°	210°	225°	250°	Siedeschluß
Sumpf 2	0,15%	187°	-	-	-	5,4%	20%	74%	298°
Destillat 2	1%	126°	-	-	5%	93 %	-	-	235°

Über die Zusammensetzung des Destillates 2 (MD-phenolreich) gibt nachstehende Tabelle Auskunft (Mittelwerte von letzten Quartal 1943, bezogen auf wasserfreies Öl)

	% Karbolsäure	% Kresole	% Xylenole	% höher als Xylenole siedend
Oktober	48,5	38,5	4,0	9,3
November	46,2	42,0	4,2	6,7
Dezember	35,0	44,0	12,5	7,5

In der letzten Destillationsphase wird der Sumpf 2 auf ca. 170°C aufgeheizt (Dampfaufheizer 2 x 15 m², parallel geschaltet). Der Kolonnensumpf wird auf ca. 160° gehalten.

Siedeanalyse von Sumpf 3 und Destillat 3:

	H_2O	Siedebeg.	180°	210°	225°	250°	Siedeschluß
Sumpf 3	-		-	-	%	36%	
Destillat 3	-	182°	-	71%	87%	-	249°

Siedeanalyse von Sumpf 3 und Destillat 3:

	H₂O	Siedebeg.	160°	210°	225°	250°	Siedeschluß
Sumpf 3	-		-	-	9%	36%	
Destillat 3	-	182°	-	71%	87%	-	248°

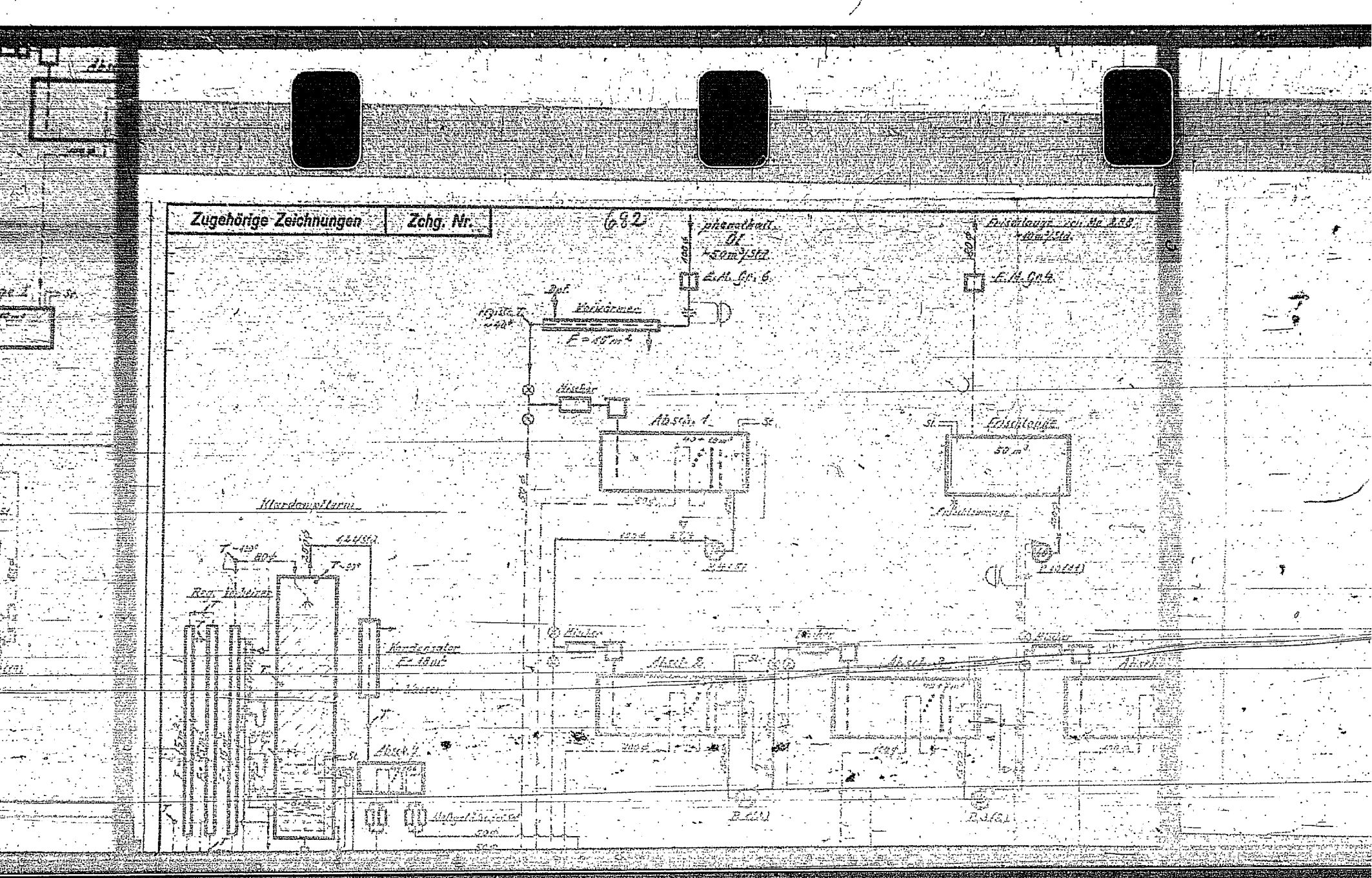
681

Über die Zusammensetzung des Destillates 3 (MD-phenolarm) gibt folgende Tabelle Auskunft (Mittelwerte vom letzten Quartal 1943):

	% Karbolöle	% Kresole	% Xylenole	% höher als Xylenole siedend
Oktober	23,2	48,5	15,6	12,9
November	19,1	49,0	23,5	8,9
Dezember	11,1	59,2	26,0	23,7

Die Normalbelastung der Anlage beträgt 2,5 - 2,7 stuto Rohphenolöl, doch wurden Spitzenwerte von 2,9 - 3,0 stuto erreicht (Oktober 1943). Das Vorlauföl sowie die Destillate der Kolonne 2 und 3 werden an die "Organische Abteilung" zur Weiterverarbeitung abgegeben. Der Destillationsrückstand geht, wie eingangs erwähnt, in die Hydrierung zurück oder wird in Kesselwagen an auswärtige Firmen verkauft.

Becker

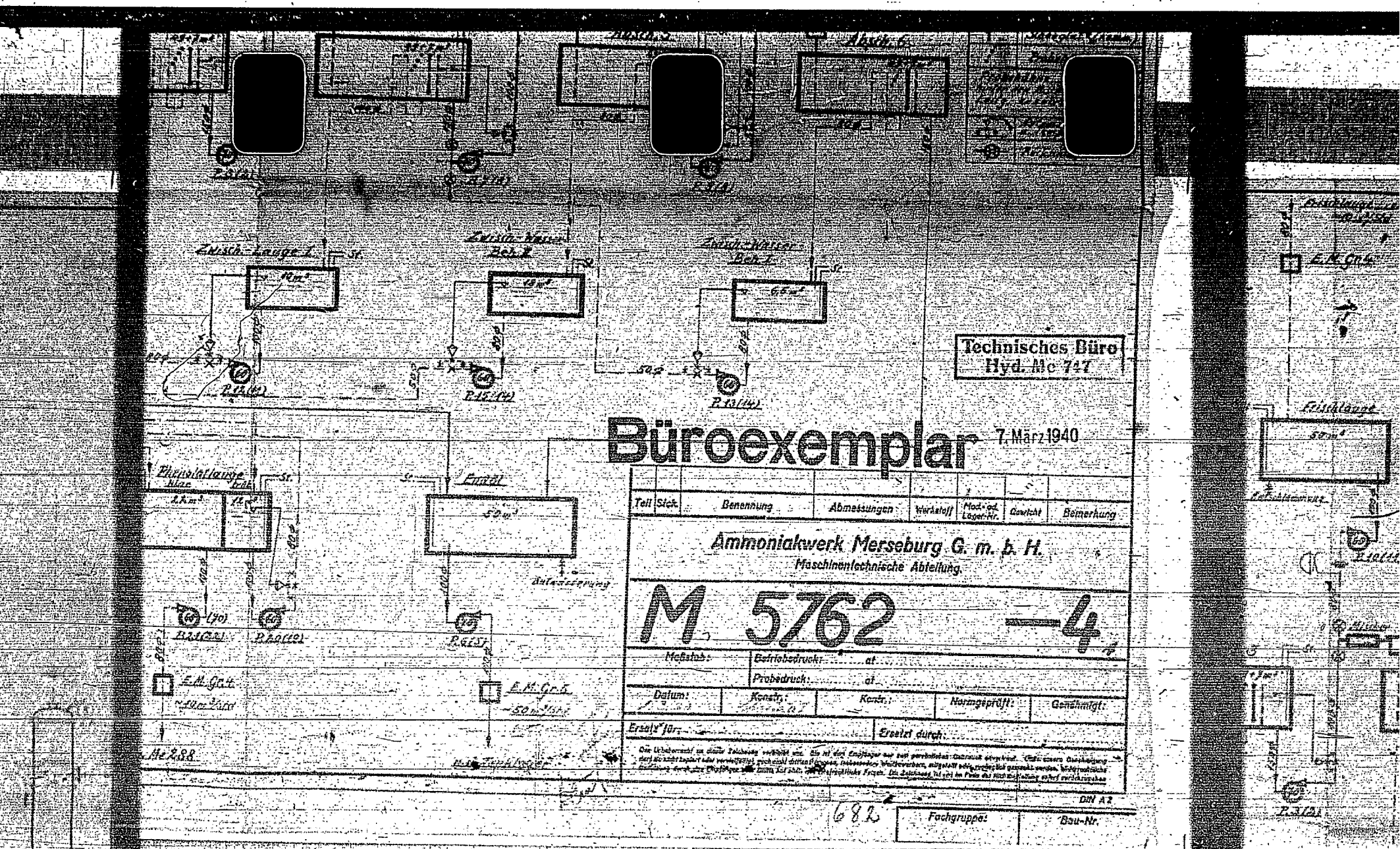

Zugehörige Zeichnungen
Zchg. Nr.
Kläranlage
Ölabscheider
Absch. I
Absch. II
Absch. III
Absch. IV
Absch. V
Absch. VI
Absch. VII
Absch. VIII
Absch. IX
Absch. X
Absch. XI
Absch. XII
Absch. XIII
Absch. XIV
Absch. XV
Absch. XVI
Absch. XVII
Absch. XVIII
Absch. XIX
Absch. XX
Absch. XXI
Absch. XXII
Absch. XXIII
Absch. XXIV
Absch. XXV
Absch. XXVI
Absch. XXVII
Absch. XXVIII
Absch. XXIX
Absch. XXX
Absch. XXXI
Absch. XXXII
Absch. XXXIII
Absch. XXXIV
Absch. XXXV
Absch. XXXVI
Absch. XXXVII
Absch. XXXVIII
Absch. XXXIX
Absch. XL
Absch. XLI
Absch. XLII
Absch. XLIII
Absch. XLIV
Absch. XLV
Absch. XLVI
Absch. XLVII
Absch. XLVIII
Absch. XLIX
Absch. L
Absch. LI
Absch. LII
Absch. LIII
Absch. LIV
Absch. LV
Absch. LVI
Absch. LVII
Absch. LVIII
Absch. LIX
Absch. LX
Absch. LXI
Absch. LXII
Absch. LXIII
Absch. LXIV
Absch. LXV
Absch. LXVI
Absch. LXVII
Absch. LXVIII
Absch. LXIX
Absch. LXX
Absch. LXXI
Absch. LXXII
Absch. LXXIII
Absch. LXXIV
Absch. LXXV
Absch. LXXVI
Absch. LXXVII
Absch. LXXVIII
Absch. LXXIX
Absch. LXXX
Absch. LXXXI
Absch. LXXXII
Absch. LXXXIII
Absch. LXXXIV
Absch. LXXXV
Absch. LXXXVI
Absch. LXXXVII
Absch. LXXXVIII
Absch. LXXXIX
Absch. XC
Absch. XCI
Absch. XCII
Absch. XCIII
Absch. XCIV
Absch. XCV
Absch. XCVI
Absch. XCVII
Absch. XCVIII
Absch. XCIX
Absch. C

Zugehörige Zei

Zwirk-Lager 21

Zwirk-Lager 21

Zwirk-Lager 21


Zwisch-Lauge I
Zwisch-Wasser Beh. II
Zwisch-Wasser Beh. I
Ersatzlauge
Ersatzlauge
Ersatzlauge
Ersatzlauge
Ersatzl.
Ersatzl.
Ablaufleitung
Ablaufleitung
E.M.Gr.6
E.M.Gr.5
E.M.Gr.5
E.M.Gr.4
P.13(4)
P.15(4)
P.13(4)
P.13(4)
P.14(5)
P.31(3)
Technisches Büro
Hyd. Me 7+7
Büroexemplar
7. März 1940
Teil | Stck. | Benennung | Abmessungen | Werkstoff | Mod.- od. Lager-Nr. | Gewicht | Bemerkung
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.
Maschinentechnische Abteilung
M 5762 — 4
Maßstab:
Betriebsdruck: ... at
Probedruck: ... at
Datum: | Konstr.: | Kontr.: | Normgeprüft: | Genehmigt:
Ersatz für: | Ersetzt durch:
DIN A 2
682
Fachgruppe: | Bau-Nr.

[redacted]

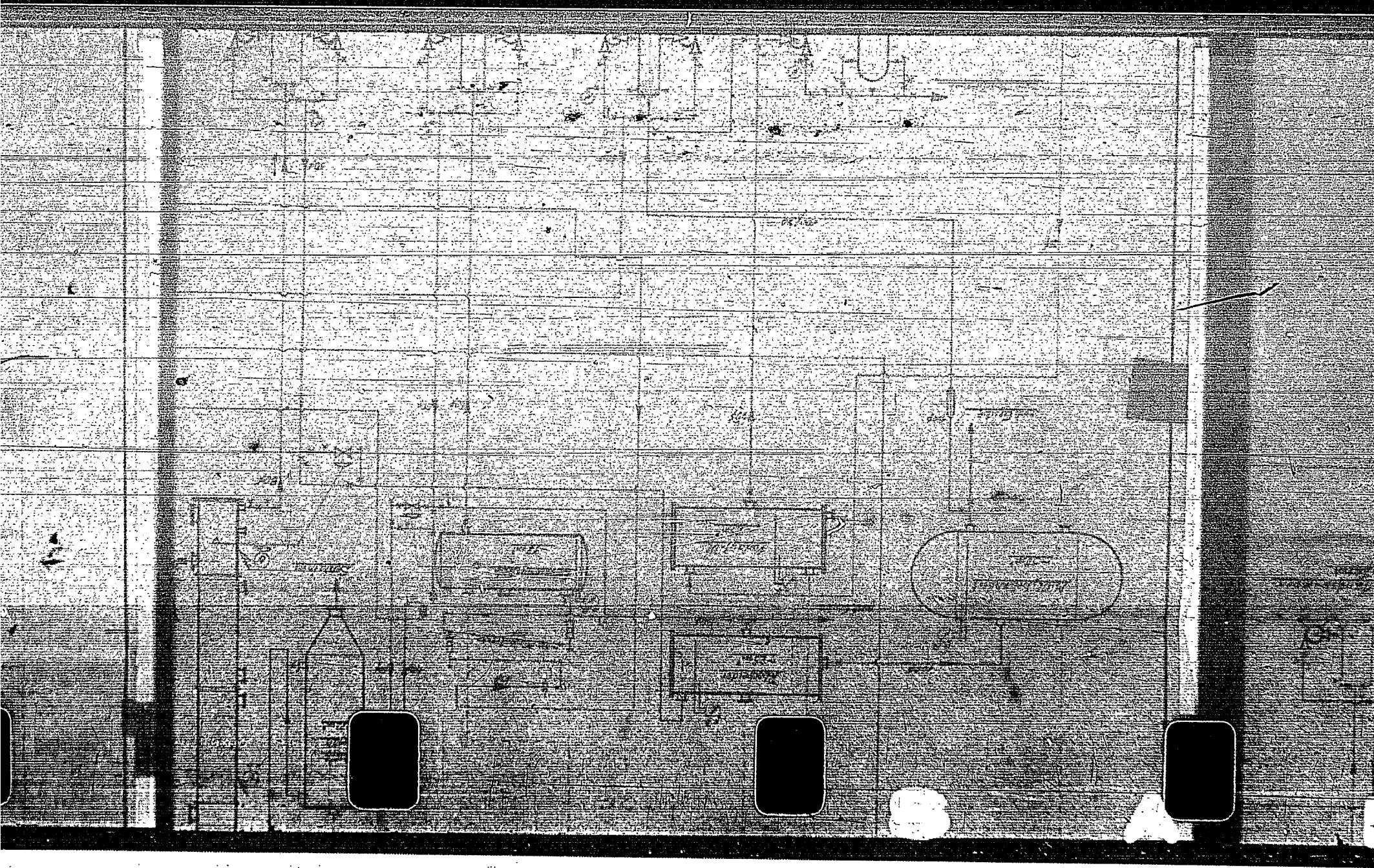
[redacted]

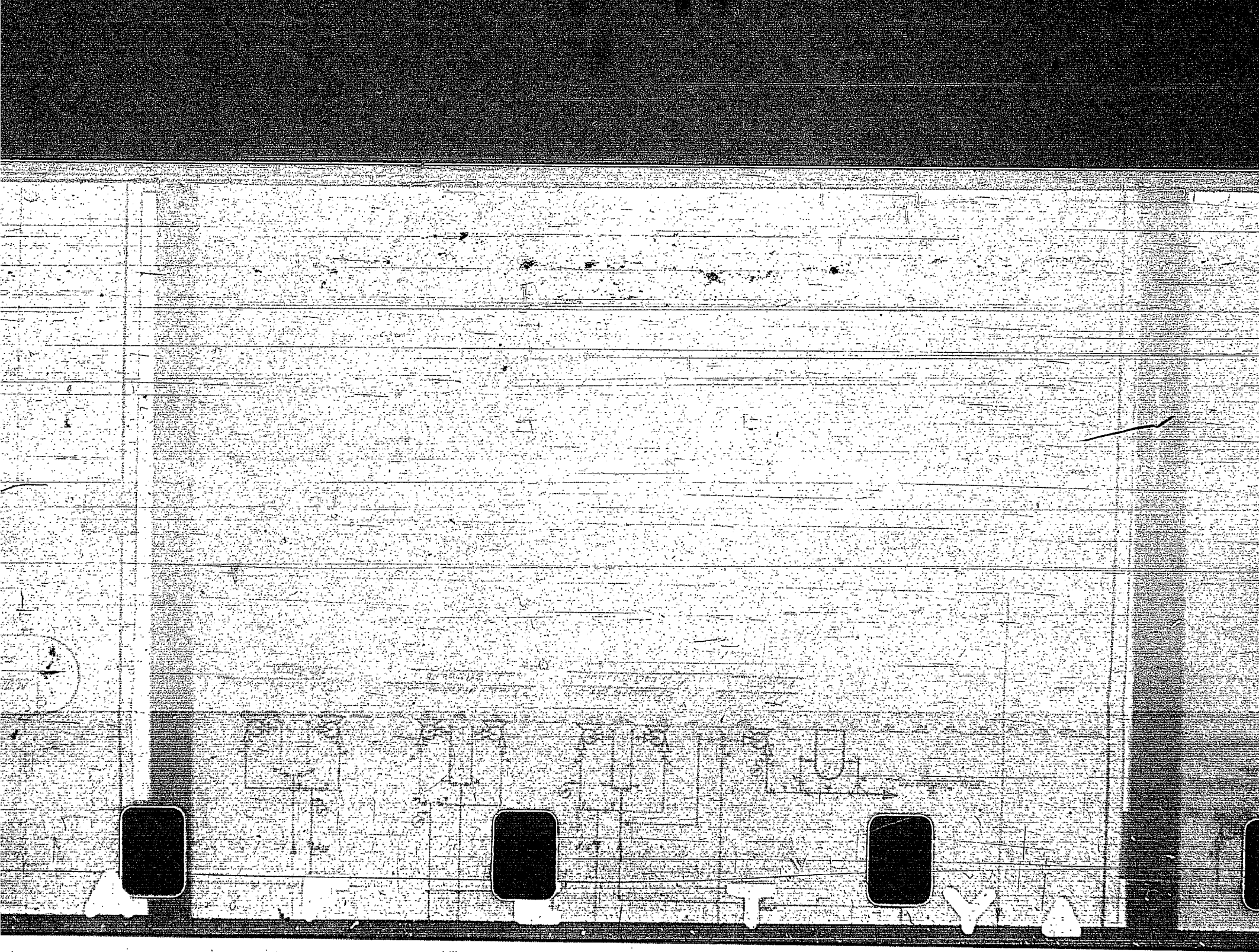
[redacted]

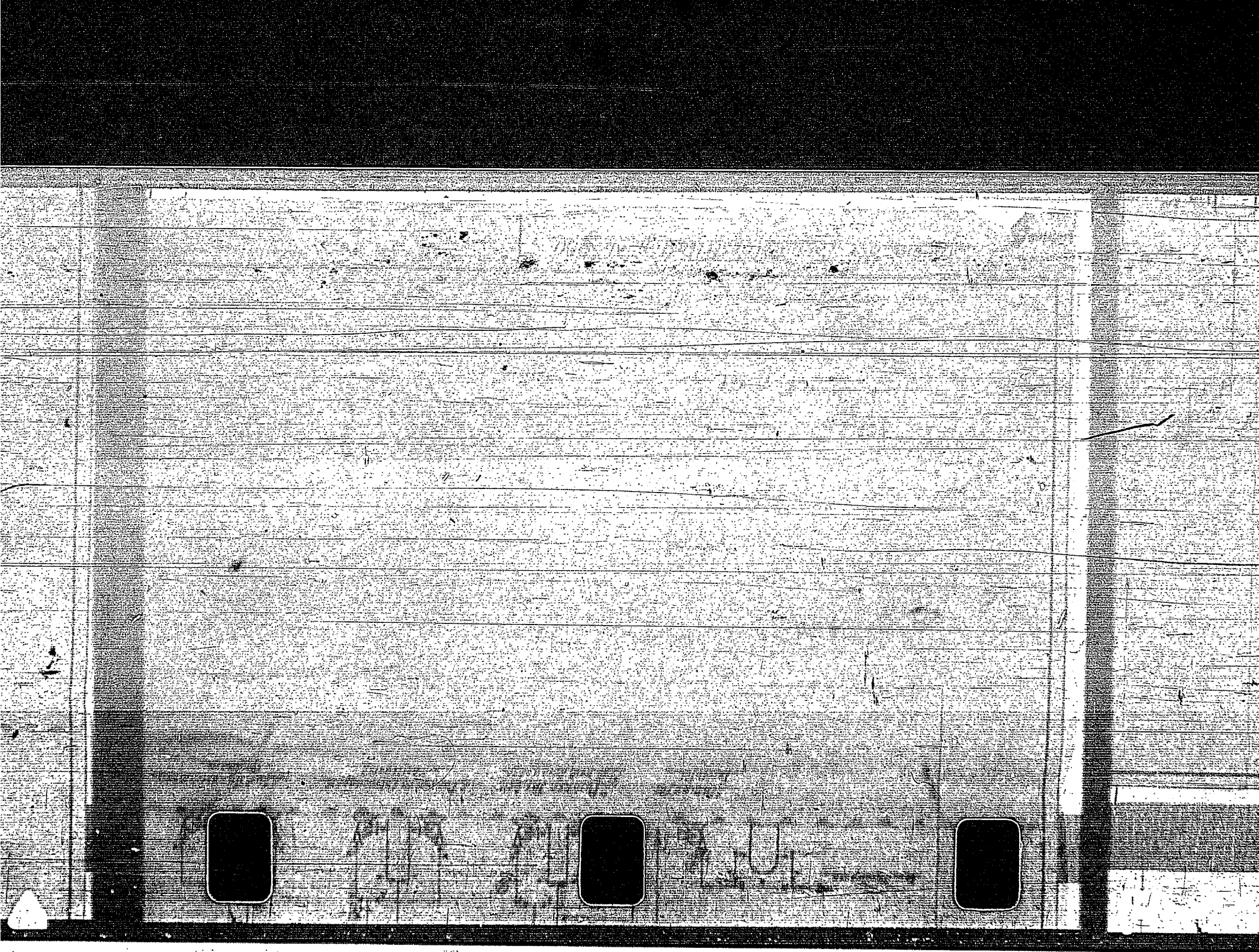
[redacted]

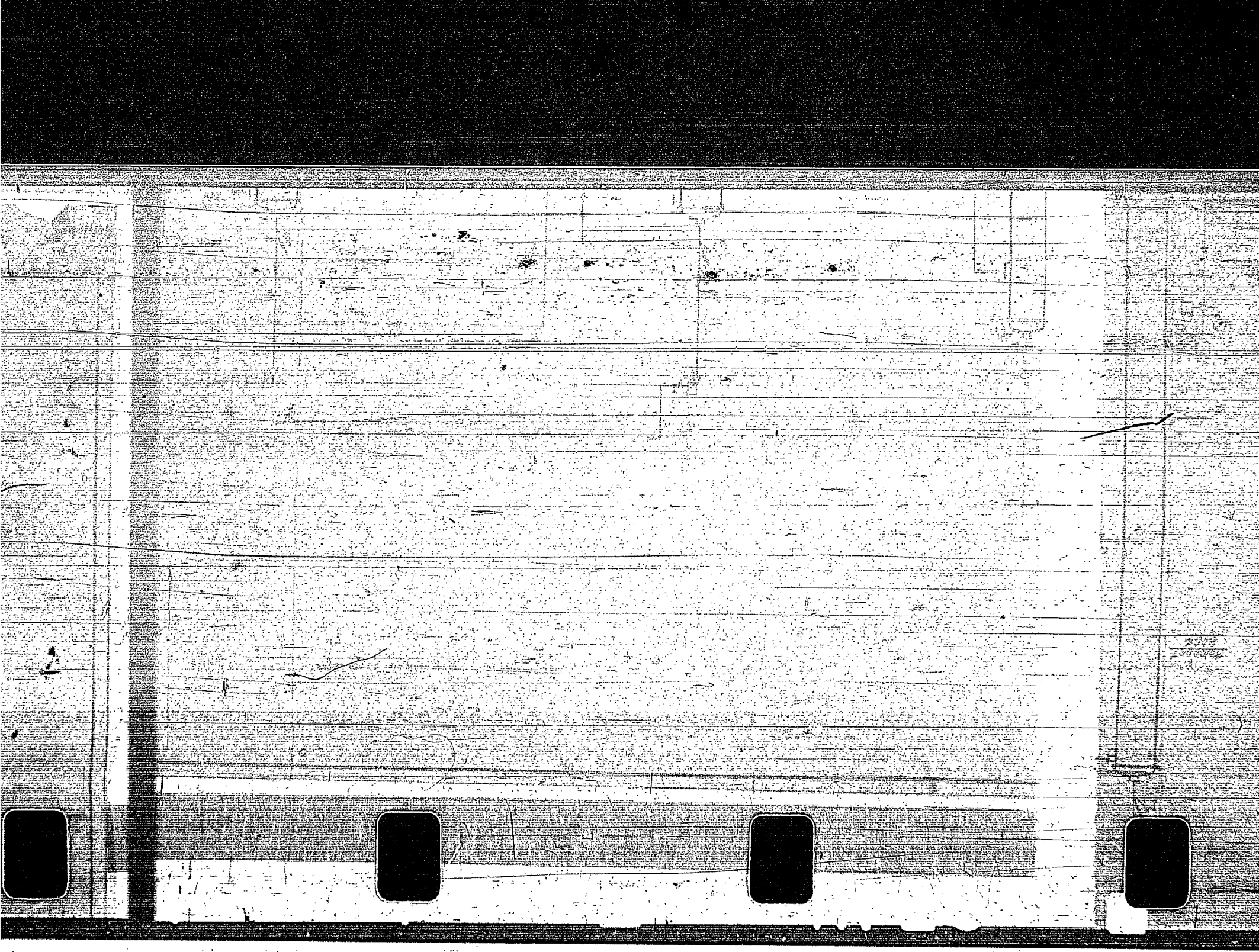
Zugehörige Zeichnungen

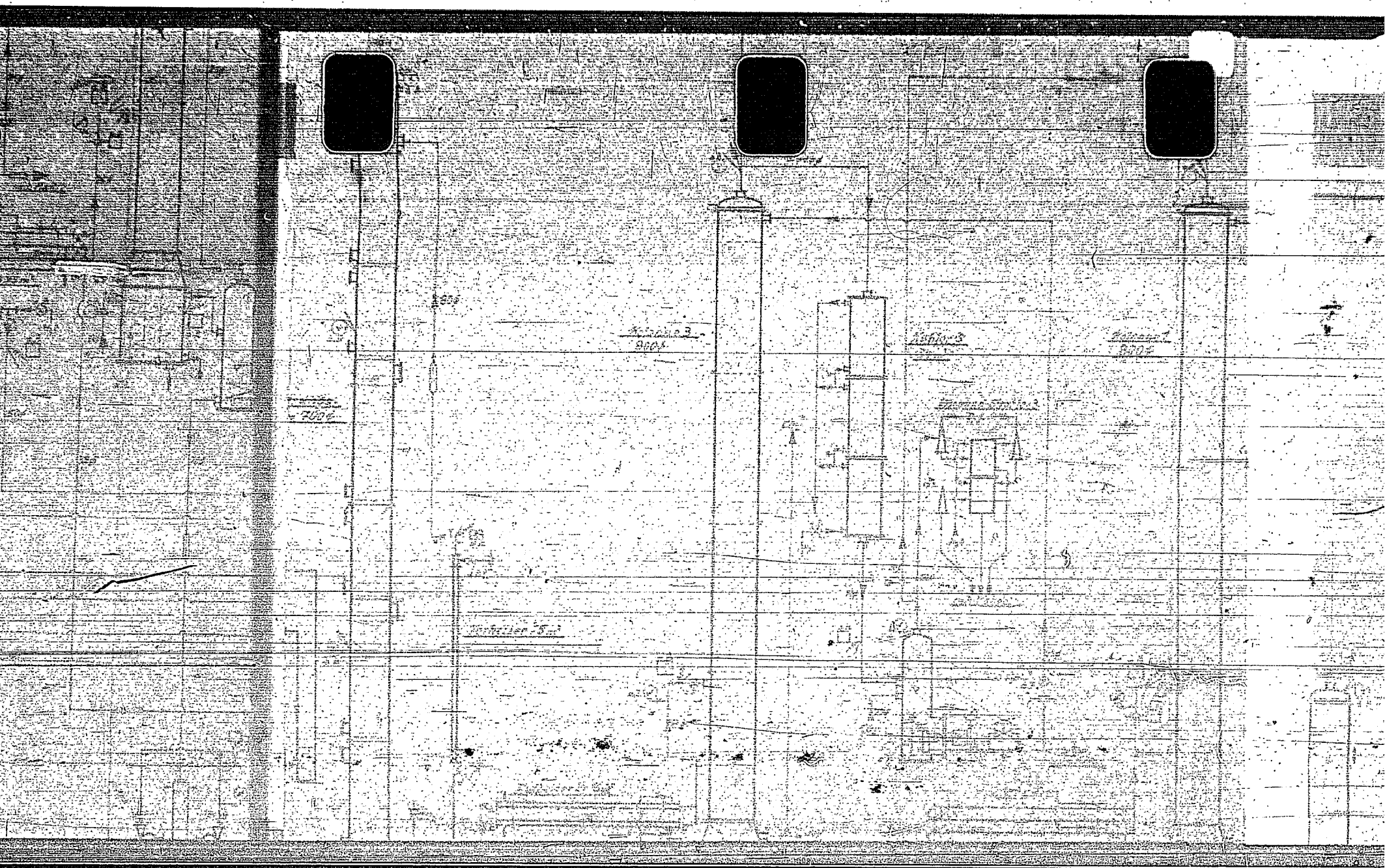
Zeig. Nr.

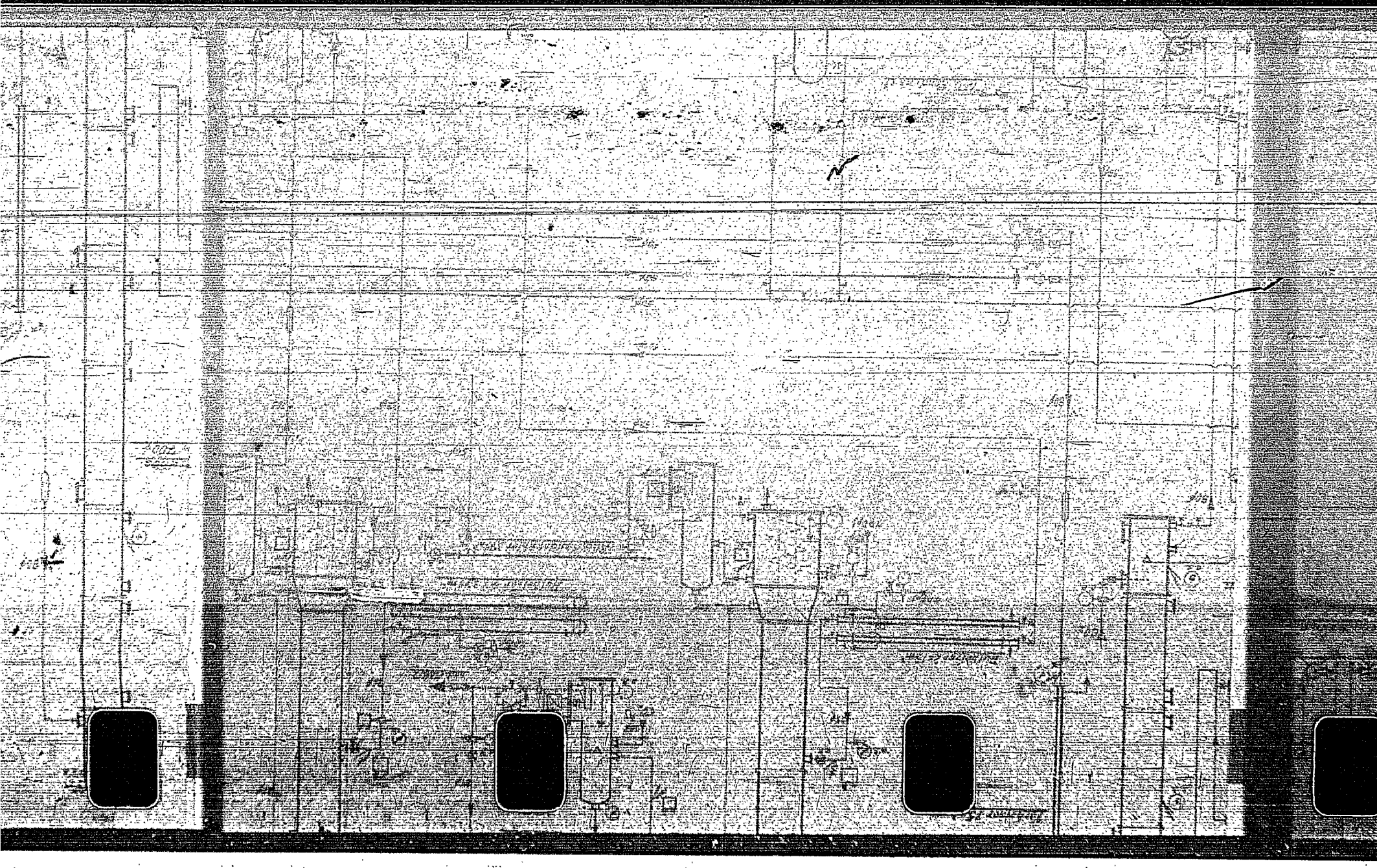


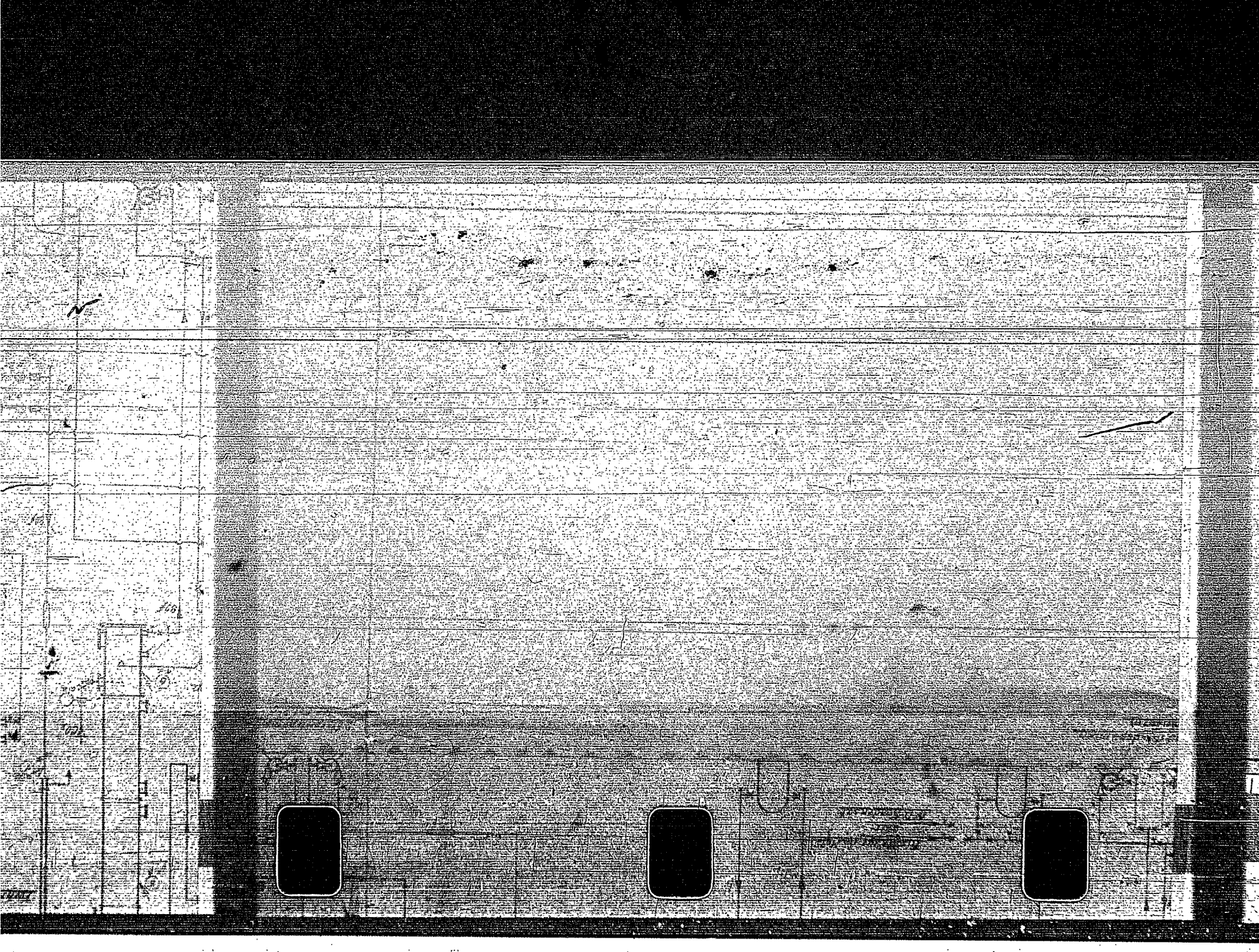












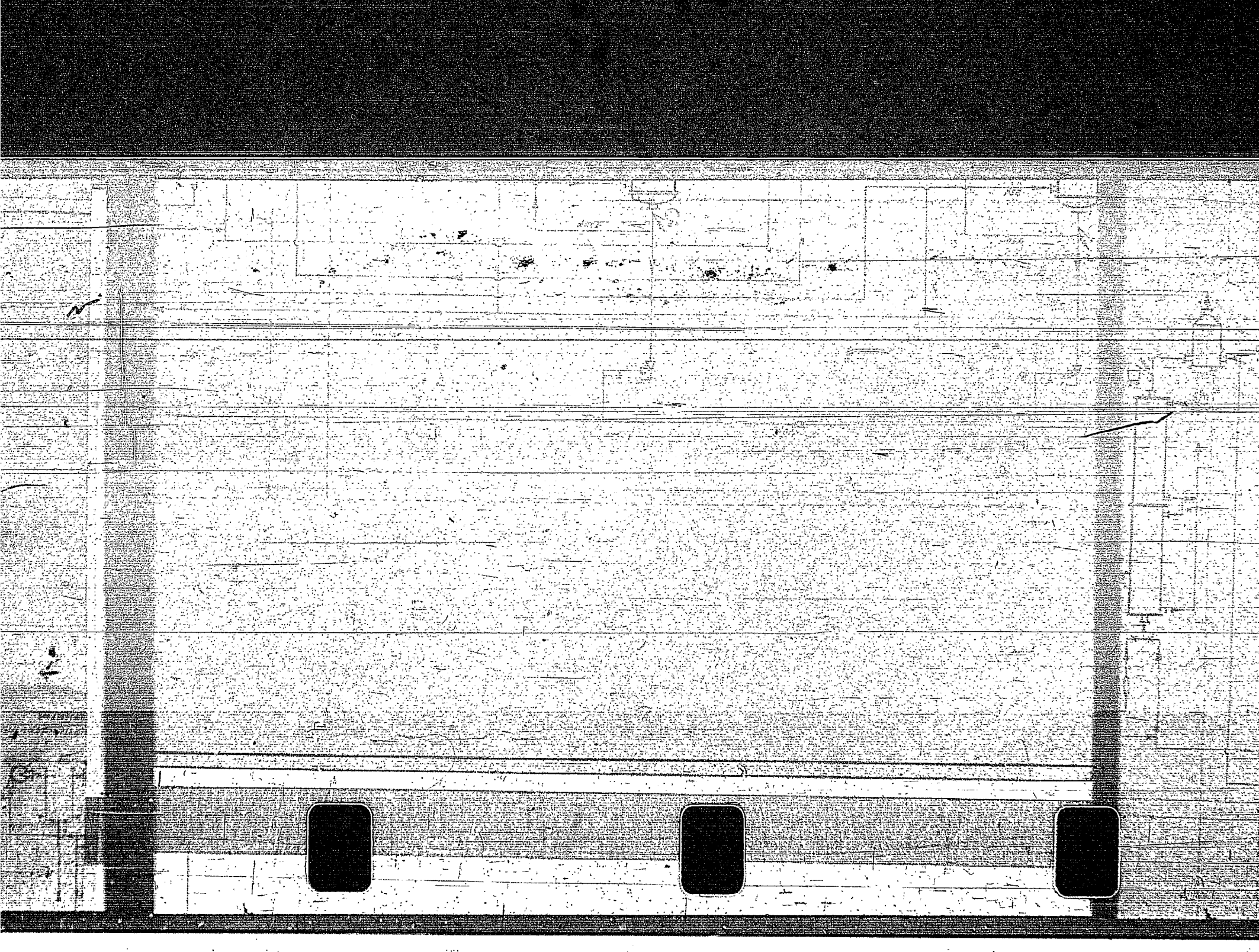
Page

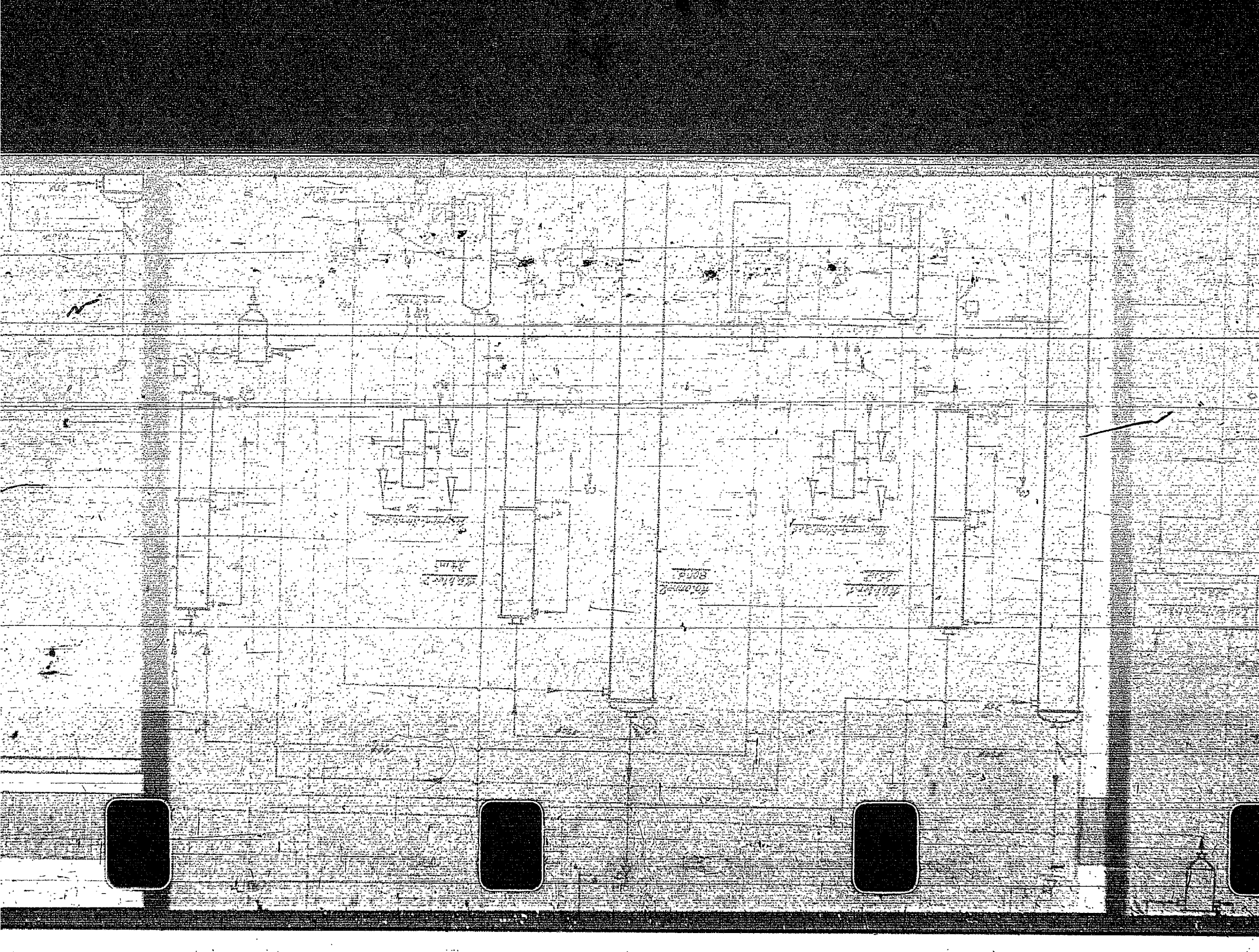
Inserted

during

Selective

QC





[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

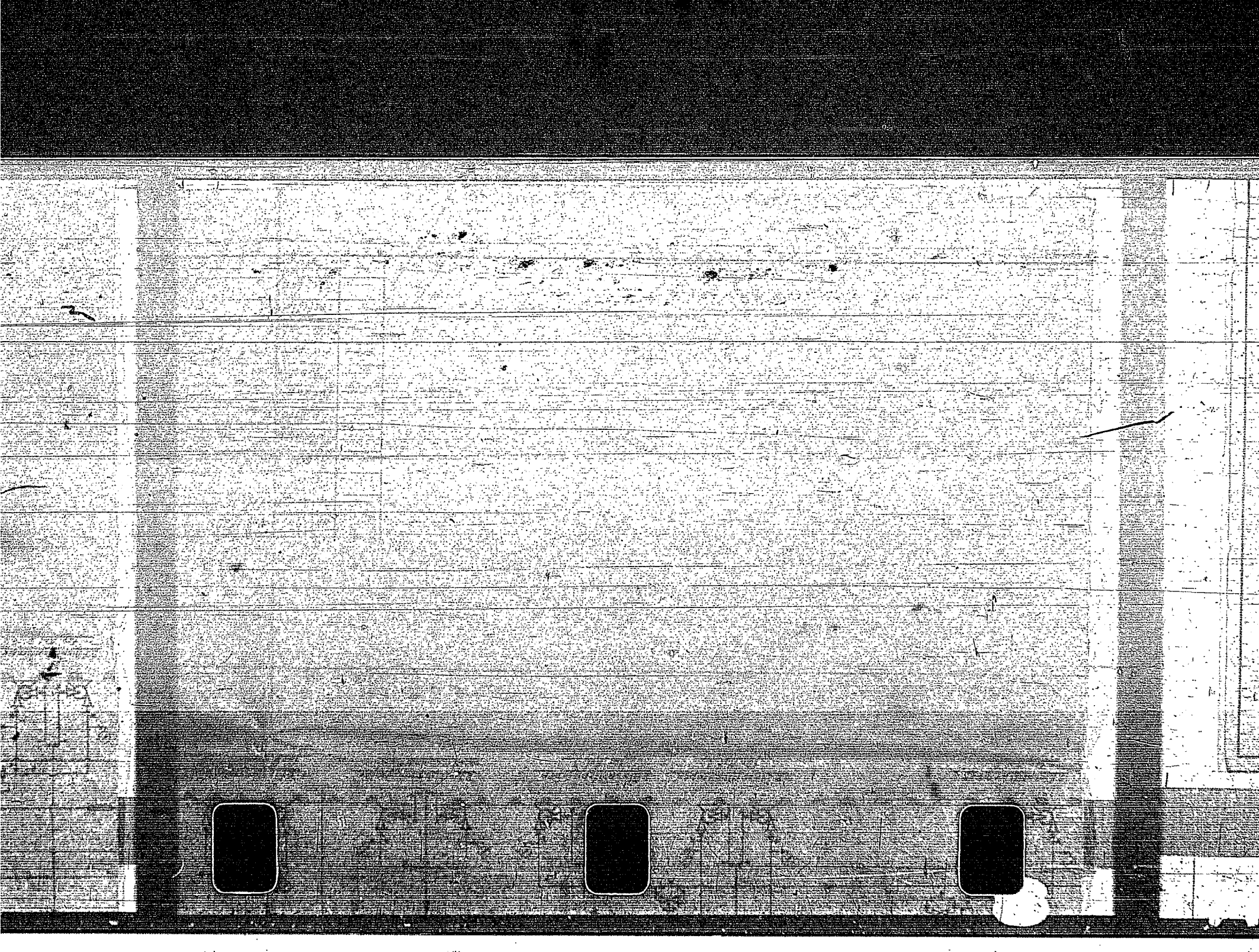
[redacted]

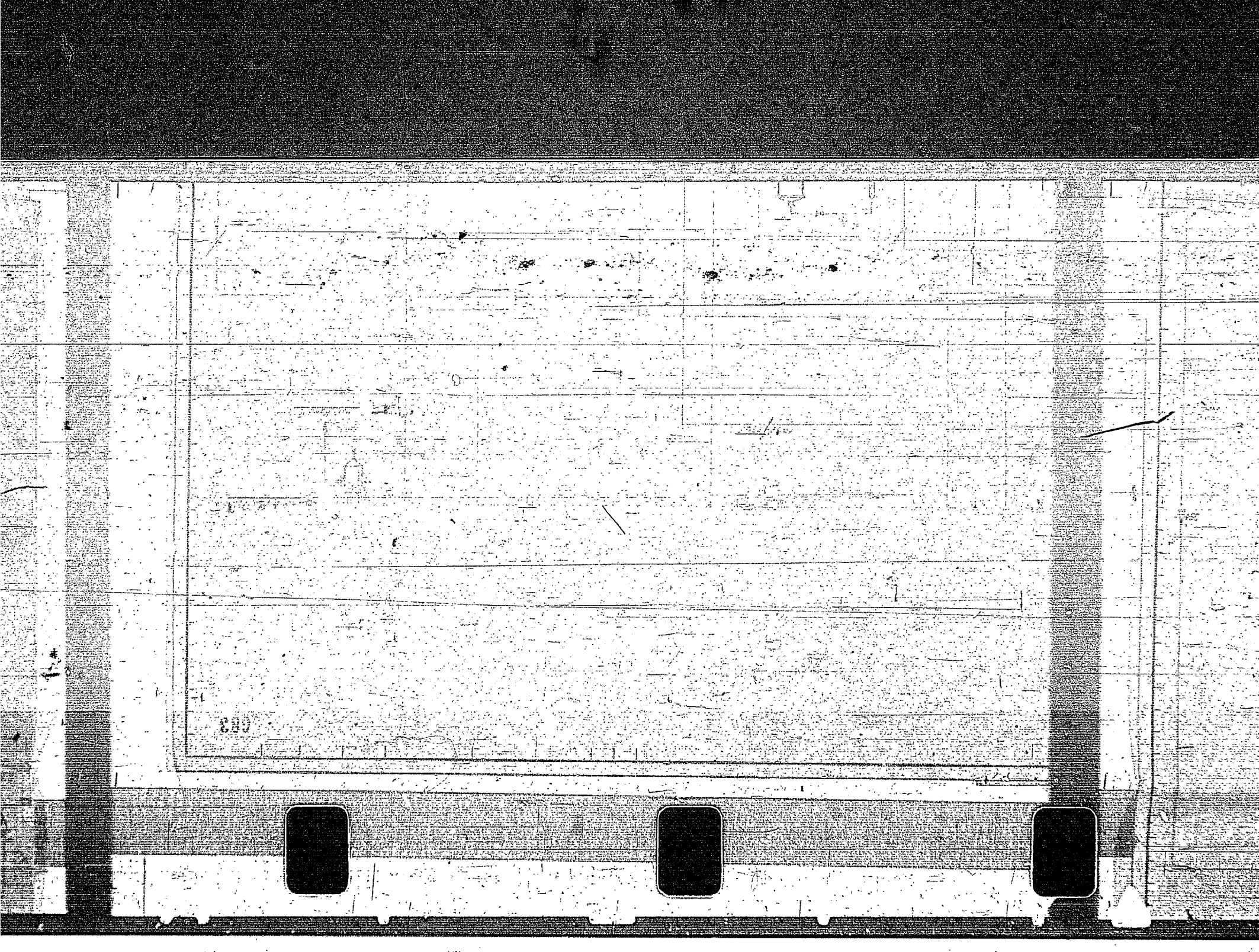
[redacted]

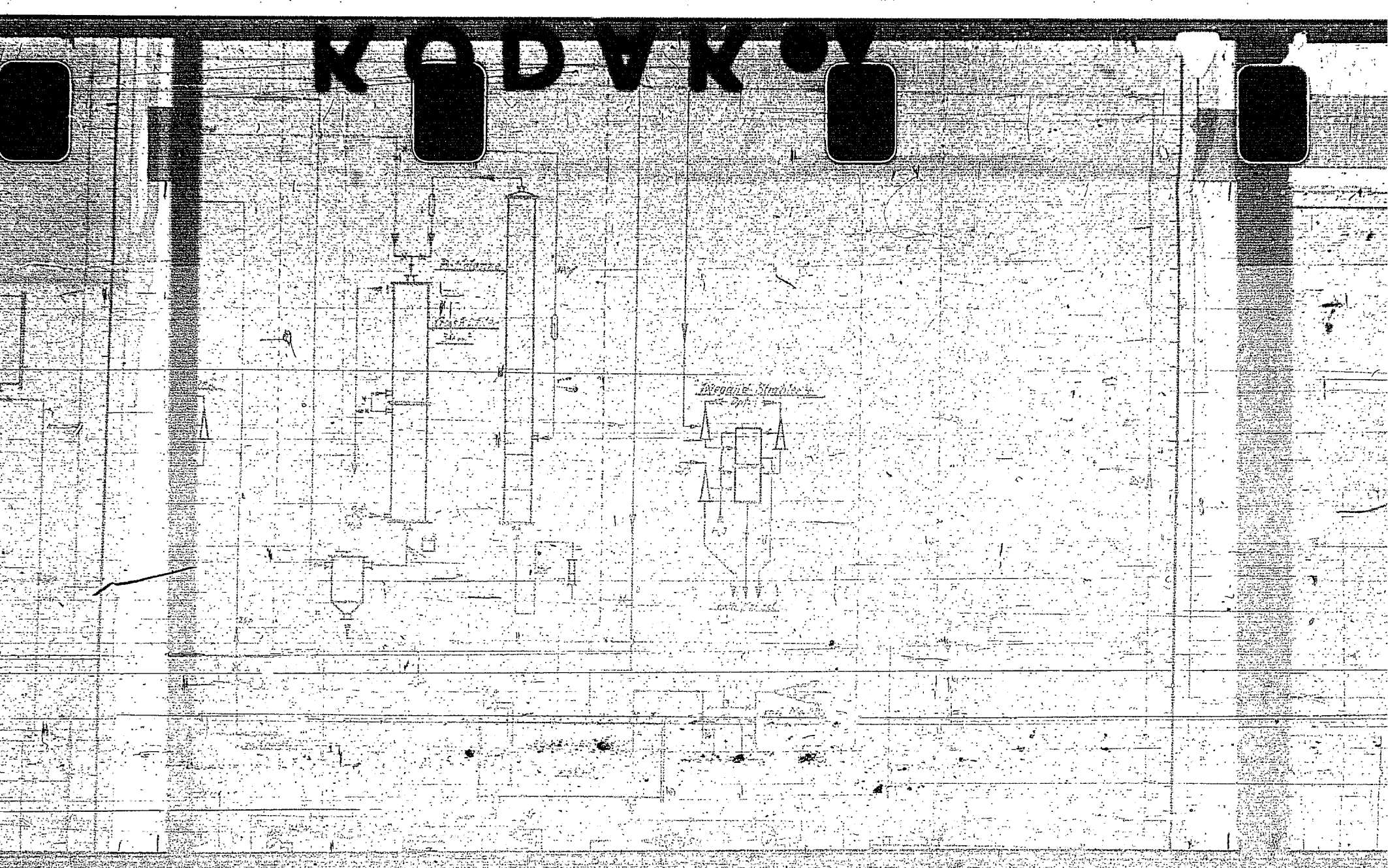
[redacted]

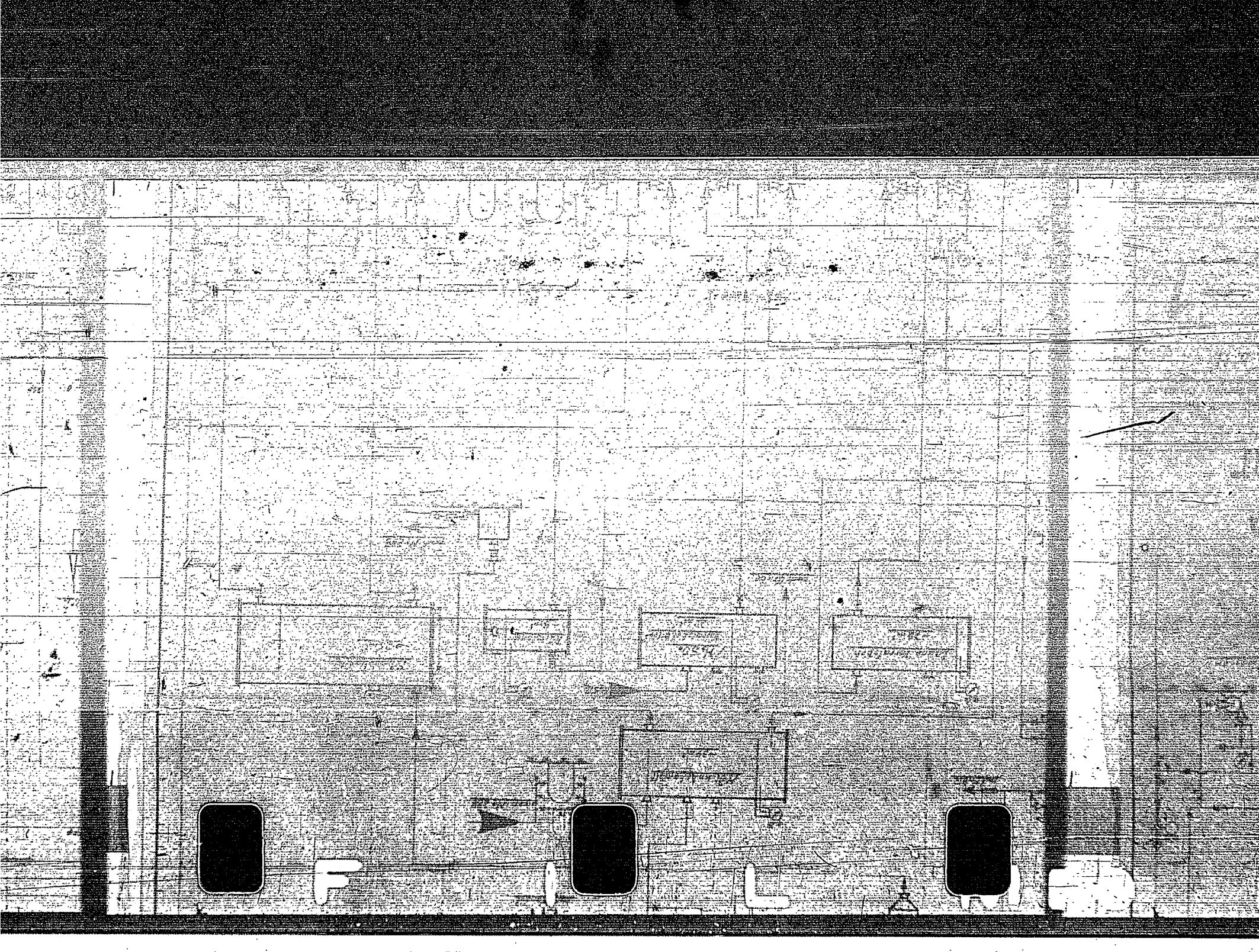
[redacted]

[redacted]







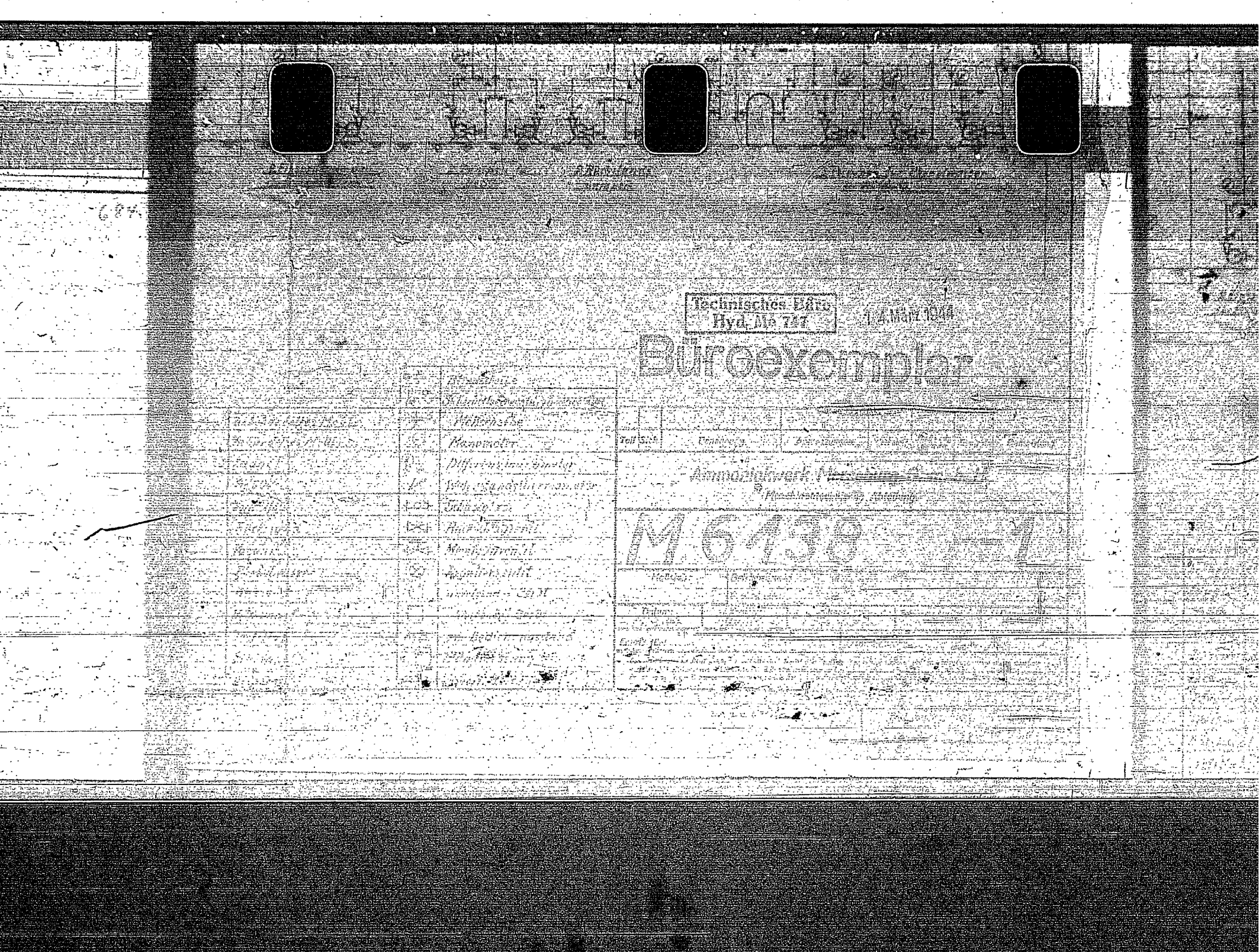


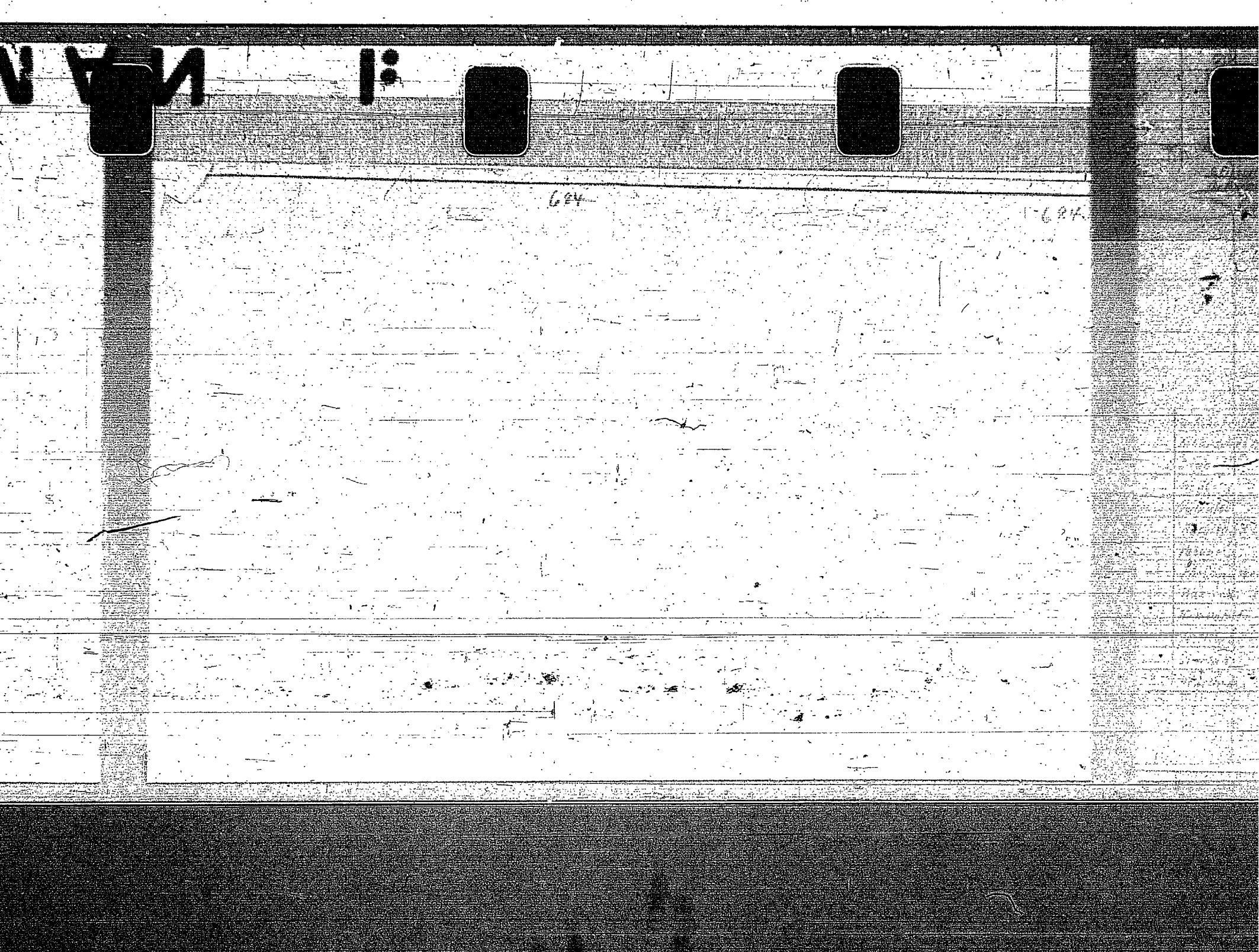
[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]


Technisches Büro
Hyd. Nr. 747
14. März 1944
Büroexemplar

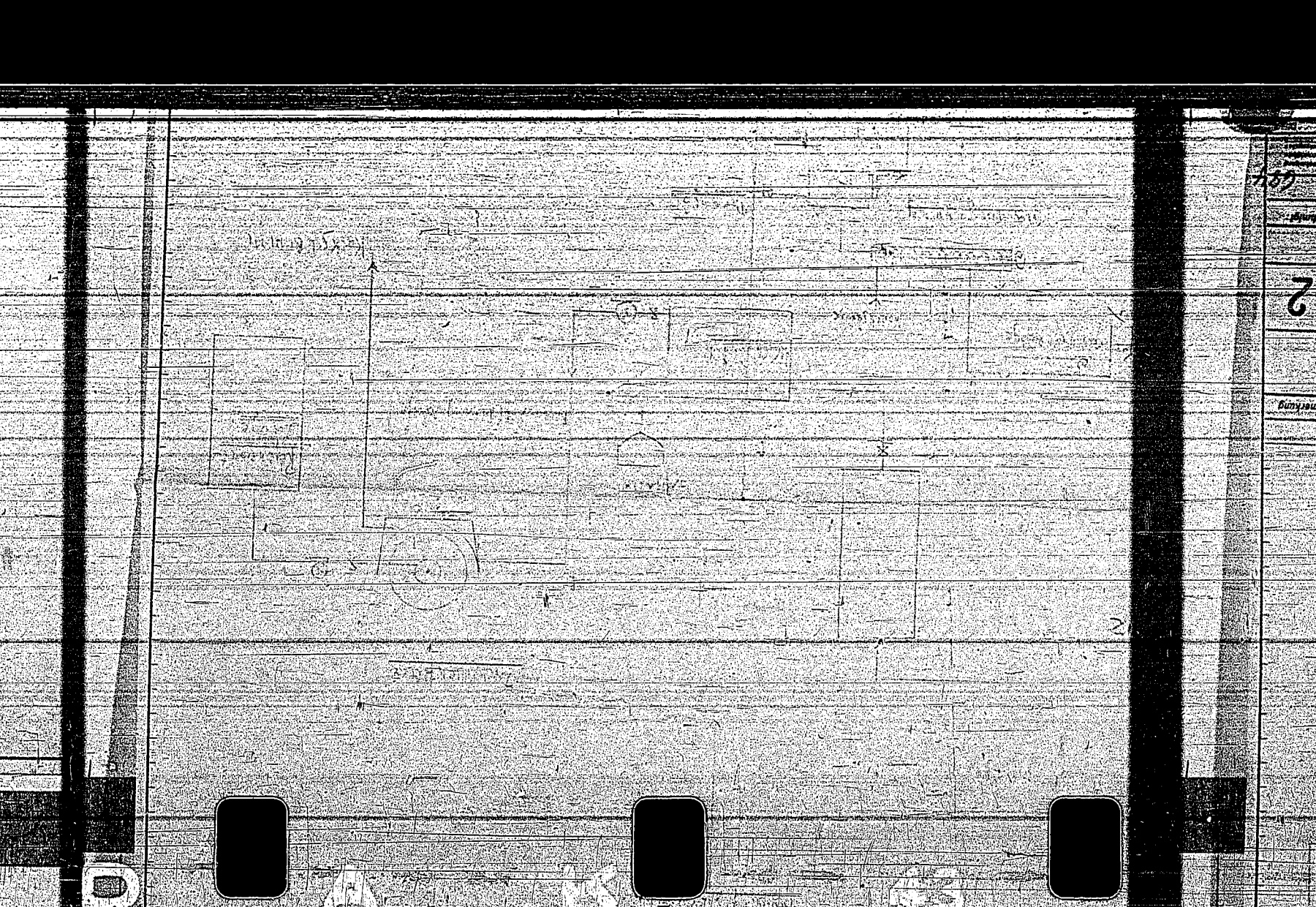


[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]



Teil	Stck.	Benennung	Abmessungen	Werkstoff	Mod.- od. Lager-Nr.	Gewicht	Bemerkung

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.
Energie-Abteilung

Ena 2/II/V46 — 2

Maßstab:	Betriebsdruck: ... at				
	Probedruck: ... at				
Datum:	Konstr.:	Kontr.:	Norzogeprüft:	Genehmigt:	

Ersatz für: ... Ersetzt durch: ...

684

684

TITLE PAGE

4. Description of phenol plant "South" with drawings:

M-10231 "A" -2	Phenol refining, building No 992
SK-101145-4	Phenol fractionation, building No 983
	Production scheme Jan./May, 1944
M-6948-16	Phenol fractionation, building No 983
	Flow diagram
M 3924 "d"-1	Phenol fractionation, building No 983
	Equipment arrangement
M 6947-16	Pyrocatechol plant, building No 994

Frame Nos. 685 - 697

Leuna Werke, den 18.10.1945
Dr.Hav./Gr.

Phenölbetriebe Süd

Betriebsbeschreibung

1.) Allgemeines.

Vor der Besetzung im Mai 1945 waren vorhanden:

1.) Phenolraffination Süd, Bau No 992
2.) Phenolzerlegung Süd, Bau No 983
3.) Brenzkatechin-Anlage, Bau No 994.

In den Phenolbetrieben wurden Phenolöle verarbeitet und folgende Phenolprodukte hergestellt:

Karbolsäure
Kresole
Xylenole
Rohbrenzkatechin und
Brenzkatechin technisch.

Zur Verfügung standen folgende Phenolrohstoffe:

1.) (MRK)-Phenolöl aus der Phenolgewinnungsanlage der Leunaer Hydrierung
M = Phenolöl aus der Leunaer Mittelölextraktion
B = " " " Benzinraffination v.Leuna und Braabag-Werk
K = " " " Koppers-Entphenolungs-Anlage der ASW.

Dieses MRK-Phenolöl hatte etwa folgende Zusammensetzung:

Glührückstand	ca.	0,5% (Natriumsalze)
H_2O:	"	15%
Karbolsäure:	"	25%
Kresole:	"	35%
Xylenole:	"	10%
Höhersiedendes u.Rückst.:		Rest

Das MRK-Phenolöl wurde zum größten Teil in der Hydrierung selbst, ein kleiner Teil in der Phenolraffination Süd zum (MRK)-D-Öl destilliert. (D = destilliert)

2.) (MRK)-D-Öl geliefert von der Phenolgewinnungs-Anlage der Hydrierung und Phenolraffination Süd durch Destillation des (MRK)-Phenolöls.

Zusammensetzung:

H_2O:	ca.	1-2%
Phenol:	"	35%
Kresole:	"	45%
Xylenole:	"	10%
Höhersiedendes:		Rest

Dieses (MRK)-D-Öl wurde in der Phenolzerlegung Süd zerlegt.

3.) Phenolsolvenextrakte von den Hydrierwerken Brüx, Pölitz und Blechhammer. (Extrakte der Phenolsolvan-Entphenolungsanlagen)

Zusammensetzung:

	Phenolsolvenextrakt Brüx	Pölitz	Blechhammer
H_2O	ca. 0,5%	ca. 0,5%	ca. 0,5%
Karbolsäure	" 18%	" 10%	" 20%
Kresole	" 15%	" 20%	" 20%
Xylenol	" 5%	" 5%	" 5%
Brenzkatechin + Homologe	" 40%	-	-
Höhersiedendes + Rückstand	Rest	Rest	Rest

Kresole			
Xylenol	" 5%	" 5%	" 5%
Brenzkatechin + Homologe	" 40%		
Rührrückstand + Rückstand	Rest	Rest	Rest

Die Phenosolvanextrakte wurden in der Phenolzerlegung Süd vordestilliert in Phenolöl und Rohbrenzkatechine. Das Phenolöl wurde anschließend zerlegt.

In der Brenzkatechin-Versuchsanlage wurden die aus dem Brüxer Phenosolvanextrakt herausdestillierten Rohbrenzkatechine auf Brenzkatechin technisch verarbeitet, das ein 95%iges Brenzkatechin darstellt.

Weiterhin wurde in der Phenolraffination Süd Kresol DAB 4, das in der Phenolzerlegung Süd bei der Zerlegung der Phenolöle anfällt, mit Schwefelsäure raffiniert zum sog. Kresol DAB 4 raff. (raff. = raffiniert).

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes Produktionsbild für die Phenolbetriebe Süd vor dem Mai 1945:

1.) Phenolraffination Süd:
Destillation von (MRK)-Phenolöl --> (MRK)-D-Phenolöl
H_2SO_4-Raffination von Kresol DAB 4 --> Kresol DAB 4 raff.

2.) Phenolzerlegung-Süd:
Vordestillation der Phenosolvanextrakte --> Phenolöl-Fraktion und Rohbrenzkatechin-Fraktion
Zerlegung von Phenolöl aus Phenosolvanextrakten
" von (MRK)-D-Phenolöl

3.) Brenzkatechin-Anlage:
Gewinnung von Brenzkatechin technisch aus Rohbrenzkatechin-Fraktion des Brüxer Phenosolvanextraktes.

Über den Produktions-Zustand der Phenolbetriebe, wie er z.Zt. ist, kann folgendes gesagt werden:

Ausgefallen sind die Lieferungen der Phenosolvanextrakte von Brüx, Pölitz und Blechhammer. Die Phenolgewinnungs-Anlage der Leunaer Hydrierung ist noch nicht wieder in Betrieb. Es fällt daher noch kein M-Phenolöl an.

Verarbeitet werden z.Zt. Rohphenolöle der ASW, und der Brabag, die sog. Rohsäuren. Diese Rohsäuren von auswärts wurden vor dem Mai 1945 an die Phenolöl-Gewinnungsanlage der Leunaer Hydrierung geliefert und dort zusammen mit der selbsterzeugten Rohsäure zum (MRK)-Phenolöl aufgearbeitet und dann zum (MRK)-D-Öl destilliert. Da die Rohsäuren hohe Glührückstände, d.h. hohe Gehalte an Natriumsalzen (2-5% Glührückstand) aufweisen, wurden sie in der Hydrierungsanlage nach einem besonderen Verfahren mit Schwefelsäure behandelt. Dabei wird ein großer Teil der Natriumsalze als Na_2SO_4 herausgezogen, sodaß der Glührückstand nach dieser Behandlung nur noch ca. 0,5% beträgt. Nach der H_2SO_4-Behandlung heißen die Rohphenolöle MR-K-Phenolöle.
Wegen Ausfalls der Leunaer Phenolgewinnungsanlage durch Bombenschaden muß die Schwefelsäure-Behandlung der ASW.- und Brabag-Rohsäuren z.Zt. in der Phenolzerlegung Süd vorübergehend primitiv in einer der Destillationsblasen durchgeführt werden. Das mit H_2SO_4 vorbehandelte Rohphenolöl, das MK-Phenolöl, wird dann in einem Kolonnenaggregat zum (RK)-D-Phenolöl unter Ausschaltung der Kolonne vordestilliert.
Zusammengefaßt läuft die Produktion in der Phenolzerlegung Süd z.Zt. in folgenden Stufen:

1.) H_2SO_4-Behandlung der ASW.- und Brabag-Rohsäuren --> RK-Phenolöl
2.) Vordestillation des R-K-Phenolöls
3.) Zerlegung des (RK)-D-Phenolöls.

Zusammengefaßt läuft die Produktion in der Phenolzerlegung Süd z.Zt. in folgenden Stufen:

1.) H_2SO_4-Behandlung der ASW.- und Brabag-Rohsäuren --> RK-Phenolöl
2.) Vordestillation des R-K-Phenolöls
3.) Zerlegung des (RK)-D-Phenolöls.

2.) Betriebsweise der Phenolraffination Süd, Bau No 992.

Vor dem Mai 1945 war ein Destillationssystem betriebsfertig, ein zweites System ist nicht mehr fertiggestellt worden. Bei der Beschreibung der Betriebsweise soll zwischen der Destillation von (MRK)-Öl —— (MRK)-D-Öl und der Schwefelsäure-Raffination von Kresol DAB 4 —— Kresol DAB 4 rein unterschieden werden.

a) Destillation von (MRK)-Phenolöl

MRK-Phenolöl, dessen Zusammensetzung unter 1.) angegeben wurde, wird destilliert bei einem absol. Druck von 5 mm Hg. Dabei wird ein wässriger Vorlauf und dann der Hauptlauf, das (MRK)-D-Öl abgenommen. Zurück bleibt in der Destillationsblase ein Rückstand, der als Alkylphenol-(MRK)-Z bezeichnet wird und für die Herstellung eines Holzkonservierungsmittels, des sog. Basileums, eingesetzt werden kann. Der wässrige Vorlauf geht zur Abscheidung des mit überdestillierten Phenolöls über Absitzgefäße. Das dabei abgetrennte Vorlauföl wird gesammelt und von Zeit zu Zeit in die Destillation zurückgegeben. Bei einer Zusammensetzung des (MRK)-Phenolöls von:

Glührückstand	=	0,5%
H_2O	=	15%
Phenol	=	25%
Kresole	=	35%
Xylenole	=	10%
Höhers.u.Rückst.	=	Rest

erhält man folgende Fraktionen:

Vorlaufwasser	=	ca. 15%
(MRK)-D-Phenol	=	" 67% (einschl. Vorlauföl ger)
Alkylphenol (MRK)-Z	=	17% mit 3% Glührückstand

Die Betriebsweise im einzelnen ergibt sich aus dem beiliegenden Schema M 10231 d - 2. Auf dem Schema sind beide Destillationssysteme eingezeichnet worden. Im folgenden wird nur ein System beschrieben:

20 m^3 (MRK)-Phenolöl werden über die Leitung R_1 aus dem Anklager über den Eckardtmesser Pos. 66 in die Destillationsblase Pos. 51 eingefüllt. Die Blase ist säurefest ausgemauert und enthält eine Raschigringschicht eingebaut, die das Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen zum Kondensator verhindert. Unter der Blase sollte ein 10 m langer Aufheizer zum Verdampfen des Phenolöls angebracht werden. Da dieser Verdampfer nicht mehr angeliefert wurde, ist zwischen Umwälzpumpe Pos. 82 und Destillationsblase ein Röhrenverdampfer der Phenolzerlegung-Süd eingesetzt worden. Die Umwälzpumpe ist in der barometrischen Höhe unter der Blase angebracht worden, damit der gewünschte absol. Druck von 5 mm Hg durch Undichtwerden der Stopfbüchse nicht beeinträchtigt werden kann. Das Vakuum wird durch den Dampfstrahl-Luftsaug-Aggregat Pos. 58/59 erzeugt.

Nach Einfüllung der 20 m^3 (MRK)-Phenolöl wird das Vakuum aufgenommen und der Vorlampfer mit Hochdruckdampf beheizt. Die aufsteigenden Dämpfe werden im Kondensator Pos. 53 niedergeschlagen. Das noch heiße Kondensat fließt dann zum Nachkühler Pos. 54 und gelangt dann etwa 20-30° warm über das Schauglas Pos. 76 und die Vakuum-Vorlage Pos. 404, während des Vorlaufes über Leitung R_8 in die Absitzgefäße Pos. 64 und während des Hauptlaufes über die Leitungen R_3, 4 und 67 im Anklager. Die Umstellung von Vorlauf auf Hauptlauf wird dann gemacht, wenn das Kondensat in dem Schauglas Pos. 76 klar und hell geworden ist. Beim Vorlauf ist das Kondensat milchig-trübe.

Nach Beendigung des Hauptlaufes wird das Vakuum durch Einlassen von Stickstoff aufgehoben und dann der in der Blase verbliebene Rückstand mit der Umwälzpumpe Pos. 82 durch die Leitung R_{18} in einen Tank, oder wie es bisher eingeführt wurde, in einen Kesselwagen gepumpt. Die Destillationsblase kann dann wieder frisch gefüllt werden. Der Eckardtmesser Pos. 79 zur Messung der Rückstandsmenge hat sich nicht bewährt und wird deshalb nicht mehr benutzt.

gesammelt, wird das Kondensat in dem Schauglas Pos. 76 klar und hell geworden ist. Beim Vorlauf ist das Kondensat milchig getrübt.
Nach Beendigung des Hauptlaufes wird das Vakuum durch Einlassen von Stickstoff aufgehoben und dann der in der Blase verbliebene Rückstand mit der Umwälzpumpe Pos. 82 durch die Leitung R18 in einen Tank, oder wie es bisher eingeführt wurde, in einen Kesselwagen gepumpt. Die Destillationsblase kann dann wieder frisch gefüllt werden. Der Eckardtmesser Pos. 79 zur Messung der Rückstandsmenge hat sich nicht bewährt und wird deshalb nicht mehr benutzt.

- 4 -

688

Zur Sicherung der Blase gegen Überdruck ist die Sicherheitstauchung Pos. 70 eingebaut. Sie ist mit Xylenol gefüllt und in barometrischer Höhe angebracht.
Der Kondensator Pos. 55 wird mit Wasser gekühlt, das über die Pumpe Pos. 65 im Kreislauf geführt wird. Durch Zusatz von Kaltwasser aus Leitung R14 kann die Temperatur über den Temperaturregler Pos. 80 eingestellt werden. Die Einstellung der Temperatur ist nötig, weil zeitweise das (HRK)-D-Öl bei der Destillation Erstarrungspunkte bis zu 70° haben kann.
Der Nachkühler Pos. 54 wird mit Frischwasser aus der Leitung R14 gespeist. Diesem Wasser kann über den Temperatur-Regler Pos. 430 warmes Wasser zugesetzt werden, danach dem Kondensator Pos. 55 abläuft.

In den 4 Absitzgefäßen Pos. 64, die hintereinandergeschaltet sind, trennt sich die Vorlauf-Fraktion in Vorlaufwasser und Phenolöl. Beide fließen für sich getrennt über die Leitung R7 bezw. R8 ins Tanklager. In der Anlage sind nicht, wie im Schema angegeben worden ist, 2 x 4 Absitzgefäße vorhanden, sondern nur 1 mal.
Der 5-stufige Vakuumstrahler Pos. 58/59 saugt außer Inertgasen auch Phenoldämpfe mit ab. Um das in dem Strahler anfallende phenolhaltige Kondensat möglichst klein zu halten, wurden indirekt gekühlte Strahler mit sog. Oberflächen-Kondensatoren genommen. Sie bestehen aus einer Dampf-Vordüse, 3 Dampfdüsen mit Kondensatoren und einer Dampfnachdüse. Das über die Vakuumtauchungen Pos. 405 von den frei Kondensatoren ablaufende Strahler-Kondensat fließt in einen Behälter des Tanklagers.
In der Destillationsblase ist über der Füllkörper-Spritzschicht eine Verteilung angebracht, aus der über die Pumpe Pos. 61 Rücklauf auf die Füllkörperschicht gegeben werden kann. Der Effekt dieser Berieselung auf bessere Trennung des Vorlaufes vom Hauptlauf konnte bisher noch nicht geprüft werden. Die Destillation einer (HRK)-Öl-Charge von 20 t dauert etwa 12 Stunden. In einer Blase kann man etwa 1000 mato. (HRK)-Phenolöl destillieren.

b) H_2SO_4-Raffination von Kresol DAB4 zu Kresol DAB4 raff.

Bei dieser Raffination erhält die bei der Phenolölzerlegung anfallende Kresol-Fraktion, das sog. Kresol DAB4, einen Zusatz von 2 Vol.% konz. Schwefelsäure und wird dann bei 5 mm Hg absol. abdestilliert. Die Sumpftemperatur steigt bis Ende der Destillation auf etwa 110-115°. Der Zusatz der Schwefelsäure bewirkt einmal die Bindung der basischen Bestandteile wie Pyridine usw. und dann Veharzung der ungesättigten Neutralteile des Kresols. Es ist wichtig, daß das genannte hohe Vakuum bei der Destillation eingehalten wird, da sich sonst die Sumpftemperatur der Blase erhöhen und die Phasensulfate wieder zersetzen würden.
Bei der Raffination des Kresols DAB4 tritt ein geringer wässriger Vorlauf auf. Der saure Rückstand beträgt etwa 10% des eingesetzten Kresols.

Die Destillation wird wie unter a) beschrieben vorgenommen. Auf dem Schema ist der Zusatz von Schwefelsäure zum Kresol nicht angegeben worden. Der Zusatz erfolgt ebenfalls in die Saugleitung der Umwälzpumpe aus einem Schwefelsäure-Vorratsbehälter.

3.) Betriebsweise der Phenolzerlegung Süd, Bau No 983.

In der Phenolzerlegung Süd stehen 4 Kolonnensysteme. Der Einbau eines fünften Kolonnensystems ist vorgesehen. Die Einzelteile dieser Kolonne sind bereits vorhanden. Die Zerlegung der Phenolöle geschieht diskontinuierlich unter Vakuum. Sie im allgemeinen Teil ausgeführt worden ist, wurden vor dem Mai 1945 (HRK)-D-Öl und Phenolsolvenextrakte zerlegt, während z.Zt. wegen Ausfalls der Phenolgewinnungsanlage in der Hydrierung als Notmaßnahme auch die Schwefelsäurebehandlung der Hochsäuren und Vordestillation des (R-K)-Phenolöls gemacht werden müssen. Es soll daher bei der Beschreibung zwischen diesen einzelnen Operationen unterschieden werden.

- 5 -

Verarbeitung und Zerlegung des Phenolöls geschieht diskontinuierlich unter Vakuum. Wie in allgemeinen Teil ausgeführt worden ist, wurden vor dem Mai 1945 (MRK)-D-Öl und Phenolwaschextrakte verlegt, während z.Zt. wegen Ausfalls der Phenolgewinnungsanlage in der Hydrierung als Notmaßnahme auch die Schwefelsäurebehandlung der Rohsäuren und Vordestillation des (E-K)-Phenolöls angewandt werden müssen. Es soll daher bei der Beschreibung zwischen diesen einzelnen Operationen unterschieden werden.

- 5 -

- 5 -

a) Zerlegung des (MRK)-D-Phenolöls.

Entsprechend dem beiliegenden Schema M 39241 - 1 werden 54,7 t (MRK)-D-Phenolöl aus dem Tank Pos.28 über die Pumpe Pos. 21 in die Destillationsblase Pos.4 gefüllt. Dann wird mit der Kolben-Vakuumpumpe Pos. 15 das Vakuum aufgenommen, das während der einzelnen Fraktionen allmählich von 200 mm Hg absol. auf 30 mm Hg absol. erhöht wird. Die Verdampfung des Phenolöls geschieht durch den Umlaufverdampfer Pos. 5. Das Phenolöl wird mit der Pumpe Pos. 6 durch die Rohre des Verdampfers gepumpt. Die gebildeten Dämpfe steigen in der 2 000 mm l.W. Glockenbodenkolonne Pos. 7 nach oben. Das nicht verdampfte Öl läuft aus dem Sumpf der Kolonne in die Destillationsblase zurück. Auf den 48 Glockenböden findet die Trennung der einzelnen Komponenten statt. Das Kopfprodukt gelangt in den Kondensator Pos. 8 und wird dort niedergeschlagen. Aus der Vorlaufvorlage Pos. 10 bezw. Destillat-Vorlage Pos. 11 wird das heiße Kondensat dann oberhalb der Pumpe Pos. 13 aufgeteilt in Rücklauf, der auf den obersten Glockenboden der Kolonne geführt wird, und Produkt, das über den Produktkühler Pos. 32 in einen Behälter des Tanklagers gepumpt wird. Das Vakuum saugt oberhalb des Kondensators Pos. 8 an. Zur Vermeidung von Karbolsäure-Verlusten, die einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck hat, werden die von der Vakuumpumpe angesaugten Gase und Dämpfe über den Xylenolwascher Pos. 9 geleitet. In diesen Wascher strömen die Gase und Dämpfe durch eine Füllkörperschicht, die mit Xylenolfraktion aus der Vorlage Pos. 25 über Pumpe Pos. 24 berieselt wird. Die Xylenolfraktion hat einen verhältnismäßig niedrigen Dampfdruck. Der Xylenolfraktion-Kühler Pos. 26 ist nicht eingebaut worden.
Der Kondensator Pos. 8 wird mit Kondenswasser gekühlt, aus dem die aufgenommene Wärme indirekt durch Oberflächenkühlung in dem Wärmeaustauscher Pos. 16 herausgenommen wird. Die Kreislaufführung des Kondenswassers geschieht über Vorlage Pos. 18 und Pumpe Pos. 17. Durch die Verwendung von Kondenswasser zum Kühlen tritt einerseits niemals eine Verschmutzung der Kondensatorrohre ein, andererseits kann die Temperatur des Kühlwassers geregelt werden. Eine zu niedrige Temperatur des Kühlwassers ist wegen der hochschmelzenden Karbolsäure-Fraktion nicht statthaft.

Zur Vermeidung von Überdruck in der Destillationsblase bei Undichtwerden des Umlaufverdampfers Pos. 5 ist die Blase mit einer Sicherheitstauchung versehen: Als Sperrflüssigkeit in der Vorlage wird Xylenolfraktion genommen. Auch am Kopf der Kolonne ist eine kleine Sicherheitstauchung angebracht worden, wie in dem Schema nicht angegeben worden ist. Sie sollte bei Destillation unter Atmosphärendruck, die vorgesehen waren, die Inertgase abführen.

Wegen der korrosiven Eigenschaften der Phenole ist die schmiedeeiserne Destillationsblase säurefest ausgemauert worden. Die Leitungen zwischen Blase Pos. 4, Umwälzpumpe Pos. 6 und Verdampfer Pos. 5 sind bei 3 Kolonnen aus Chromstahl hergestellt worden. Die Umwälzpumpe Pos. 6 ist eine Chromgußpumpe. Die Rohre in dem Verdampfer Pos. 5 sind aus V2A-Stahl. Die Glockenbodenkolonne besteht aus Gußeisen. Alle anderen Apparate sind aus Schmiedeeisen hergestellt worden.

In dem Schema sind verschiedene automatische Regelungen z.B. an Verdampfer Pos. 5, Rücklauf und Produkt hinter Pumpe Pos. 13 angegeben worden. Diese Regelapparate sind noch nicht geliefert worden.

Die Nummerierung und Inhaltsbeschreibung der Behälter des Tanklagers in dem Schema sind nicht mehr richtig. Die Zählung der Behälter geschieht in umgekehrter Reihenfolge.

Bei der Zerlegung des (MRK)-D-Phenolöls werden folgende Fraktionen abgenommen:
Vorlaufwasser und Vorlauföl (Zwischenfraktion)
Rohphenol 38° mit E.P. der Laufproben von 38-38° (Karbolsäure mit E.P. v. 38°)
Reinphenol 40,2° mit E.P. der Laufproben von 40,0-40,6° (Karbolsäure mit Ef. von 40,2°)
Nachphenol (Zwischenfraktion)
Orthofraktion (mit ca. 40-50% o-Kresol und 25% Karbolsäure)

- 6 -

Vorlaufgasöl und Vorsalzöl (Zwischenfraktion)
Rohphenol 38° mit E.P. der Laufproben von 38-38° (Karbolsäure mit E.P. v. 36°)
Reinphenol 40,2° mit E.P. der Laufproben von 40,6-40,0° (Karbolsäure mit E.P. von 40,2°)
Nachphenol (Zwischenfraktion)
Orthofraktion (mit ca. 40-50% o-Kresol und 25% Karbolsäure)

Kresol DAB 4 (Typ des Deutschen Arzneibuches)
Xylenolfraktion (Gemisch der Xylenolhomologen)
Rückstand in der Blase (nach Kresolwagen gepumpt)

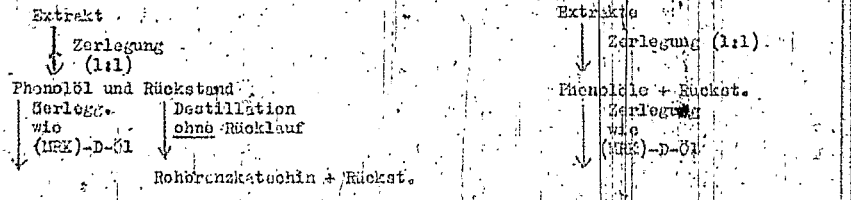
Die Zwischenfraktionen werden in Behältern gesammelt und für sich wieder eingesetzt und zerlegt.

Auch das Rohphenol 38° kann wieder für sich eingesetzt und auf Reinphenol 40,2° destilliert werden.

Das Kresol DAB 4 soll mindestens 36% m-Kresol enthalten. Durch nochmaligen Einsatz und Destillation kann es zu Kresol DAB 6 destilliert werden, das mindestens 50% m-Kresol enthält.
Die Xylenolfraktion wurde für die Herstellung von Phenolharzen, dem leichtsieder Xylenylcarbonat und als Flotationsmittel eingesetzt.
Die Zerlegung einer (MRK)-D-Öl Charge von 54,7 t Einsatz dauert etwa 40 Stunden. Der Druckverlust in der Kolonne beträgt bis zu 240 mm Hg. Die Rücklaufverhältnisse bei den einzelnen Fraktionen liegen zwischen 1:2 bis 1:9. Die Zerlegungsleistung einer Zerlegungskolonne beträgt etwa 500 moto Phenolöl.

b) Zerlegung der Phenosolvanextrakte.

Die Phenosolvanextrakte der Hydrierwerke Brüx, Pölitz und Blechhammer enthielten verhältnismäßig wenig Karbolsäure, Kresole und Xylenole, wie im allgemeinen Teil angegeben worden ist. Diese Extrakte können wegen ihres großen Anteils an höhersiedenden Verbindungen nicht direkt zerlegt werden. Die Sumpftemperatur würde zu hoch steigen und die Destillation nicht zu Ende geführt werden können. Deshalb wird bei diesen Extrakten zunächst das Phenolöl, das Gemisch der Karbolsäure, Kresole und Xylenole, in einer besonderen Destillation von den Höhersiedenden abgetrennt. Bei dieser Vordestillation wird nur mit einem Rücklaufverhältnis von 1:1 gearbeitet. Bei den Phenosolvanextrakten von Pölitz und Blechhammer beschränkte man sich nur auf die Abtrennung der Phenole einschl. Xylenole. Bei dem Brüxer Phenosolvanextrakt, der sehr reich an Brenzkatechinen ist, wurde nach Abtrennen des Phenolöls ohne Rücklauf weiterdestilliert und die sog. Rohbrenzkatechin-Fraktion abgenommen. Es ergibt sich also folgendes Verarbeitungsschema der drei Phenosolvanextrakte:



c) Schwefelsäure-Behandlung der Rohsäuren.

Diese Behandlung der Rohsäuren zur Verminderung des Gehaltes an Natriumsalzen wird in einer der Destillationsblasen ausgeführt. Diese Maßnahme ist als Notmaßnahme zu bewerten, da dabei die Glockenkolonne nicht ausgenutzt wird. Die Behandlung geht folgendermaßen vor sich:

In eine Destillationsblase werden 40 t Rohsäure eingefüllt, in der Blase nach Verdünnen mit 4 m³ Wasser umgewälzt und portionsweise mit einer 75 bezw. 96%igen Schwefelsäure bis zum Umschlagpunkt von Kongopapier versetzt. Nach Abstellen der Umwälzpumpe tritt eine Schichtung in die Sulfat-Unterlauge und das Phenolöl ein.

wird in einer der Destillationsblasen ausgeführt. Diese Maßnahme ist als Notmaßnahme zu bewerten, da dabei die Glockenkolonne nicht ausgenutzt wird. Die Behandlung geht folgendermaßen vor sich:

In eine Destillationsblase werden 40 t Rohsäure eingefüllt, in der Blase nach Verdünnen mit 4 m³ Wasser umgewälzt und portionsweise mit einer 75 bezw. 96%igen Schwefelsäure bis zum Umschlagpunkt von Kongopapier versetzt. Nach Abstellen der Umwälzpumpe tritt eine Schichtung in die Sulfat-Unterlauge und das Phenolöl ein.

Die Unterlauge, welche fast die gesamten Natriumsalze der Rohsäure aufgenommen hat, wird abgelassen. Das Phenolöl in der Blase wird dann mit einer geringen Menge Natronlauge, die titrimetrisch auf Lackmuspapier festgestellt wird, versetzt, um die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Fettsäuren wieder als Natriumsalze zu binden. Die freien Fettsäuren würden starke Korrosionen bei der Destillation hervorrufen.

Bei 40 t Rohsäure-Einsatz aus der Koppers-Entphenolungsanlage der ASW. (entsprechend geht auch die Aufarbeitung der Brabag-Rohsäuren) fallen bei dieser Schwefelsäure-Behandlung etwa ca. 10 m³ Sulfatlauge und 33 m³ K-Phenolöl.

Die Schwefelsäure-Behandlung einer Charge von 40 t dauert etwa 12 Stunden. In einer Destillationsblase können etwa 2000 Moto Rohsäure mit Schwefelsäure behandelt werden.

d) Destillation des (NK)-Phenolöls zu (RK)-D-Phenolöl

Das bei der Behandlung der Rohsäuren anfallende (RK)-Phenolöl wird z.Zt. in einer Kolonne vordestilliert. Früher wurde diese Operation in der Anlage der Kyrierung bezw. in der Phenolraffination-Süd ausgeführt, wie dort bereits angegeben wurde. Die Ausführung dieser Destillation in der Phenolzerlegung Süd ist auch als Notmaßnahme zu betrachten, da dabei die Glockenbodenkolonne nur zu einem geringen Teil ausgenutzt wird.

Eingefüllt werden in die Destillationsblase 54,7 t (RK)-Phenolöl. Beim Vorlauf wird mit 1 m³/Std. Rücklauf gefahren, um möglichst das Wasser ohne Öl abzuscheiden. Nach Beendigung des Vorlaufes wird der Rücklauf ganz abgestellt und das (RK)-D-Phenolöl abdestilliert. Wenn eine Sumpfprobe bei 50° dickflüssig ist, wird die Destillation beendet. Bei 50 t (RK)-Phenolöl-Einsatz werden 35-40 t (RK)-D-Öl, 8-10 m³ Vorlaufwasser und 4-10 t Rückstand erhalten. Chargendauer etwa 12 Std. In einer Destillationsblase können 2000 t (RK)-Phenolöl destilliert werden.

4.) Betriebsweise der Brenzkatechin-Anlage, Bau We 994.

Diese Anlage wurde als Versuchsanlage gebaut und ist dann später als Betriebsanlage geführt worden. Die Anlage ist aus vorhandenen Apparaturen und Behältern aufgebaut worden, die in anderen Betrieben frei wurden.

In dieser Anlage wurde vor dem Mai 1945 ein 95%iges Brenzkatechin, das sog. Brenzkatechin techn., aus einer Rohbrenzkatechin-Fraktion, dem sog. Rohbrenzkatechin I hergestellt. Dieses Rohbrenzkatechin wurde bei der Destillation des Brüxer Phenosolvanextraktes in der Phenolzerlegung-Süd gewonnen.

Das Rohbrenzkatechin I enthält ca. 50% Brenzkatechin und ca. 30% Brenzkatechin-Homologe. Das Brenzkatechin technisch besteht aus 95% Brenzkatechin und 5% Brenzkatechin-Homologen.
Die Herstellung des Brenzkatechin technisch geschah im Prinzip folgendermaßen:
Das Rohbrenzkatechin I, das einen Erstarrungspunkt von 50-55° hat, wurde flüssig, also ca. 60-70° warm, unter Umrühren in Trichloräthylen (im folgenden kurz Tri genannt) gegeben. Das dabei ausgefällte kristalline Brenzkatechin wurde abzentrifugiert, mit Tri gewaschen und dann mit warmem Stickstoff von dem Tri befreit. Das Tri-freie Brenzkatechin technisch stellt ein trockenes Pulver mit den Erstarrungspunkt von etwa 102° dar und wurde in Papiersäcken aufbewahrt und zum Versand gebracht. Von der nach dem Abtrennen des Brenzkatechins zurückbleibenden Mutterlauge wurde das Tri abdestilliert. Sie enthält dann noch etwa 20% Brenzkatechin und 50% Brenzkatechin-Homologe und wurde zwecks Vernichtung auf Halde verbrannt.

Die Herstellung des Brenzkatechin technisch geschah im Prinzip folgendermaßen:

Das Rohbrenzkatechin I, das einen Erstarrungspunkt von 50-55° hat, wurde flüssig, also ca. 60-70° warm, unter Umrühren in Trichloräthylen (im folgenden kurz Tri genannt) gegeben. Das dabei ausgefällte kristalline Brenzkatechin wurde abzentrifugiert, mit Tri gewaschen und dann mit warmem Stickstoff von dem Tri befreit. Das Tri-freie Brenzkatechin technisch erhält ein trockenes Pulver mit dem Erstarrungspunkt von etwa 102° dar und wurde in Papiersäcken aufbewahrt und zum Versand gebracht. Von der nach dem Abtrennen des Brenzkatechins zurückbleibenden Mutterlauge wurde das Tri abdestilliert. Sie enthält dann noch etwa 20% Brenzkatechin und 50% Brenzkatechin-Homologe und wurde zwecks Vernichtung auf der Halde verbrannt.

- 8 -

- 8 -

Gemäß dem beiliegenden Schema M 10480-4 geht die Herstellung des Brenzkatechin techn. im einzelnen folgendermaßen vor sich:

Aus dem Rohbrenzkatechin-Vorratsbehälter Pos. 6) in den das Rohbrenzkatechin durch indirekte Beheizung flüssig gehalten wird, wird 1 m³ Rohbrenzkatechin über die Pumpe Pos.7 langsam in den Rührbehälter Pos. 1 gedrückt. In diesem Rührbehälter ist vorher 1 m³ Tri vorgelegt worden und wird durch Wasserkühlung zwischen 20 und 30° Temperatur gehalten. Der dünne, brenzkatechinhaltige Brei wird dann in der Zentrifuge Pos. 2 abgeschleudert und mit Tri nachgewaschen. Das Brenzkatechin wird dann aus der Zentrifugentrommel herausgenommen und in der Drehtrommel Pos. 3 mit 60-70° warmem Stickstoff getrocknet, der in den Dampfaufheizer Pos. 5 aufgewärmt wird. Der tri-haltige Stickstoff geht über den Staubabscheider Pos. 4 ins Freie. Dieses Tri wurde bisher verloren gegeben. Das getrocknete Brenzkatechin wird in Papiersäcken aufgefangen.

Die bei der Zentrifugierung anfallende Mutterlauge fließt in die Vorlage Pos.8 und wird von dort in den Vorratsbehälter Pos. 16 gepumpt. Von diesem Behälter werden 2 m³ Mutterlauge in einen Rührbehälter Pos. 10 gedrückt, der als Destillationsblase dient. Die Tri-Dämpfe werden im Schlangenkühler Pos. 11 niedergeschlagen, gelangen in die Vorlage Pos. 12 und werden mit Pumpe Pos. 14 in den Sammelbehälter Pos. 15 gepumpt. Aus diesem Behälter wird das für die Ausfüllung des Brenzkatechins notwendige Tri in Rührbehälter Pos. 1 über Pumpe Pos.17 vorgelegt.

Bei dem Tri-Abdestillieren aus dem Rührbehälter Pos. 10 wird der Behälterinhalt gegen Ende der Destillation unter Vakuum bis zu 200 mm Hg absol. gesetzt, um die letzten Reste Tri zu entfernen. Als Vakuumerzeuger dient ein fünfstufiges Vakuum-Dampfstrahl-Aggregat.

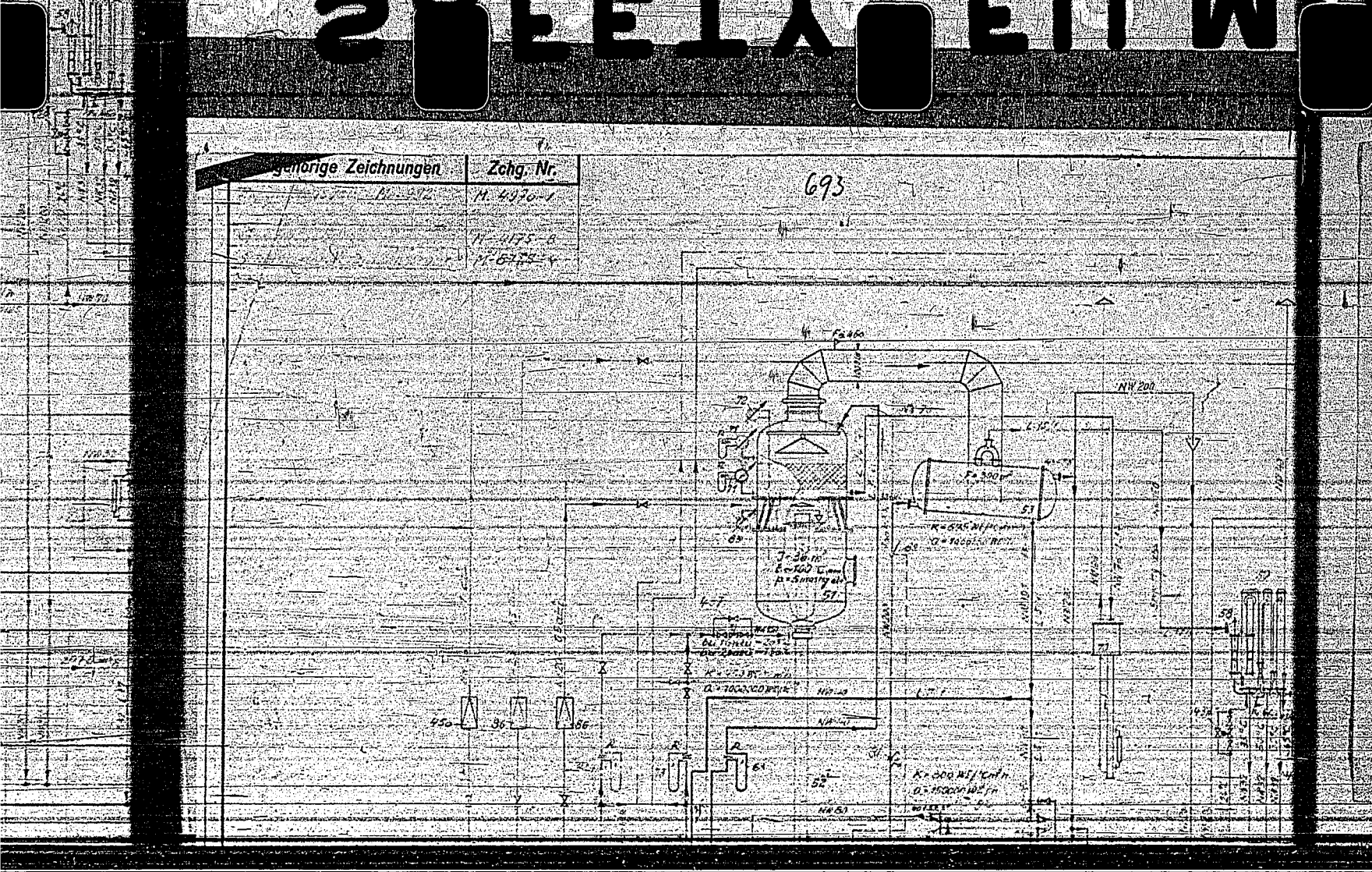
Bei einem Einsatz von 1 m³ Rohbrenzkatechin wurde etwa 450 kg Brenzkatechin techn. und ca. 550 kg tri-freie Mutterlauge erhalten. Die Aufarbeitung eines Einsatzes dauerte etwa 12 Std. Insgesamt konnten in der Anlage etwa 20 Moto Brenzkatechin technisch hergestellt werden.

Anlage

Schemazeichnungen: M 10231d-2; M 09241-1; M 10480-4.

gehörige Zeichnungen	Zchg. Nr.
M-4172	M 4970-1
	M-4175-A
	M-6[illegible]-1

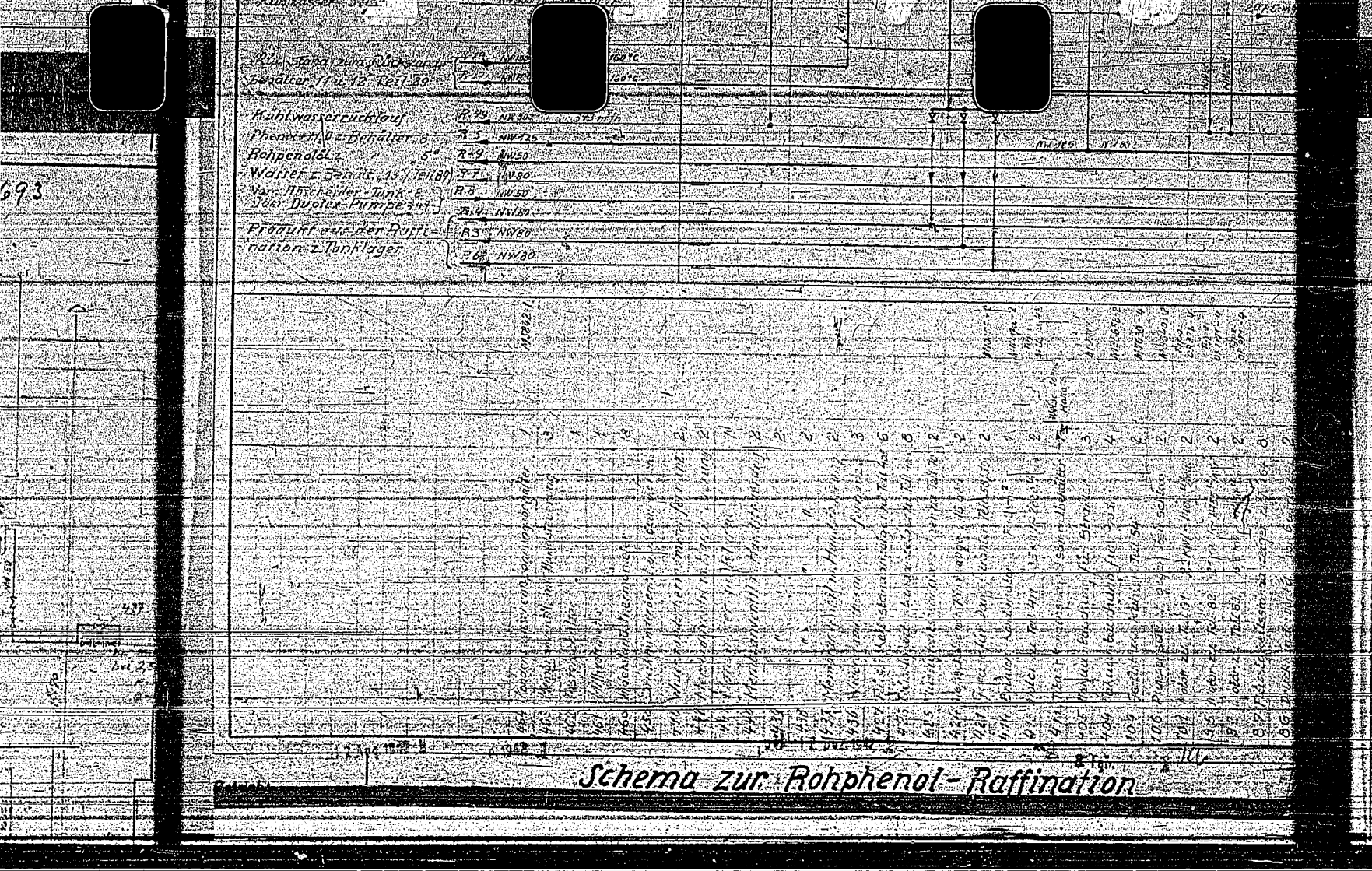
693

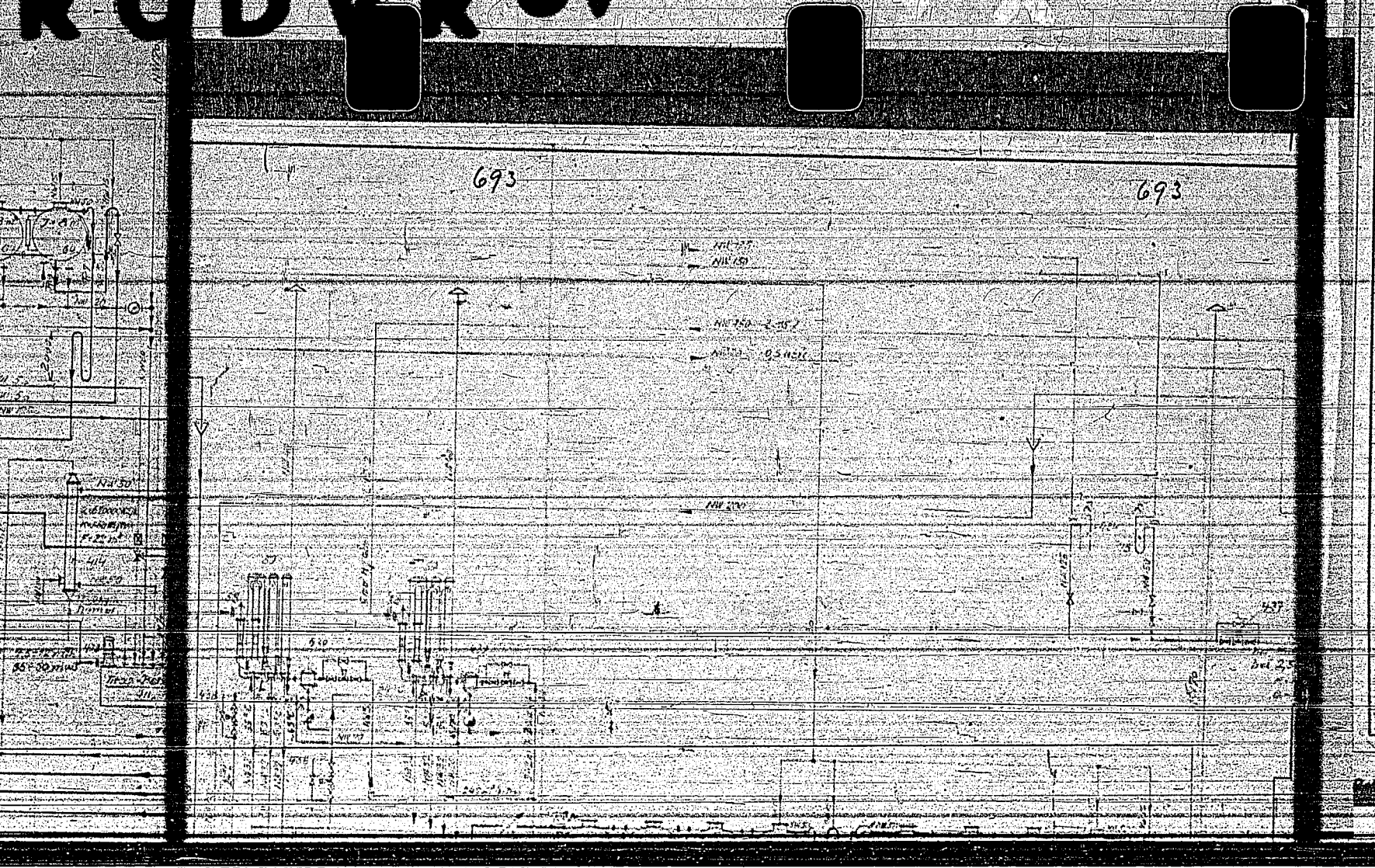


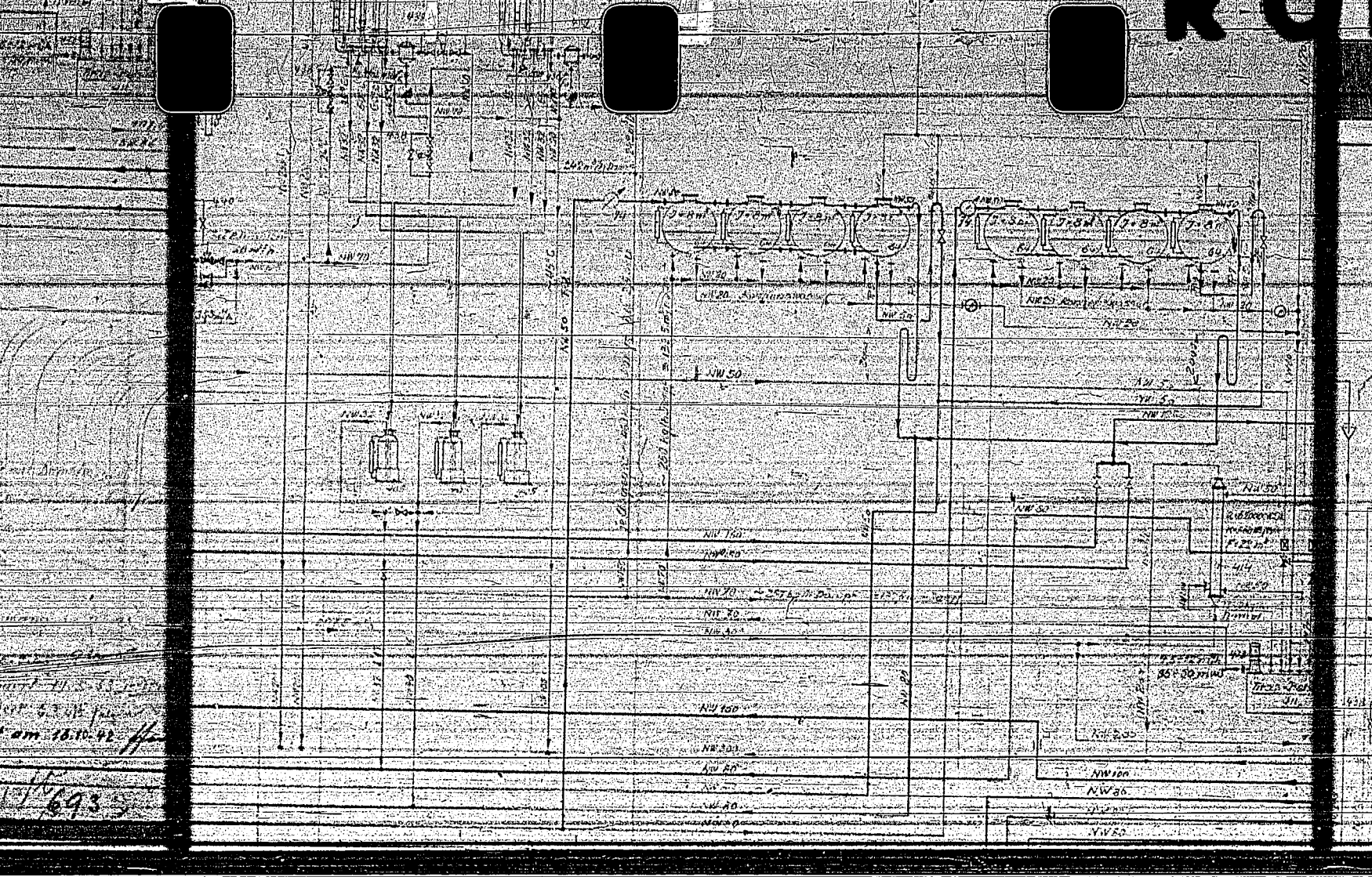
[redacted]

[redacted]

[redacted]


Kühlwasserrücklauf
Phenolat-Behälter 6
Rohphenolöl z. " 5"
Wasser z. Behälter 15 (Teil 89)
Vom Anscheider-Tank z. Übr. Duplex-Pumpen
Produkt aus der Raffination z. Tanklager
R 49 NW 80
R 5 NW 125
R 9 NW 50
R 7 NW 50
R 8 NW 50
R 3 NW 80
R 6 NW 80
160 °C
160 °C
Schema zur Rohphenol-Raffination


693
693



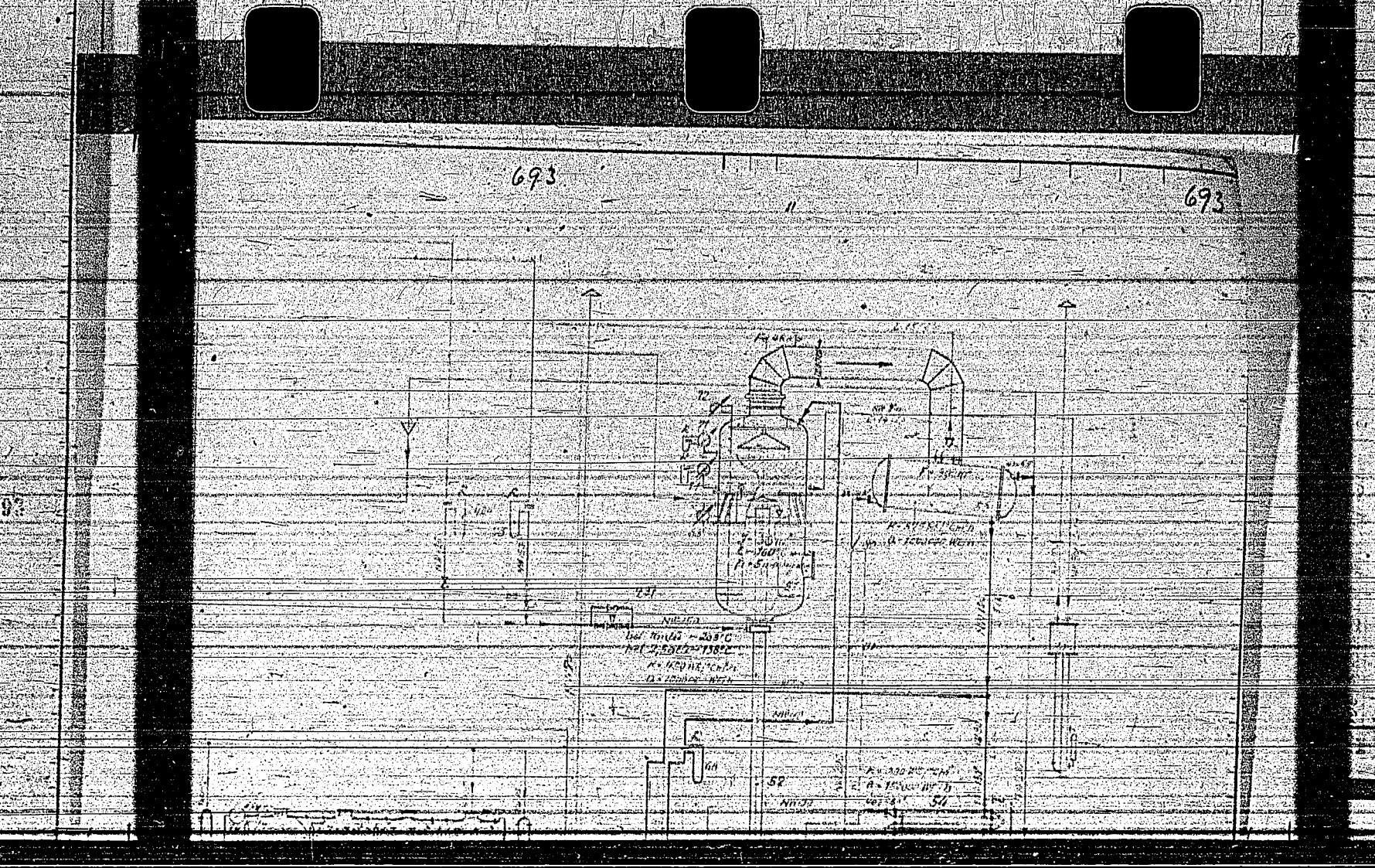
[redacted]

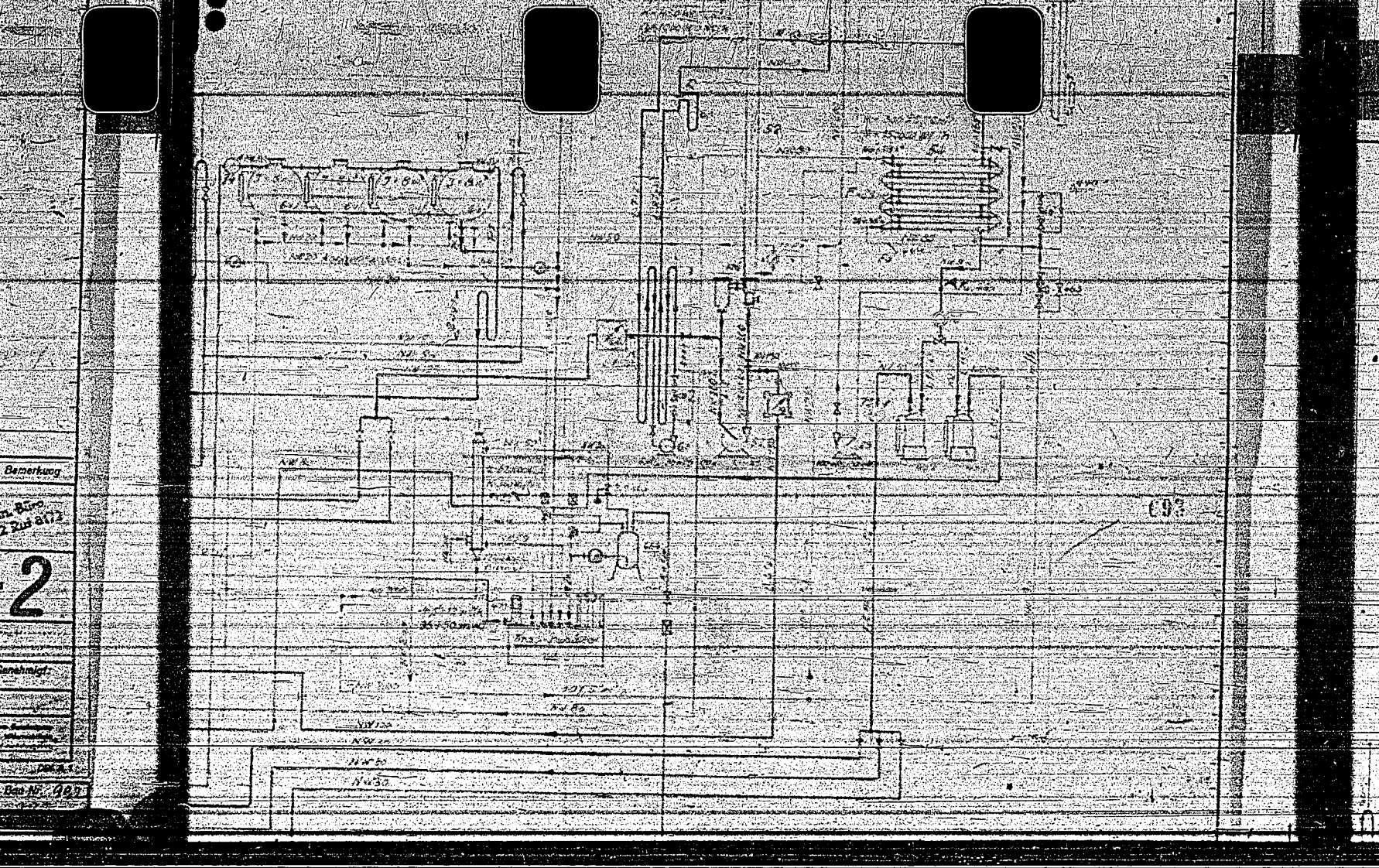
[redacted]

[redacted]

693

693




Bemerkung
2
Genehmigt:
Bau-Nr. 887

[redacted]

694

Stud. Me.

r – Mai 19

NW 150
NW 80
NW 50
NW 50

Teil	Stck.	Benennung	Abmessungen	Werkstoff	Fabr.- od. Lager-Nr.	Gewicht	Bemerkung

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.
Technisches Büro
Maschinentechnische Abteilung
Me 972 Blatt 2073

M 10231 d — 2

Maßstab:	Betriebsdruck: at				
	Probedruck: at				
Datum: 8. Juli 1942	Konstr.:	Kontr.:		Normgeprüft:	Genehmigt:
Ersatz für:			Ersetzt durch:		

Das Urheberrecht an dieser Zeichnung verbleibt uns. Sie ist nur Empfänger und darf ohne unsere ausdrückliche Zustimmung weder selbst noch durch Dritte benutzt, kopiert oder vervielfältigt, noch einer dritten Person, insbesondere Wettbewerbern, zugänglich gemacht werden. Jede gegen diese Bestimmung durch den Empfänger oder durch mit ihm wirtschaftlich Verbundene verstoßende Handlung verpflichtet zum Schadenersatz.

DIN A 5

Fachgruppe: Bau-Nr. 9021

c geändert 19.5.43
b geändert 6.2.43
a geändert am 16.10.42

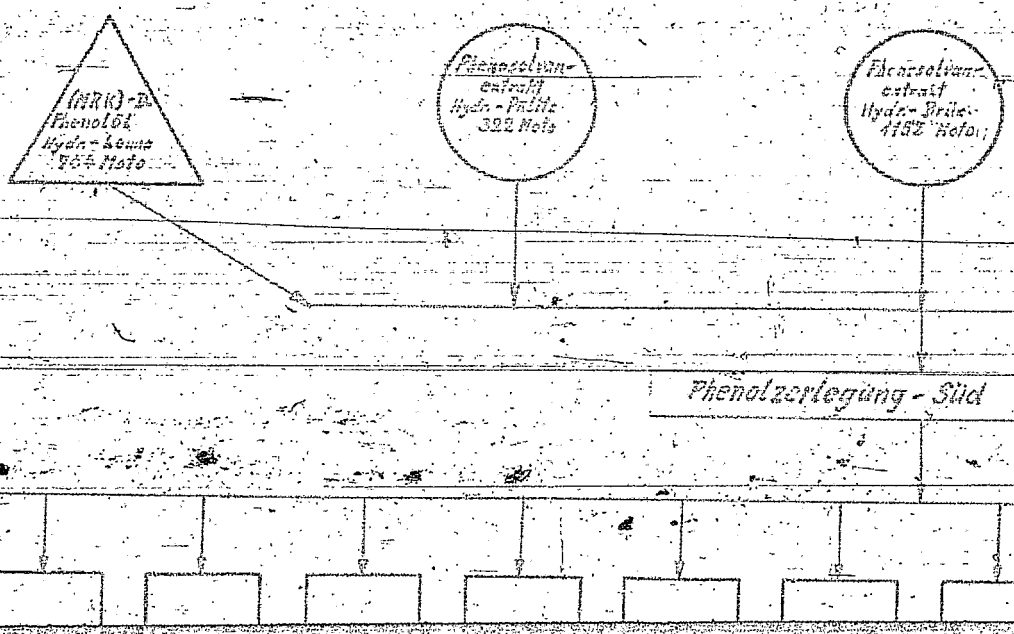
693

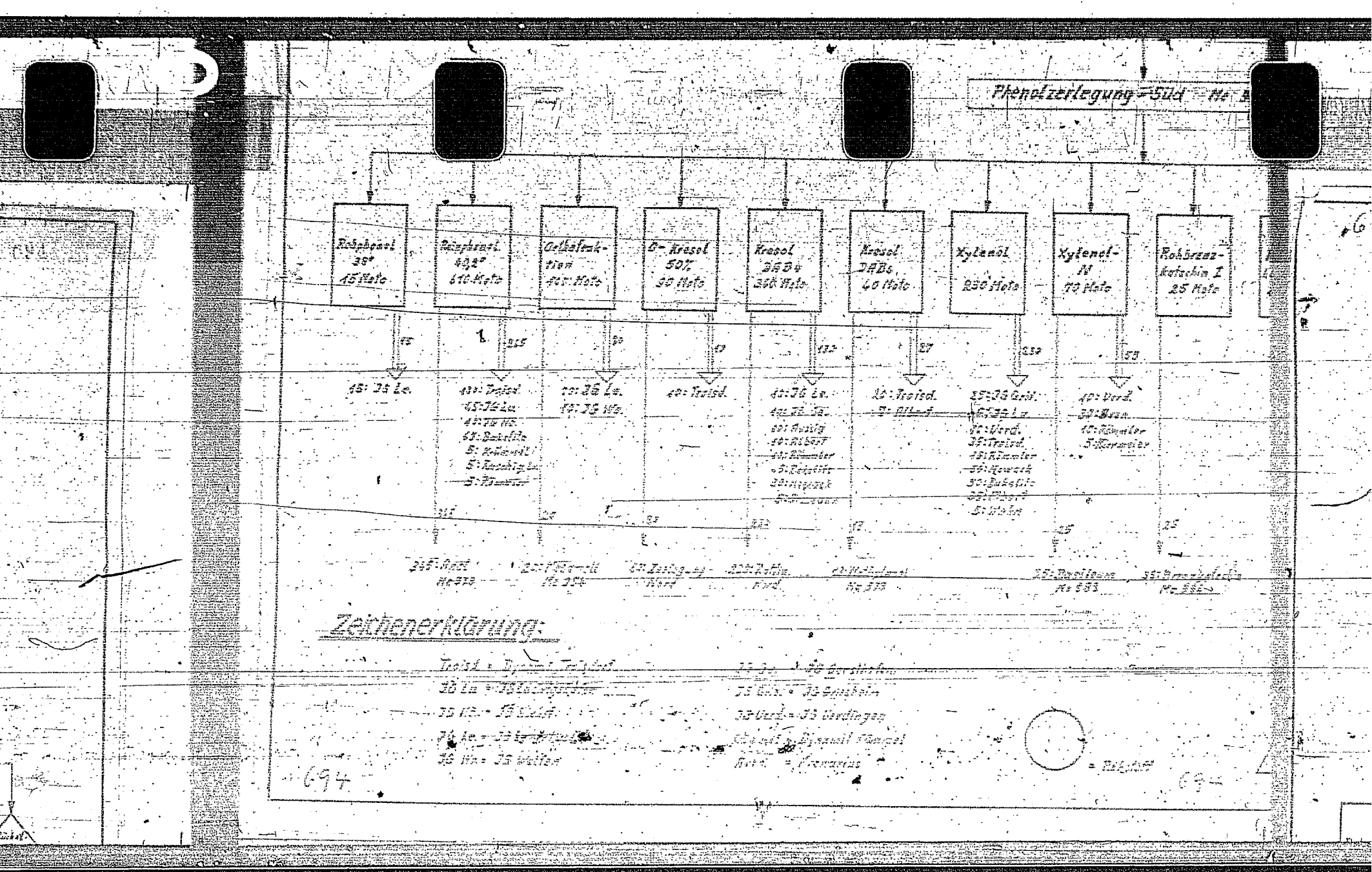
694

694

Phenolzerlegung - Süd Me 3

Produktionsschema: Januar - Mai 19

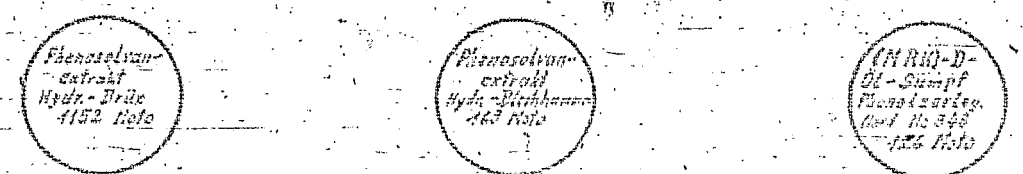



Phenolzerlegung – Süd
Rohphenol 35% 45 Mole
Rohphenol 40% 610 Mole
Gelbfabrikation 40 Mole
o-Kresol 50% 30 Mole
Kresol 36/38 368 Mole
Kresol 34/36 40 Mole
Xylenol 830 Mole
Xylenol-M 70 Mole
Rohkresolfraktion I 25 Mole
Zeichenerklärung:

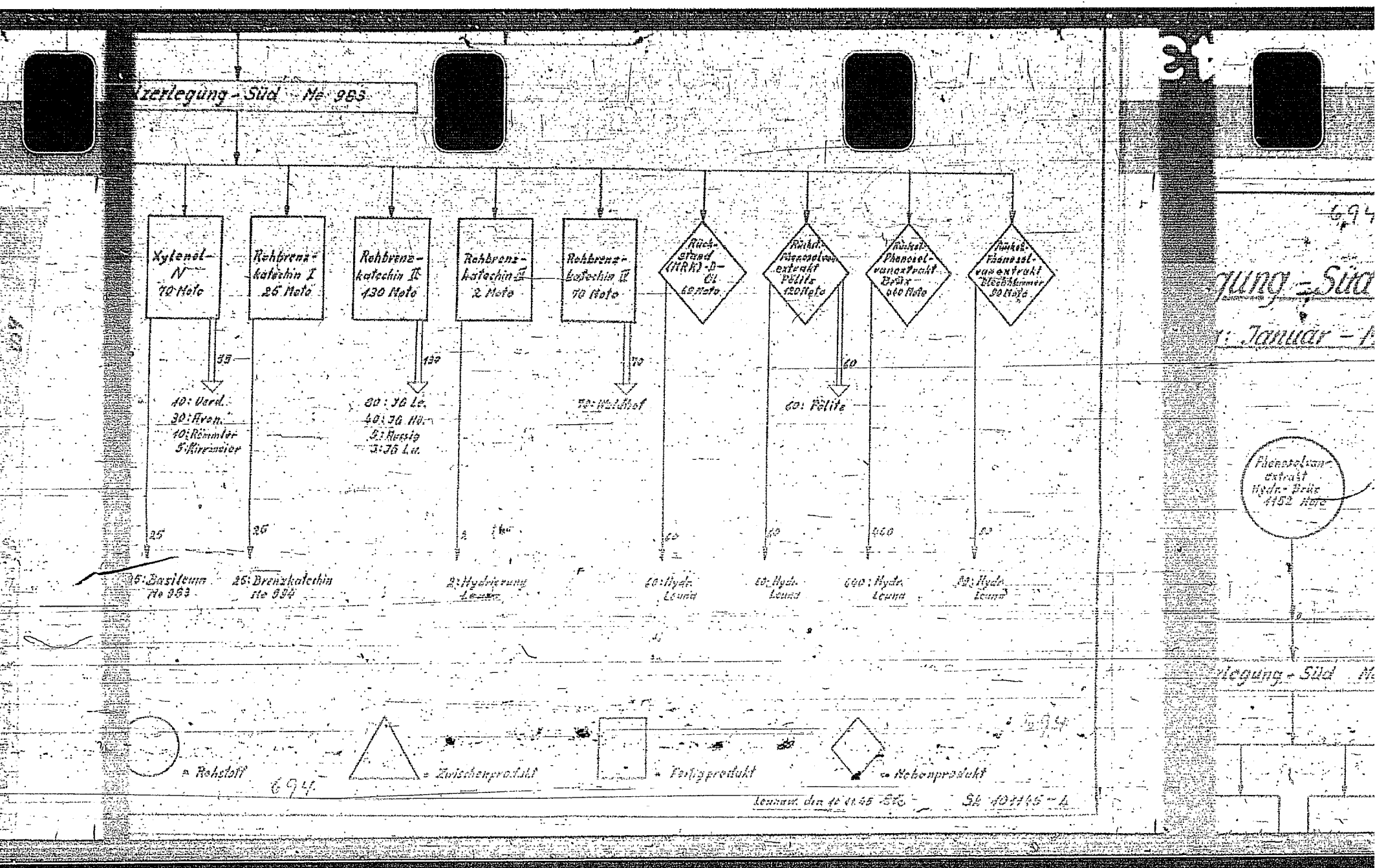
694

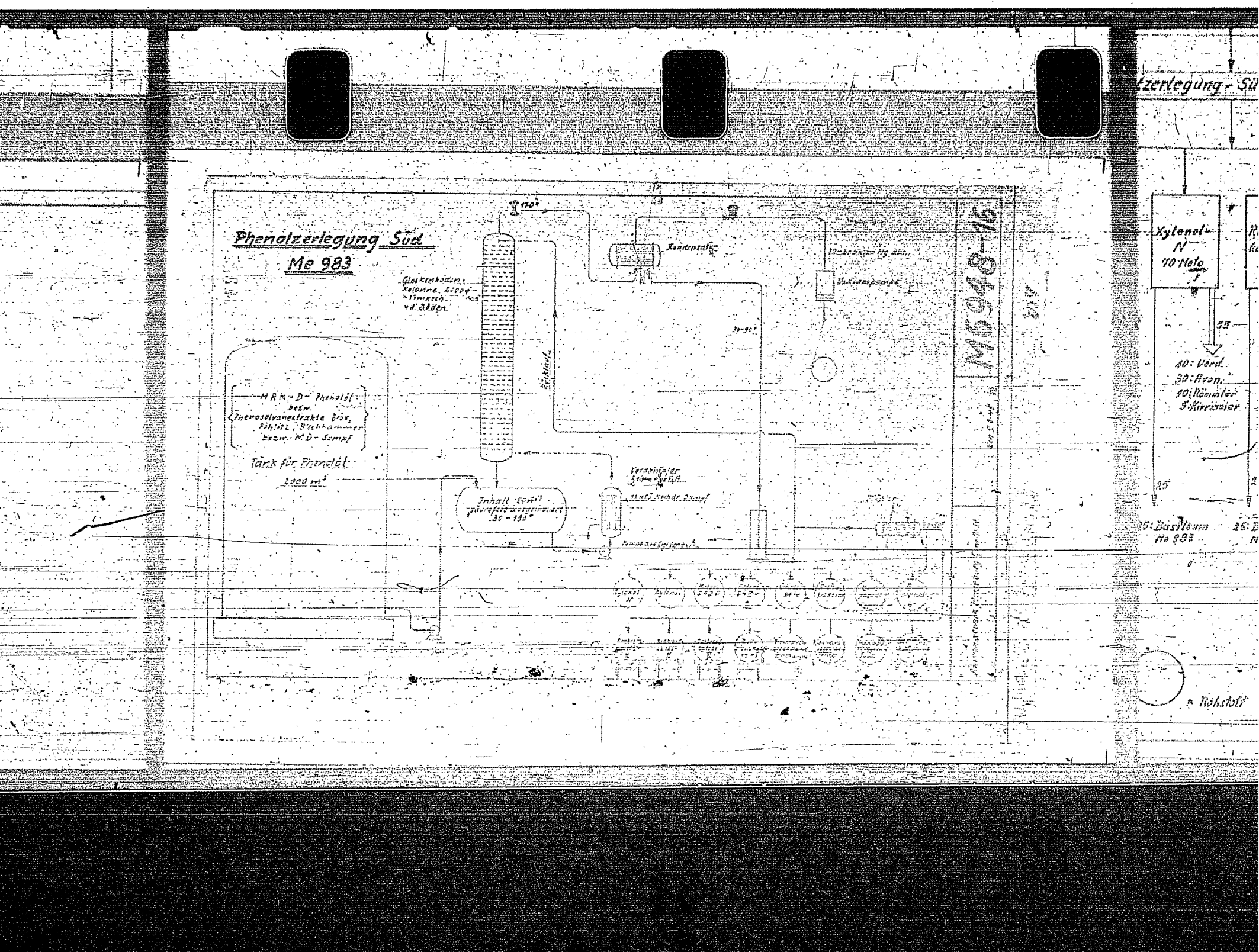
Junq - Süd Me 983

t: Januar - Mai 1944



legung - Süd Me 983

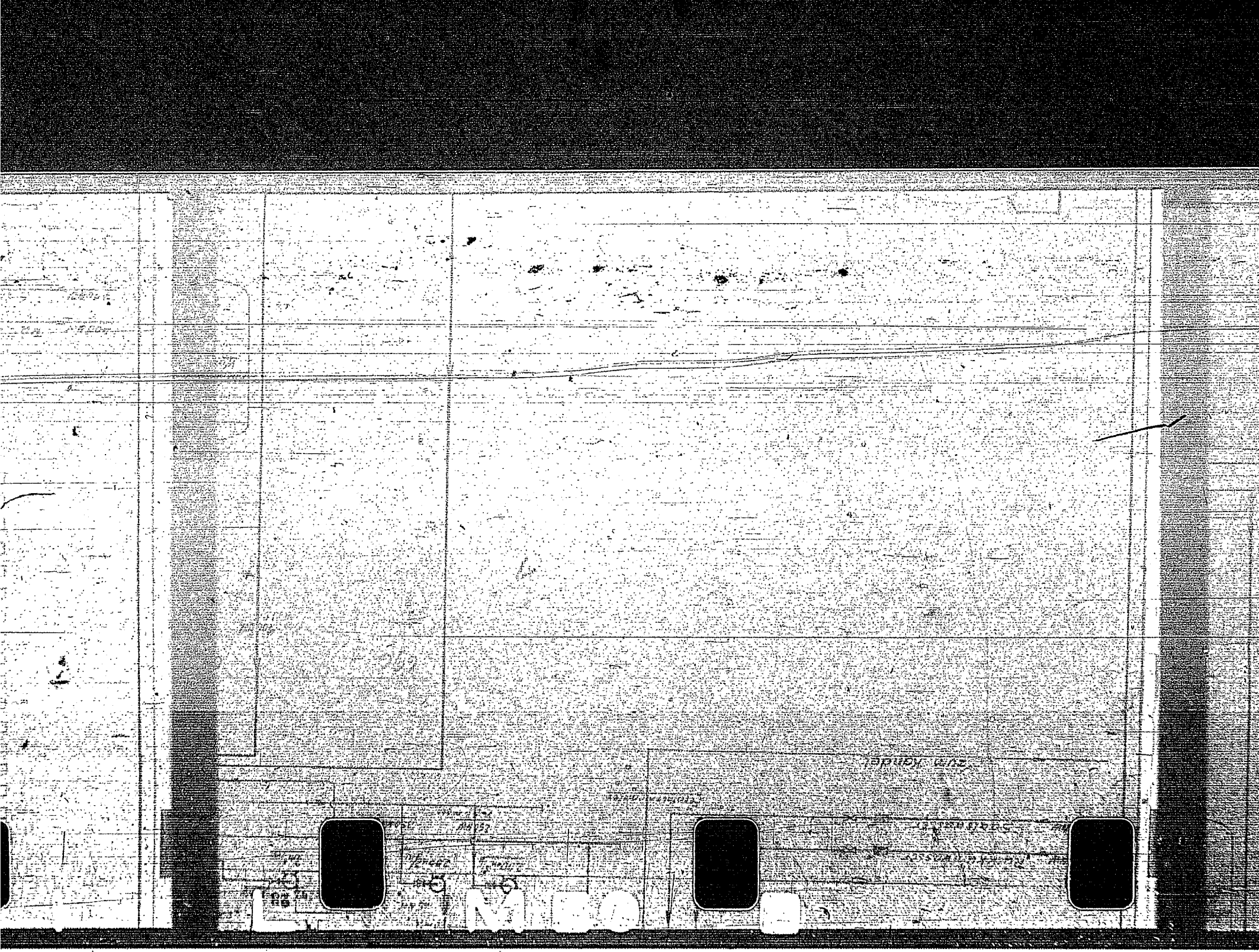

Xylenol-N 70 Mato
Rohbrenz-katechin I 26 Mato
Rohbrenz-katechin II 130 Mato
Rohbrenz-katechin 2 Mato
Rohbrenz-katechin III 70 Mato
Rück-stand (HRR)-D-Cl 60 Mato
Rückst. Phenolextrakt Pelite 120 Mato
Rückst. Phenolextrakt Brüx 960 Mato
Rückst. Phenolextrakt Blechhammer 90 Mato
Phenolextrakt Hydr.-Brüx 1152 Mato
35
130
70
60
25
26
2
60
60
960
90
40: Verd.
30: Hven.
10: Römnitz
5: Rivensdorf
80: 70 Le.
40: 30 Ho.
5: Russia
5: 35 Lu.
70: Destillat
60: Pelite
25: Basiteum Ne 993
26: Brenzkatechin ne 994
2: Hydrierung Leuna
60: Hydr. Leuna
60: Hydr. Leuna
960: Hydr. Leuna
90: Hydr. Leuna
= Rohstoff
= Zwischenprodukt
= Fertigprodukt
= Nebenprodukt
694
694
Leuna, den 16.11.45 Sch
SA 401145-4

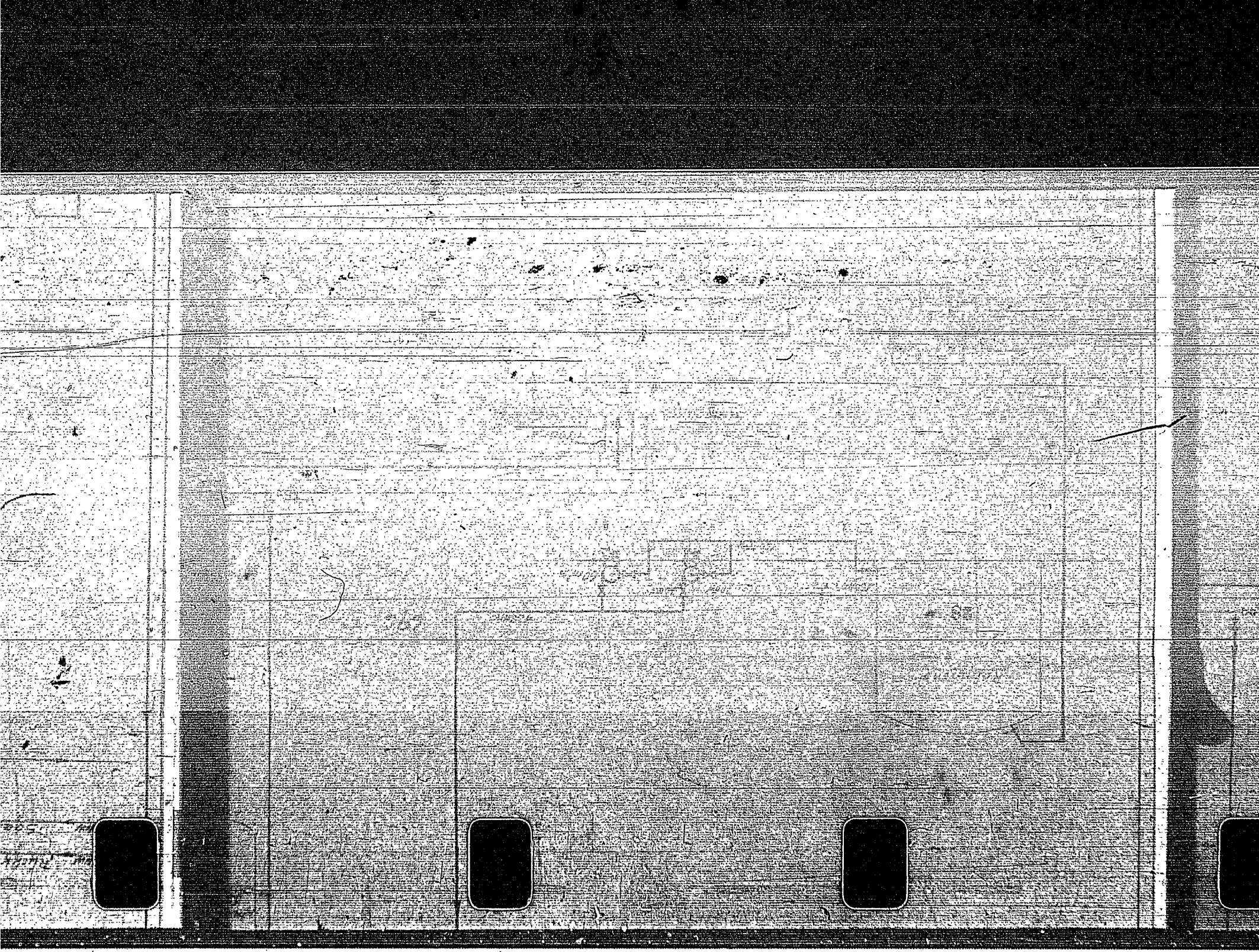

Phenolzerlegung Süd
Me 983
Tank für Phenolöl
3000 m³
Xylenol-N
70 Mole
40: Verd.
30: Aven.
10: Rückstand
5: Kurzsieder
Me 983-8/45

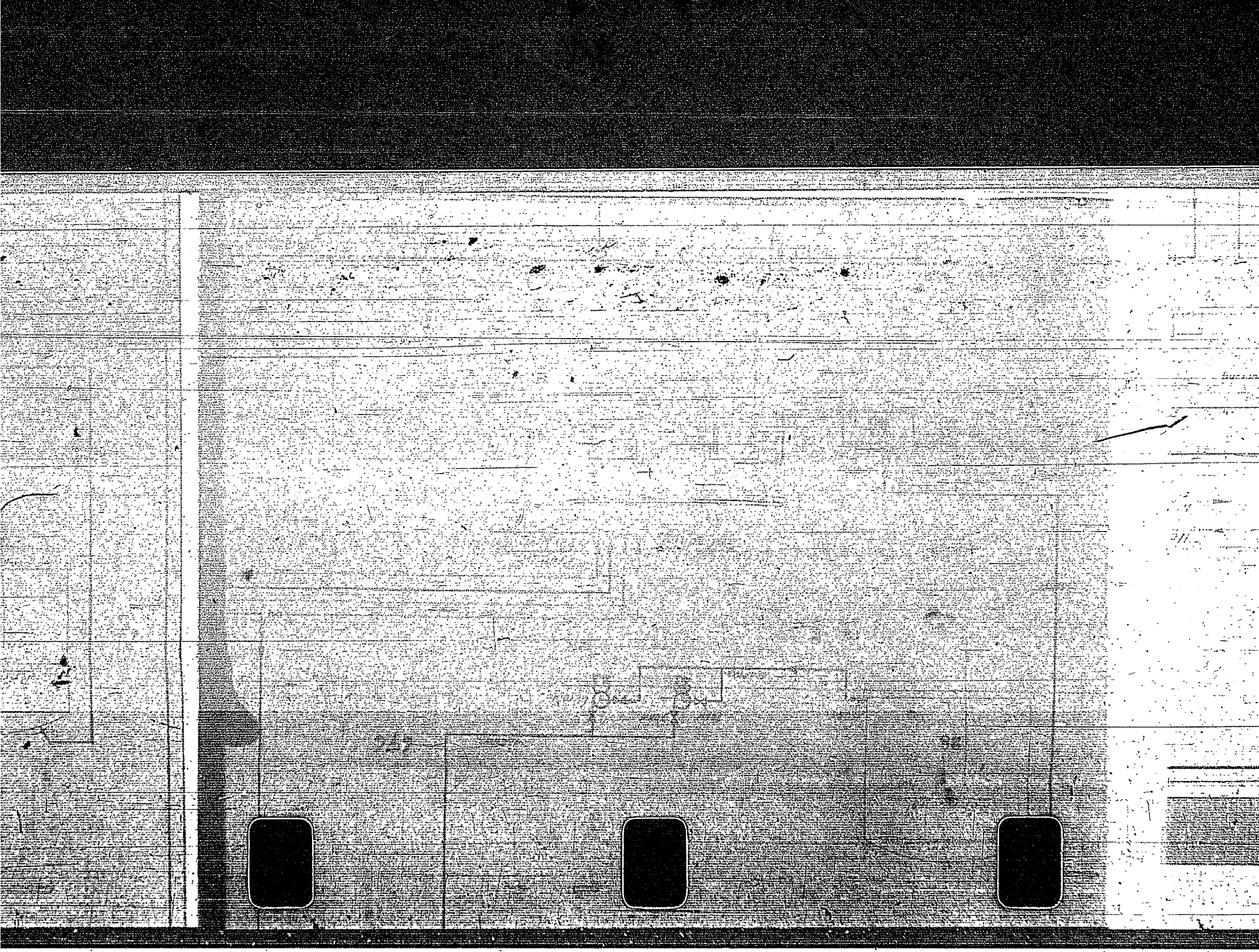
Zugehörige Zeichnungen	Zchg. Nr.
Schemata (Fließbild)	11 Bild 1 u. 2

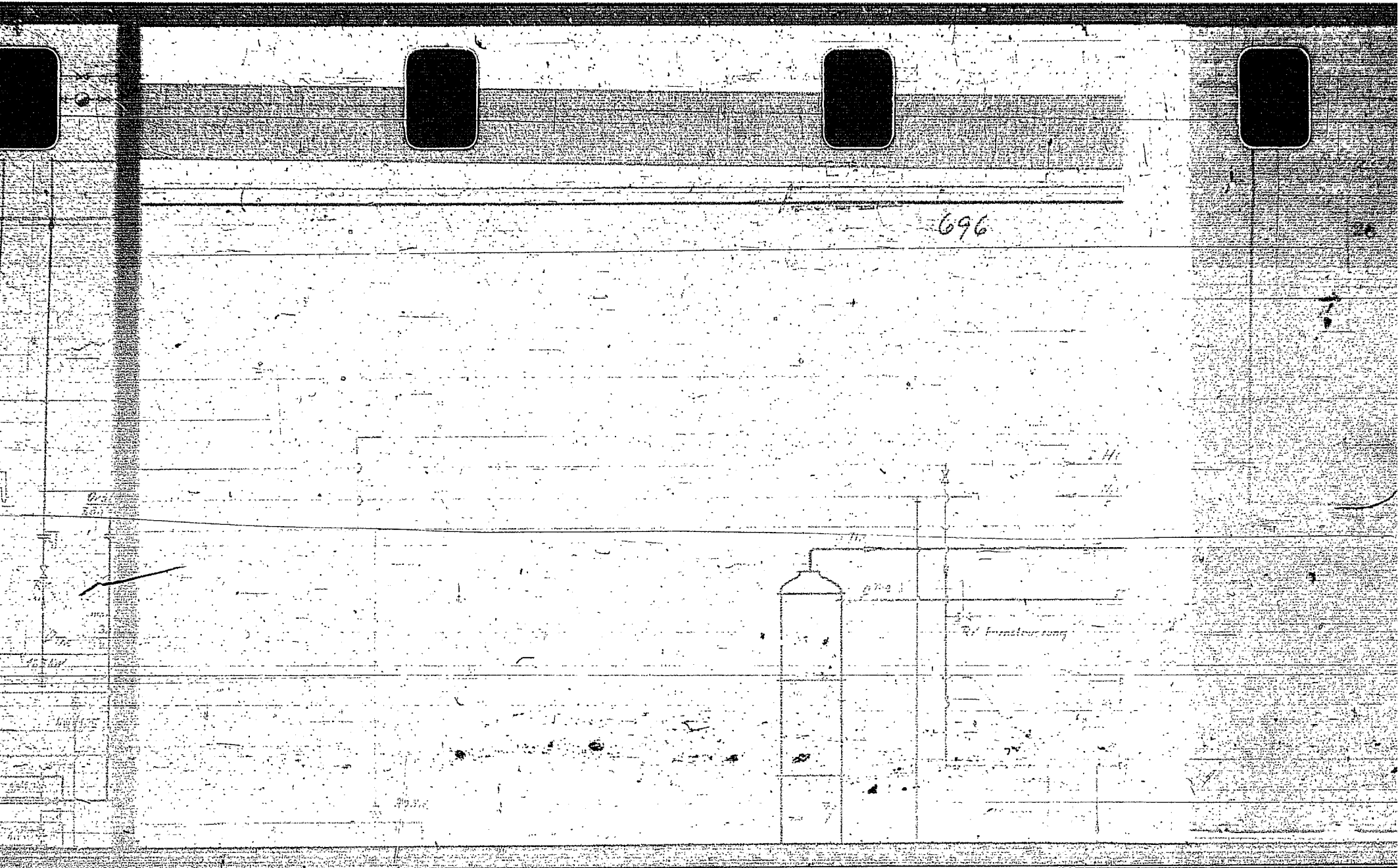
696

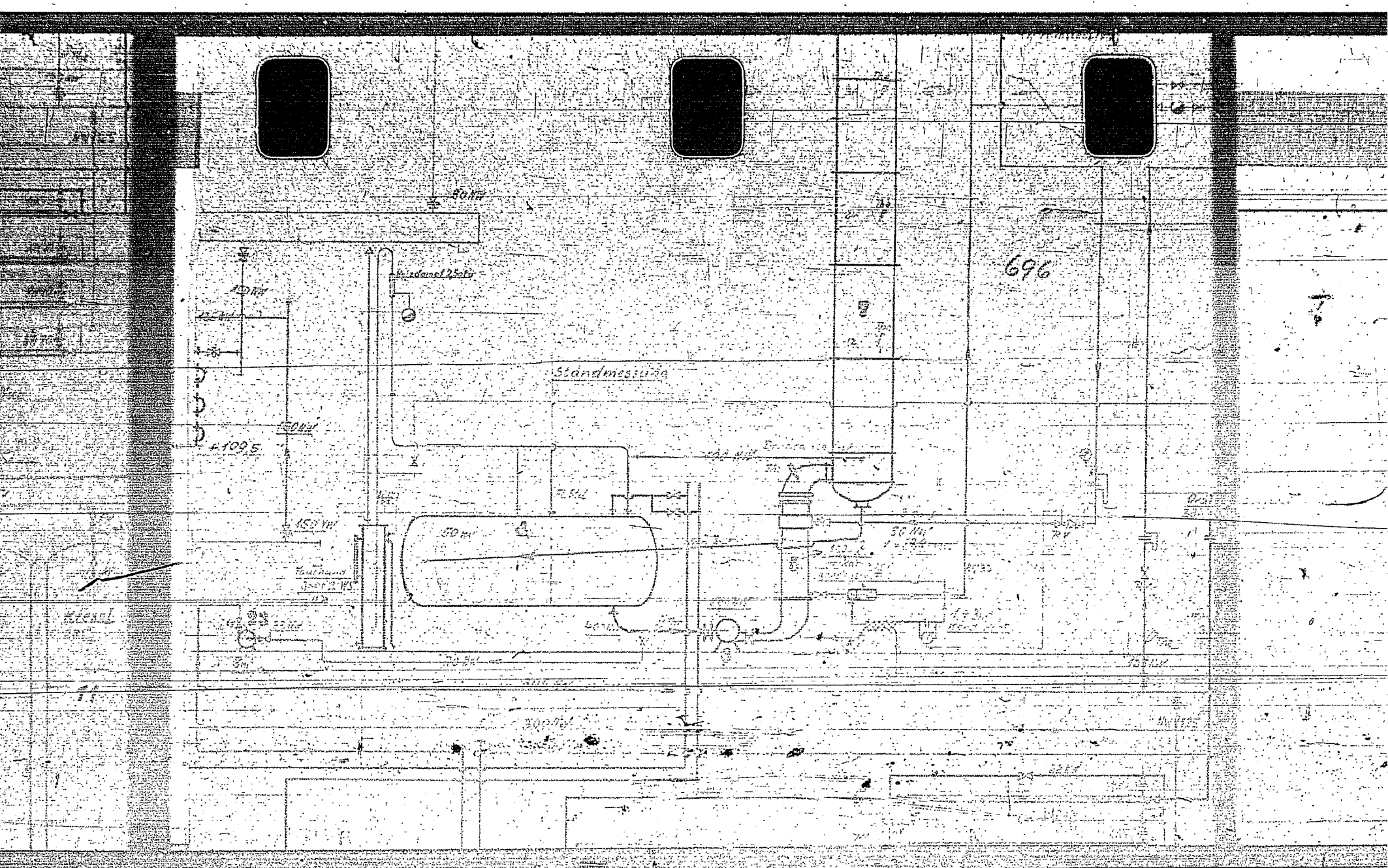
Zugehörige Zeichnungen

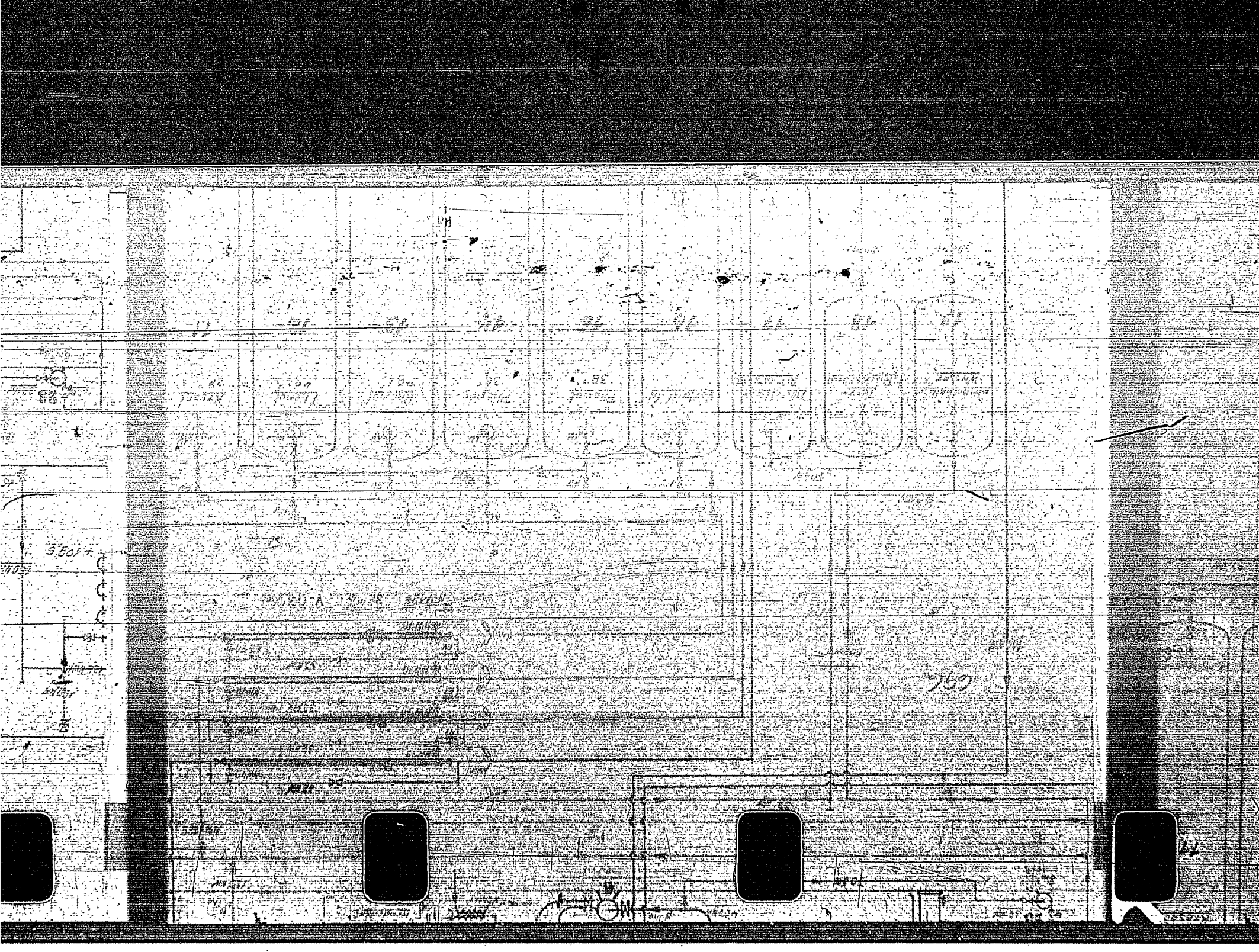


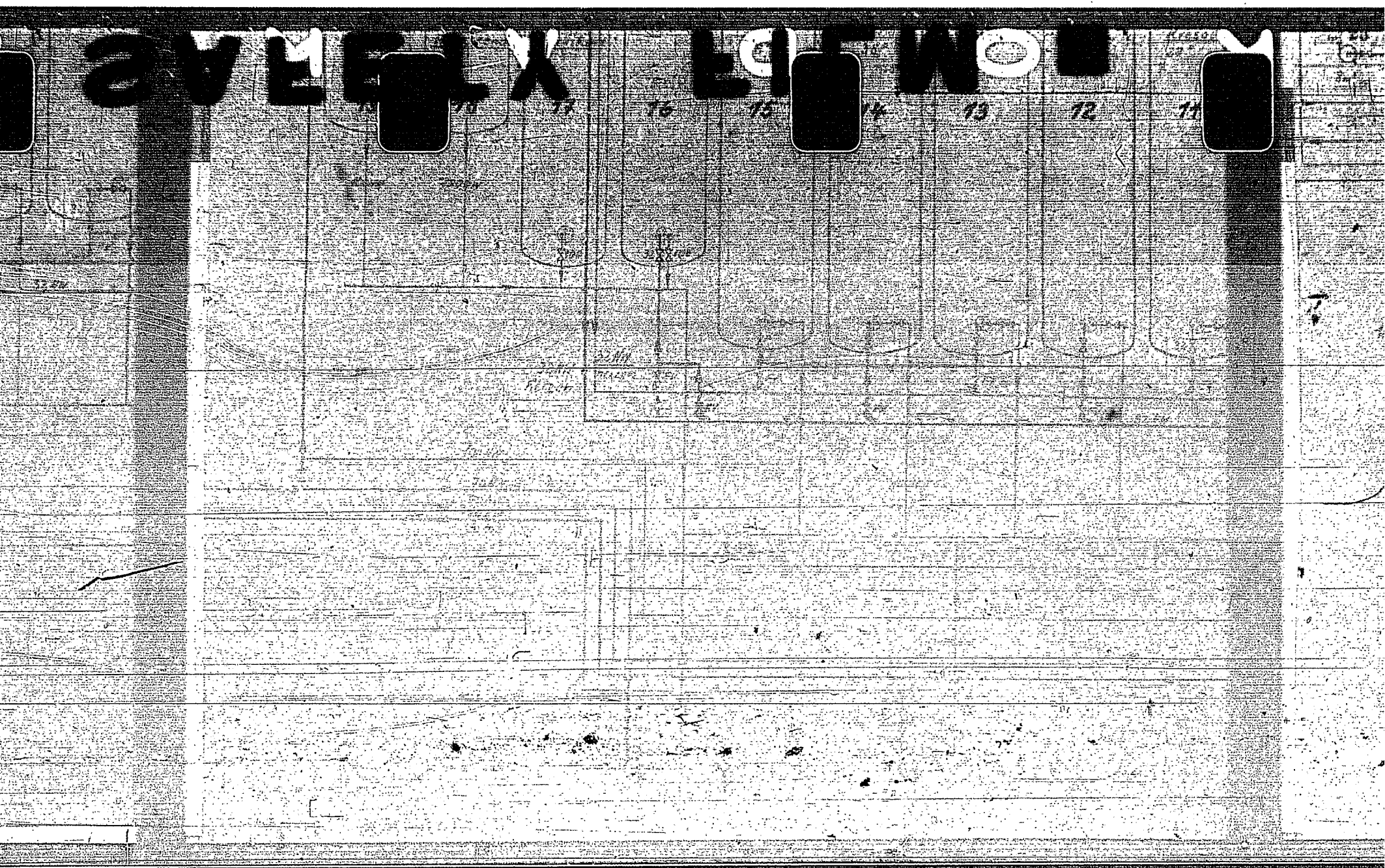


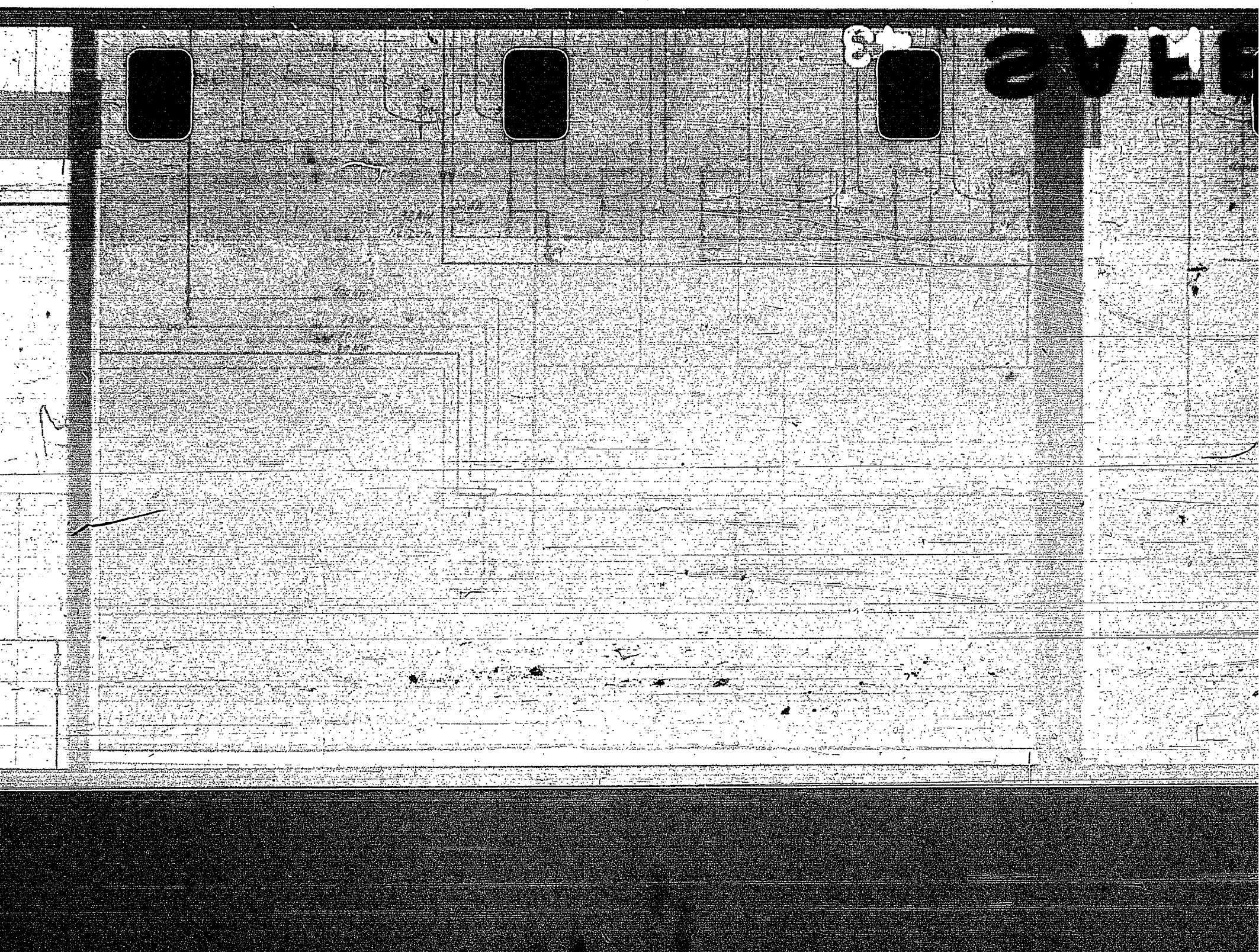


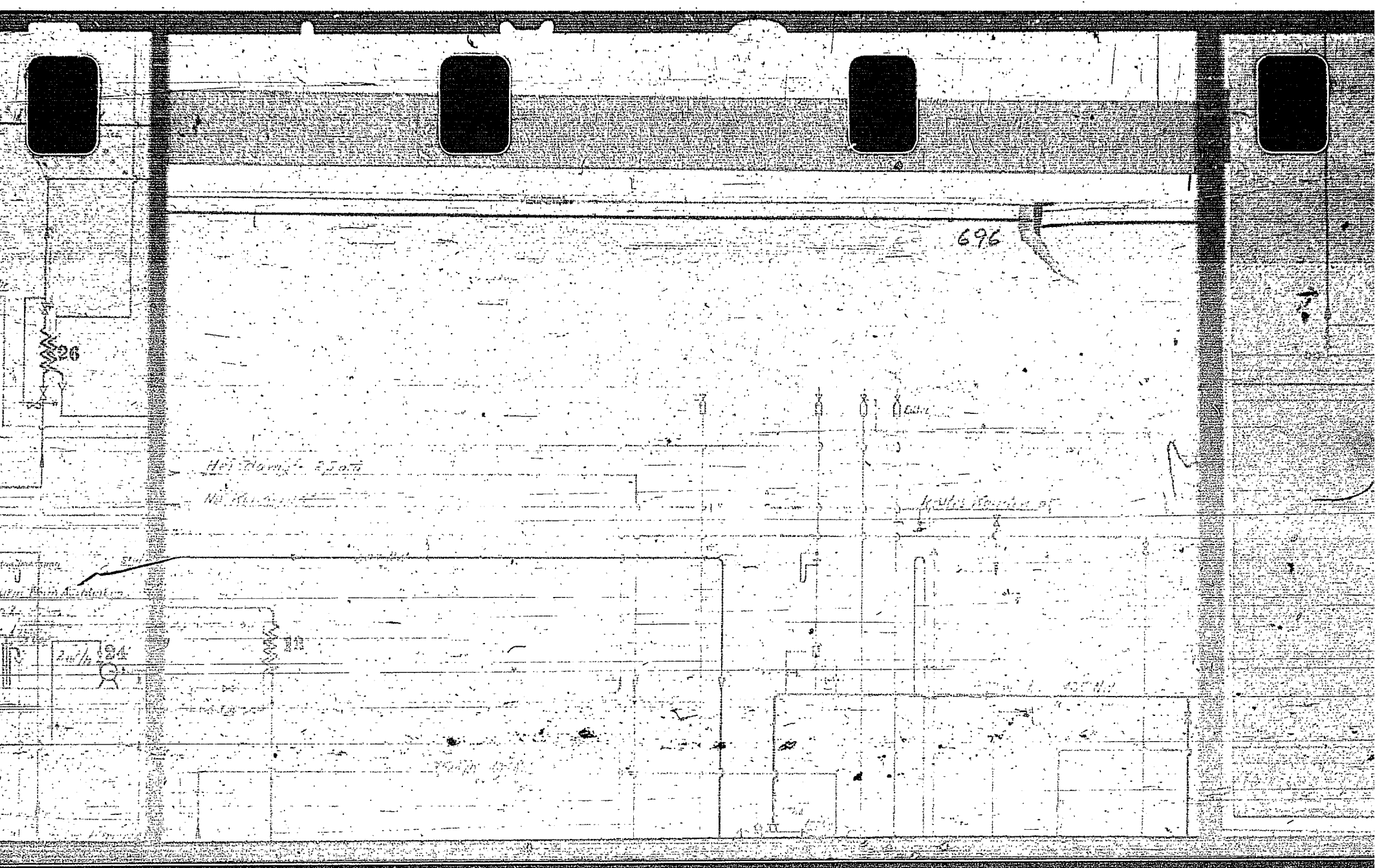

696

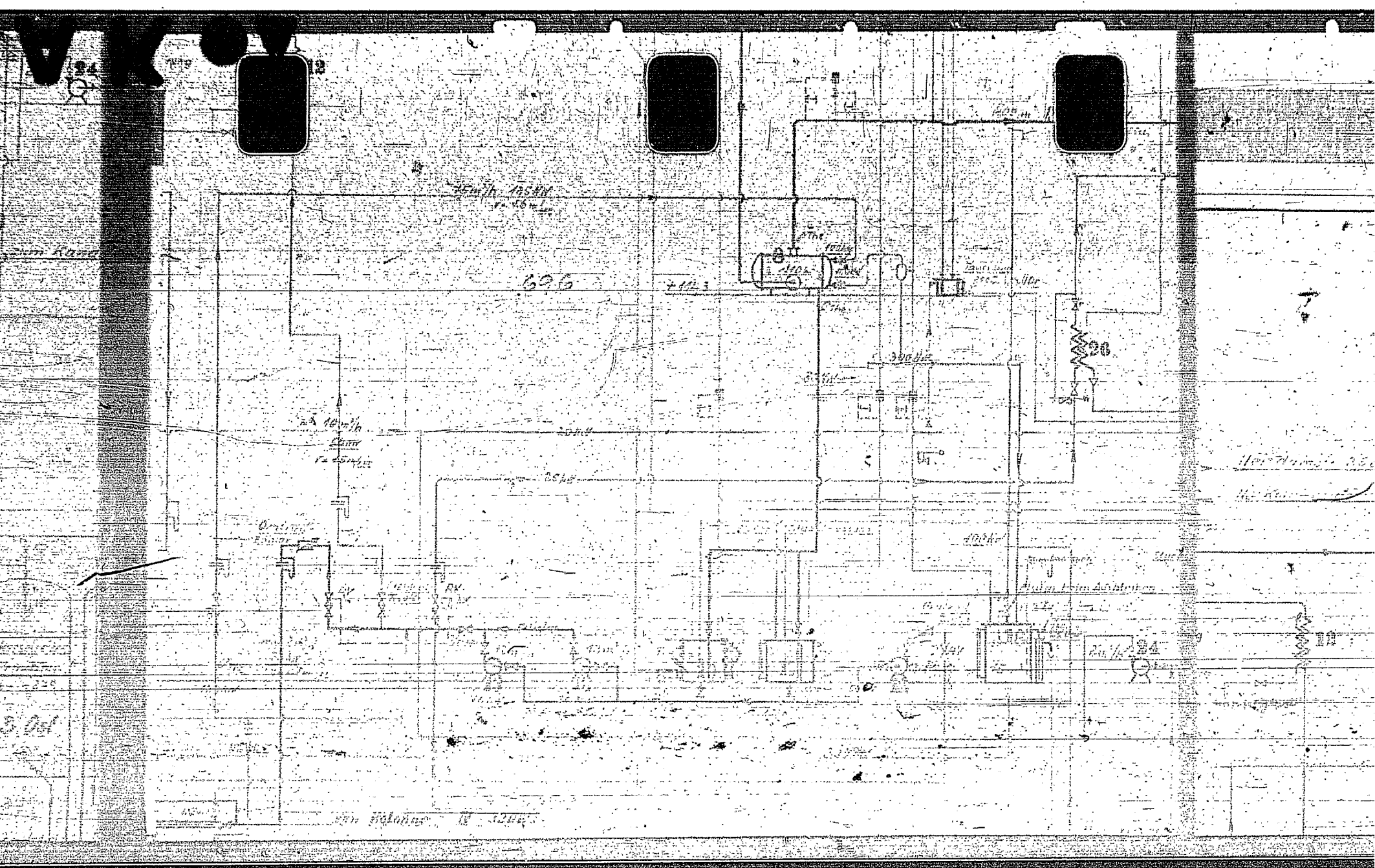

696
Standmessung

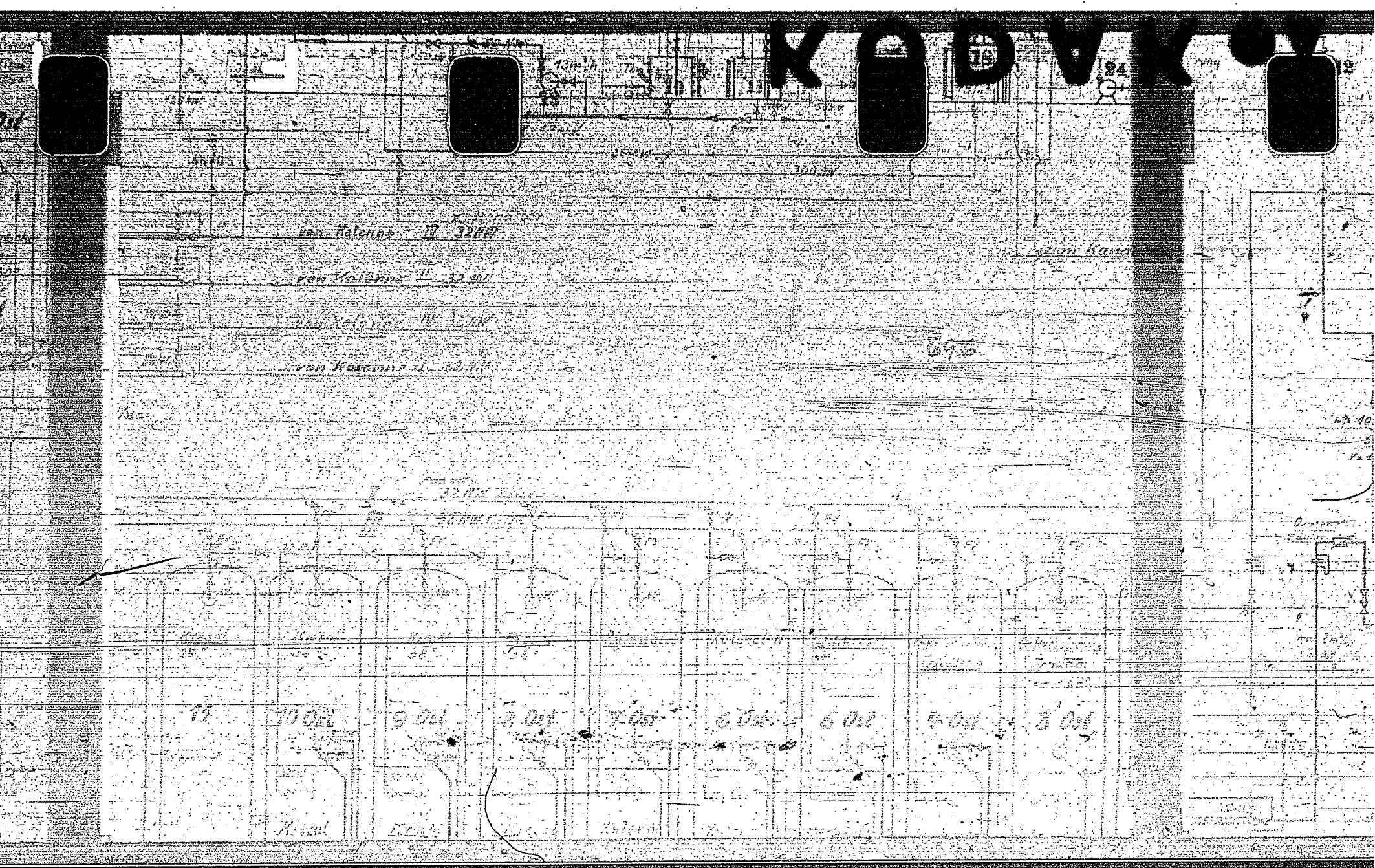


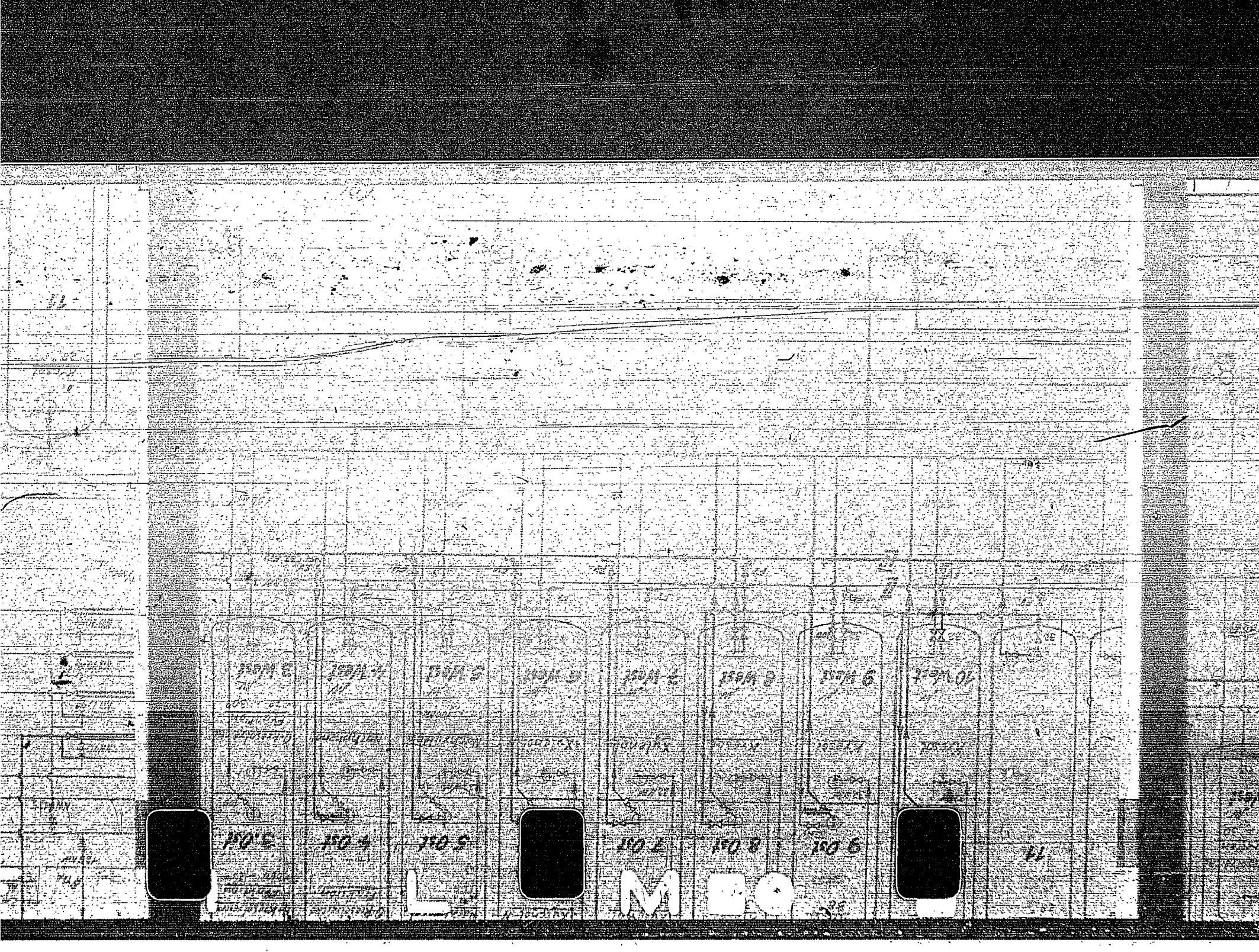


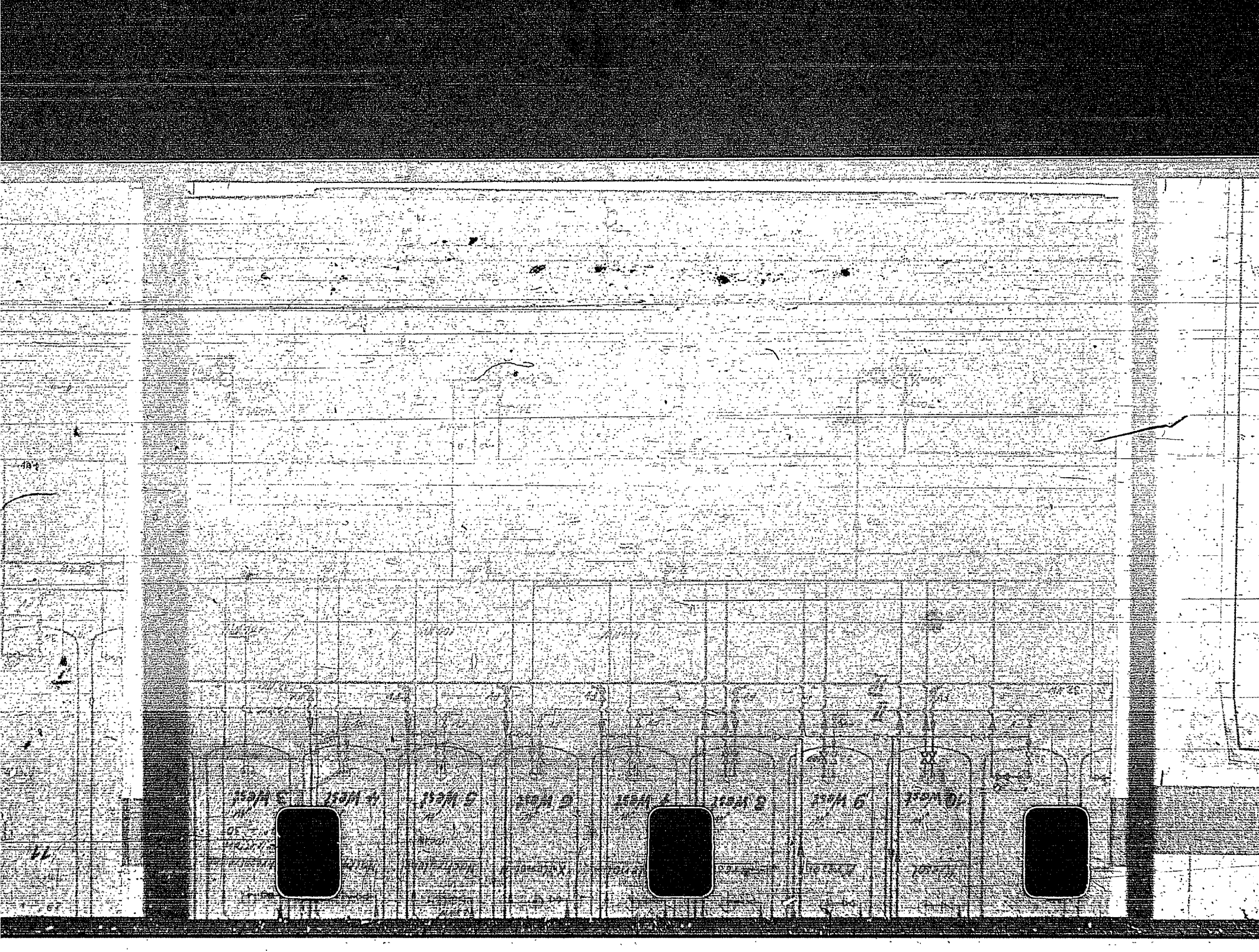



696
26
24







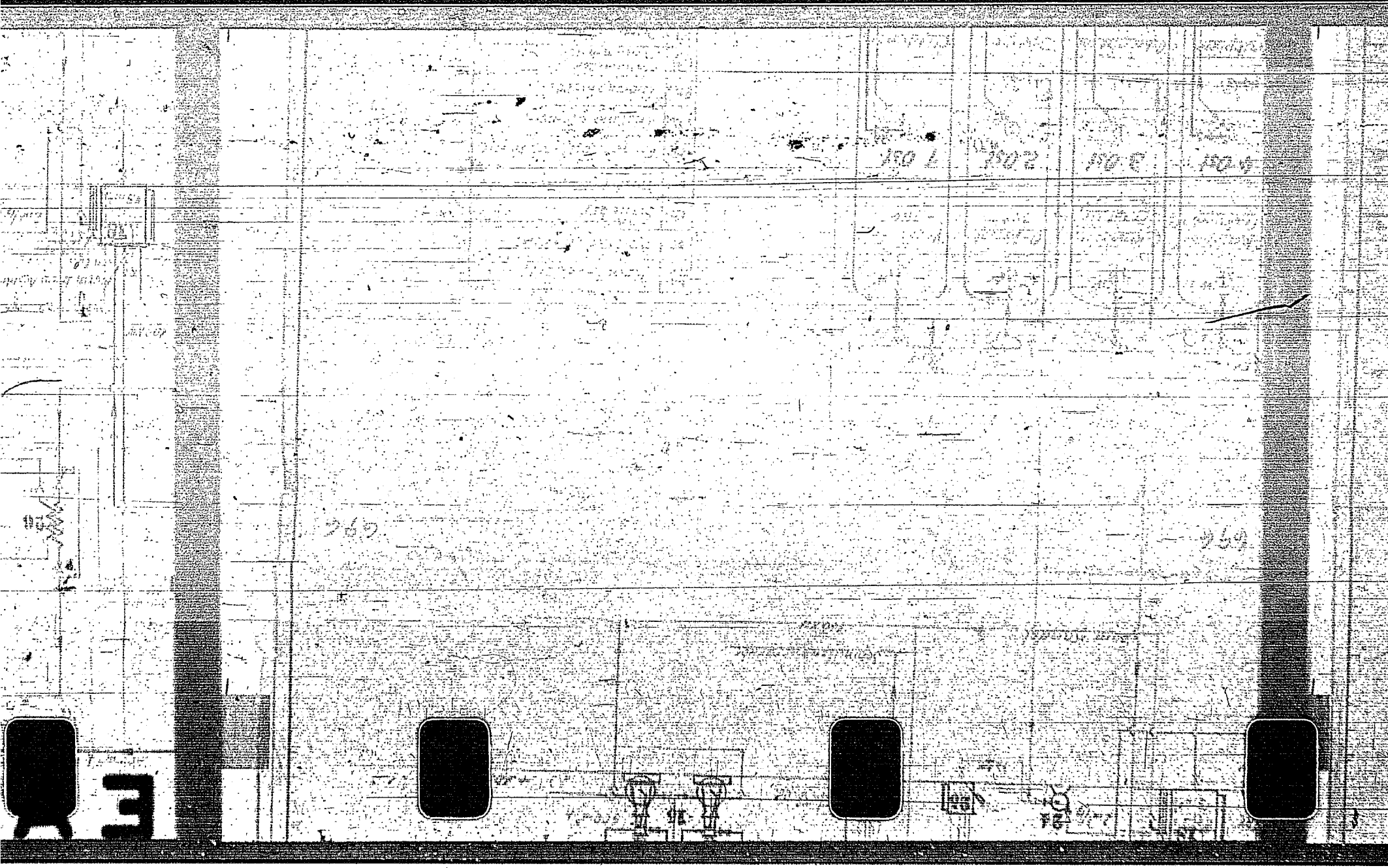


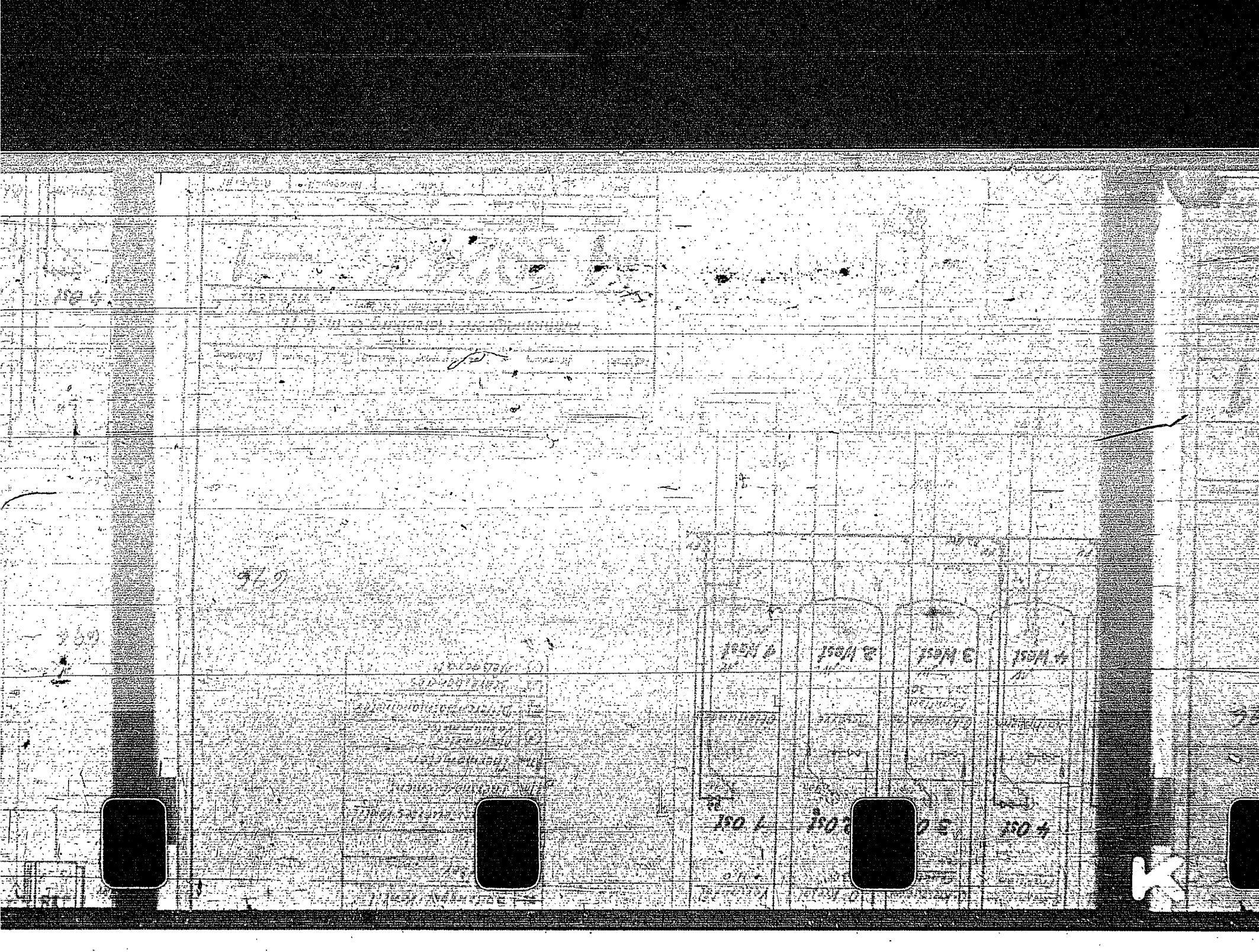
Augusta Terrace
Pond
Pond
Augusta St
Hill
Hill
Hill

[redacted]

[redacted]

[redacted]



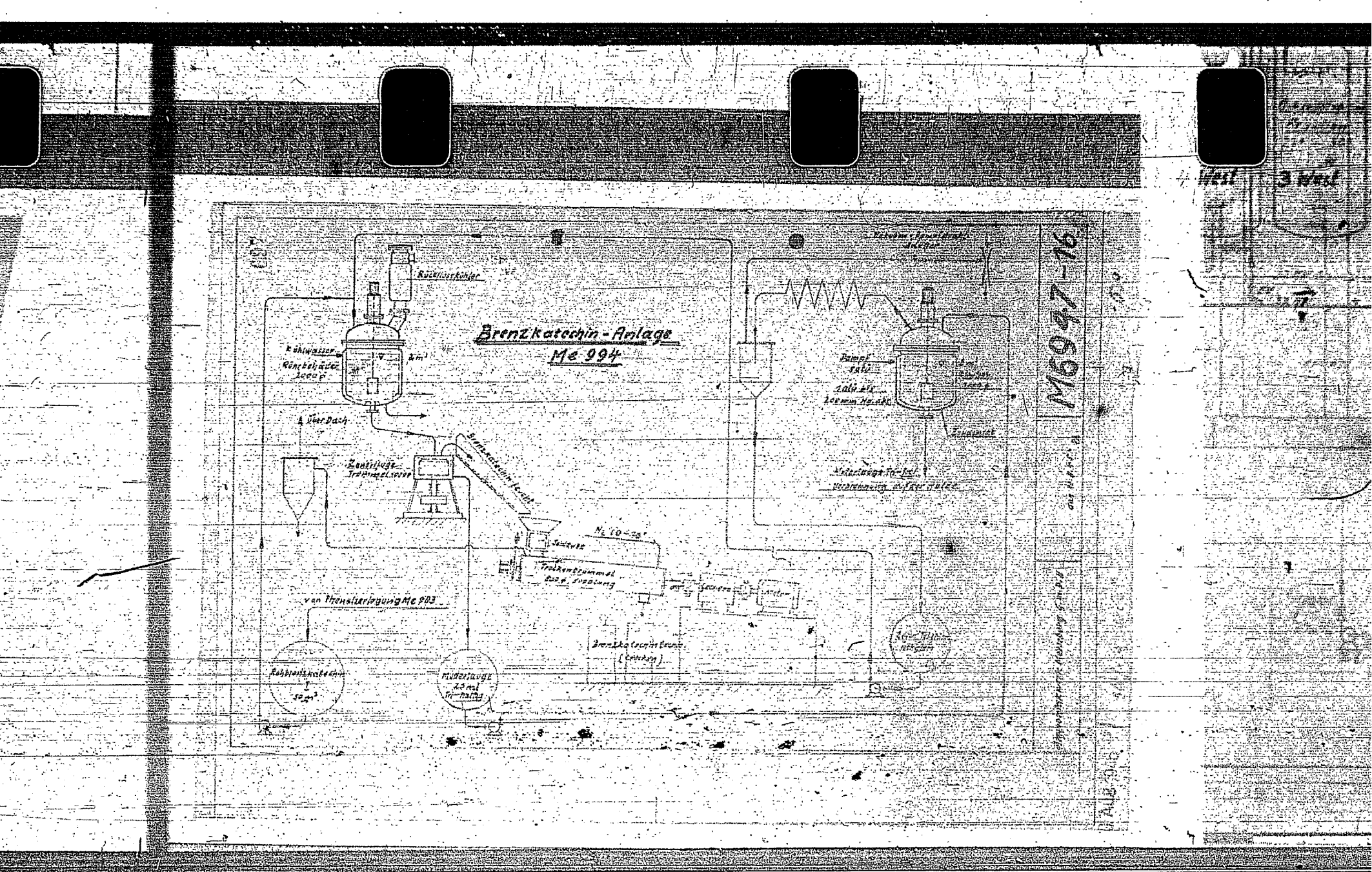


[redacted]

[redacted]

[redacted]

M6947-76


Brenzkatechin-Anlage
Me 994
Rückflusskühler
Kühlwasser
Rührbehälter
1000 l
2 m³
Überlauf
Zentrifuge
Trommel
Me 903
Rohphenolkatechin
Mutterlauge
Brenzkatechin
(Lösung)
Destillat
Me 994-16

TITLE PAGE

5. Description of the manufacture and distillation of Cyclohexanol, with drawing M 6881-16, building No 978 and No 975. 9

Frame Nos. 698 - 705

Die Fabrikation von Cyclohexanol.

1.) Der chemische Vorgang

2.) Beschreibung des Betriebes und der Betriebseinrichtungen an Hand des Betriebsschemas
   a) Der Weg des Wasserstoffs
   b) Der Wasserstoffkreislauf
   c) Der Weg des Wasserstoffs durch den Ofen
   d) Der Weg des Phenols
   e) Der Weg des Cyclohexanols
   f) Der Kühlwasserkreislauf

3.) Zur Betrieb eines einzelnen Ofens
   a) Das Füllen des Kontaktes
   b) Das Anfahren des Ofens
   c) Der Betrieb des Ofens
   d) Das Abstellen des Ofens
   e) Das Entleeren des Kontaktes
   f) Das Durchgehen eines Ofens und die dagegen Massnahmen

4.) Die Eigenschaften des Phenols und die Wasserentziehung des Hydrierungsproduktes. Anal/sengeräthe.

5.) Ausbeuten

6.) Die Kapazität der Anlage

7.) Der spezifische Verbrauch von Energien, Kühlwasser, Kontakt und Wasserstoff

8.) Die Hydrierung von Kresolen

9.) Die Hydrierung von Anilin

10.) Liste der Werkstattzeichnungen

11.) Liste der Maschinen, Getriebe und Motore.

Beschreibung der Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol

1.) Der chemische Vorgang.

Die Hydrierung von Phenol geht unter Wärmeentwicklung nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5OH + 3\ H_2 = C_6H_{11}OH + 45\ Cal$$

Dieser Prozeß wird in Lenna über dem Kontakt 3550, der in reduzierter Form (Nr. 6525) verwendet wird, bei einer Temperatur von 150° und einem Druck von 15-20 atü durchgeführt. Die Anlage ist in allen Teilen für einen Druck von 25 atü gebaut und besteht nur aus Eisen.

2.) Beschreibung des Betriebes und der Betriebsbedingungen an Hand des Betriebsschemas.

a) Reinigung und Reduktion des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff wird dem 220 atü Hy-sser stoffnetz des Werkes entnommen. Der ankommende Wasserstoff wird zur Entfernung letzter Spuren Kohlenoxyd bei 220 atü und etwa 200°C über dem Kontakt WNH 1050 einer Feinreinigung unterzogen. Nach Passieren eines Abscheiders (Nr. 18 im Schema) in dem sich evtl. selten etwas Wasser abscheidet, geht der Wasserstoff durch einen mit Hochdruckdampf (16 atü) beheizten Vorwärmer (Nr. 21 im Schema) in den mit zwei Stromröhren beheizten Kontaktofen (Nr. 22), der mit etwa 50 l des Kontaktes WNH 1050 gefüllt ist. Die Temperatur des Kontaktes beträgt etwa 200°. Sie wird durch 2 Thermoelemente gemessen und registriert. Die Menge des durch den Ofen gehenden Wasserstoffs wird von einer Blende registriert. Die Anlage enthält z.Zt. 3 solcher Öfen. Der Wasserstoff geht dann von den Öfen gemeinsam durch 2 parallel geschaltete Kühler (Nr. 23) und wieder durch einen Abscheider (Nr. 24). Der so gereinigte Wasserstoff wird hierauf mittels luftgesteuerten Ventilen von 220 atü zunächst auf 25-30 atü automatisch reduziert. Dieser Druck von 25-30 atü wird auf die Pufferflasche (Nr. 10) geleitet und gibt dem Phenol den zur Einarbeitung nötigen Druck. Darauf wird der Wasserstoff wieder luftgesteuert und automatisch auf den Betriebsdruck von 15-20 atü reduziert. Über einen weiteren Abscheider (Nr. 25) kann der Frischwasserstoff durch eine Verteilungsleitung über die Öfen oder auch direkt in den Wasserstoffkreislauf gelangen. Der Druck des Frischwasserstoffs wird durch ein Manometer registriert.

b) Der Wasserstoffkreislauf.

Die Anlage besitzt zwei völlig gleichgebaute Wasserstoffkreisläufe, einen für Phenol den anderen für Kresol. Jede Wasserstoffumlaufpumpe und jeder Ofen kann durch Umstellung von Ventilen für jeden Kreislauf benutzt werden. Die Umlaufpumpen (Nr. 11 u. 12) drücken den Wasserstoff aus der Saugleitung in die Druckleitung. In normalem Betrieb hat die Pumpe etwa 2 atü Druck zu überwinden. Die Pumpen sind für 25 atü Betriebsdruck und eine Verdichtungsleistung von 4 atü ausgelegt. Um Überbeanspruchungen dieses Druckes zu vermeiden, befindet sich an jeder Pumpe ein Überströmventil (Zeichnung H 9941-2). Die einzylindrige Pumpe fördert effektiv 5?0 m³ in der Stunde. Der ankommende Wasserstoff hat eine Temperatur von etwa 40°C, der verdichtete von etwa 50°C. Der Wasserstoff geht von der Pumpe durch die Druckleitung (ø 150 m) zunächst durch einen Abscheider (Nr. 14), in dem sich mitgerissenes Pumpenöl abscheidet. Er geht dann weiter in die Verteilungsleitung, die die einzelnen Öfen versorgt. Nachdem der Wasserstoff durch die Öfen gegangen ist, sammelt er sich wieder in der allen Öfen gemeinsamen Saugleitung und geht durch einen Abscheider (Nr. 13), in dem sich täglich etwa 100-150 l Cyclohexanol abscheiden, wieder zur Umlaufpumpe zurück.

Die Druck- und die Saugleitung sind durch ein aufsteuerbares Überströmventil verbunden, das Wasserstoff von der Druckleitung in die Saugleitung überströmen läßt, sobald die Druckdifferenz zwischen beiden Leitungen über 4 at beträgt. Außerdem befindet sich zwischen Saug- und Druckleitung ein Ventil, durch das der Wasserstoff von der Druckleitung in die Saugleitung strömt, der von den Öfen nicht aufgenommen wird. Der in den Kreislauf-Abscheidern (Nr. 13 und 14) herrschende Druck wird durch Manometer registriert. Außerdem wird die Gasdichte des Kreislaufwasserstoffs von einer Dichtewage registriert, um die Anreicherung des Stickstoffs im Wasserstoff zu überwachen. Steigt die Gasdichte über 0,4, das entspricht etwa 20-25% Stickstoff, so wird durch Kreislaufgas über eine Umgehung ins Freie entlastet. Bei kleinem Wasserstoffverbrauch genügen die Undichten der Apparatur, um die Dichte des Kreislaufwasserstoffs niedrig zu halten.

a) Der Weg des Wasserstoffs durch den Ofen.

Der Wasserstoff kommt aus der Druckleitung mit einer Temperatur von etwa 40° in den Ofen. Die Menge 2500-1500 m³/h wird durch ein Ventil von der Schalttafel aus eingestellt und durch eine Umgehung regelmäßig. Er geht weiter durch einen Vorwärmtauscher (Nr. 5) und erreicht dabei eine Temperatur von etwa 110-115°. Nach Durchströmen eines mit Hochdruckdampf beheizten Spitzenvorheizers (Nr. 4) - wie sich herausgestellt hat, ist er für die Hydrierung von Phenol und Kresol nicht notwendig - tritt der Wasserstoff in den Verdampfer (Nr. 2) und sprudelt durch ein gelochtes Rohr in feine Bläschen verteilt durch das Phenol, sättigt sich mit Phenoldampf, passiert eine Schicht von Blech-Raschigringen und geht dann über den Kontakt, in den das Phenol bei etwa 190° zu Cyclohexanol hydriert wird. Der Katalysator (etwa 1 m³ Schüttgewicht etwa 1,2) befindet sich in den 21 Rohren des Reaktionsofens (Nr. 1). Die Temperatur im Ofen wird am Ofen-Eingang in 3 verschiedenen Rohren in verschiedener Höhe und am Ofen-Ausgang mit Thermoelementen gemessen. Sicher sind nur die Eingangs- und Ausgangsmessungen. Das reaktionsgemische von Cyclohexanol verläßt mit etwa 155°C den Ofen, geht durch den Wärmeaustauscher (Nr. 5), scheidet hier einen Teil des Cyclohexanols ab und anschließend mit etwa 85° in dem Schlangenkühler (Nr. 6) in den das Rest des Cyclohexanols abgeschieden wird und der Wasserstoff auf etwa 15° gekühlt wird. In dem Produktabscheider (Nr. 8) trennt sich der Wasserstoff von dem Cyclohexanol und geht durch das geöffnete Saugleitungsventil unter Schalttafel in die Sammelleitung. Der Druck am Ofen-Eingang und am Ofen-Ausgang wird durch 2 Manometer gemessen. Die Differenz beider Ablesungen gibt den Druckverlust durch den Kontakt an. Er beträgt normalerweise 0,5 - 1 atm.

b) Der Weg des Phenols.

Das Phenol wird von der Phenoldestillationsanlage Leuna in geschlossenem Zustande durch eine dampfbeheizte Leitung in den Behälterlager der Cyclohexanolfabrik gepumpt. Die Behälter sind mittels einer Dampfschlange ebenfalls beheizbar, die Temperatur in den Behältern wird durch widerstandsthermometer gemessen. Sämtliche Behälter stehen unter 20 cm Hg Stickstoffdruck. Der Flüssigkeitsstand in den Behältern wird durch den Differenzdruck von sprudelndem Stickstoff gegen die Stickstoffatmosphäre über der Flüssigkeit gemessen.

Aus den Behältern läuft das Phenol - stets durch beheizte Leitungen - den beheizten Zuführungspumpen zu, die es der ebenfalls beheizten Einspritzpumpe ( ) zuführt.

Die Einspritzpumpe ist eine Kolbenpumpe mit 2 Kolben und hat solche die unveränderliche Leistung von 2 m³/h. Sie drückt das Phenol in die von außen mit Dampf beheizte Pufferflasche (Nr. 10), die zur Aufnahme der Betriebsschwankungen durch Dazwischensetzen eines Zwischenstückes zwischen Deckel und Flasche um 0,5 m verlängert worden ist. Auf der Pufferflasche ruht ein Wasserstoffdruck von 25-30 atm, der von der Hg-Reduzierstation kommt.

Der Stand des Phenols in der Pufferflasche wird von einem 2-Kammer-Kondenstopf gehalten, der das von den Öfen nicht aufgenommene Phenol selbsttätig in den Behälterlager zurückentspannt. Durch beheizte Schaugläser kann der Phenolstand kontrolliert werden. Von der Pufferflasche geht das Phenol durch die beheizte Verteilungsleitung zu den Öfen. In der Pufferflasche und in der Verteilungsleitung steht das Phenol unter 25-30 atm Druck.

Die Menge des aus der Verteilungsleitung [illegible] Phenols wird durch eines in einem Behälter [illegible] Niveauregulator gesteuert und gibt diesen durch ein [illegible] in den Verdampfer. Der Phenolstand im Verdampfer (Nr. 2) wird durch einen Schwimmerregler, der das oben genannte Phenolzulaufventil mit [illegible] steuert, konstant gehalten. Es kann durch ein [illegible] beobachtet werden.

Diese bisher beschriebene vollautomatische Verdampfung des Phenols ist durch Fliegeneingriff unterbrochen worden.

Zur Zeit wird auf folgende Weise verfahren. Aus dem Behälter mit dem Phenol einer mit Hochdruckdampf betriebenen Dampfpumpe zu, die das Phenol direkt in den Phenolverteilungsleitung drückt. Von hier geht es über ein bei der Schmelze [illegible] Ventil über den Rückschlagventil in den Verdampfer. Der Verdampfer wird jetzt periodisch bis zu einer [illegible] Marke mit Phenol soweit verdampft ist, daß es wieder [illegible] nachgepumpt.

In dem Verdampfer wird das Phenol durch den Dampfschlange auf 130-145° (je nach der gewünschten Konzentration) erhitzt und über die [illegible] Leitung in den [illegible] eingeführt. Außerdem erwärmt die Kühlschlange [illegible] Phenols.

Der Druck des Dampfes in der Schlange wird durch einen Schwimmerregler [illegible] Regelung so eingestellt, daß die gewünschte Temperaturverhältnisse [illegible] herrschen. Meist sind das 5-7 atm.

Wenn das Phenol in dem Wasserstoff verdampft ist - je nach der [illegible] stoffe und der eingestellten Temperatur ist [illegible] CO-260 l/kg - kommt es mit dem Katalysator in den Kontakt und wird bei etwa 150°C zu Cyclohexanol hydriert. Die [illegible] verdichten sich die Kontaktgase in [illegible] durch den Kolben-Entspannungsapparat (Nr. 10) von Zeit zu Zeit [illegible] gegeben werden. Dieser Apparate haben sich [illegible] gut bewährt und [illegible] worden. Außerdem ist [illegible] Für die notwendige Entspannung des Kreislaufgases [illegible] keine endgültige Lösung gefunden worden.

e) Der Weg des Cyclohexanols.

Nach dem Verlassen des Ofens geht das [illegible] durch den Wärmeaustauscher (Nr. 5), in dem [illegible] flüssig ausfällt. Dieser Teil trennt sich [illegible] einem System in den Produktabscheider (Nr.8). Der Rest des [illegible] Kühlschlangenkühler (Nr.7) [illegible] Produktabscheider (Nr.8). In dem Produktabscheider wird durch einen [illegible] Cyclohexanolkühlung gekühlt und das [illegible] Cyclohexanol [illegible] kühler automatisch entspannt. Der Druck [illegible] 5-6 [illegible] aus dem Cyclohexanol beim Entspannen [illegible] Hundert wird. Das Cyclohexanol läuft mit dem [illegible] Behälter. Dort wird der aufgenommene Wasserstoff durch ein [illegible] ins Freie abgelassen. Sämtliche Cyclohexanolbehälter sind [illegible] nur in einer Behälter untergebracht worden.

f) Der Kühlwasserkreislauf.

Die Cyclohexanol-Anlage arbeitet mit der [illegible] Kühlung, [illegible] Schlangenkühler (Nr.7) und der Kondensator (Nr.2) werden nicht [illegible] Fluß- oder Meerwasser beschickt, sondern mit umlaufendem Kondenswasser, das [illegible] Kühlern (Nr.26) mit Fluß- oder Meerwasser gekühlt wird. Um [illegible] Kalk- und Schlammablagerungen in den in Ordnungen befindlichen Kühlern zu vermeiden, ist Korrosionsschutz durch [illegible] Kondenswasser zu verhindern, wird dem [illegible] zugesetzt und durch [illegible] Alkalität [illegible]

Der Weg des Wassers ist folgender: Aus der weiter unten beschriebenen Gas-Kühlanlage läuft das Wasser den Kreiselpumpen (Nr. 27) zu und wird von diesen durch eine der beiden Kühlerreihen (Nr.28) gedrückt, hier durch Platz- oder Rohrschlangen geführt und geht dann in die Kühlwasserverteilungsleitung. Von dieser geht es zu den Kühlern der einzelnen Ofengruppen. Das ablaufende Kühlwasser läuft über eine Sammelleitung in die Behälter zurück.

7.) Der Betrieb eines einzelnen Ofens

a) Das Füllen des Kontaktes.

Der Ofen (Nr.1) enthält ein 6 m langes Rührenbündel mit 24 Rohren (55 mm Ø) aus. Die Rohre sind unten durch ein angeschraubtes Sieb verschlossen. In die Rohre wird der aus 5 mm großen Pillen bestehende Kontakt mit einem Vorrat, der 7 m hoch einfüllt, eingegossen etwa 1 m³. In jedes Rohr wird dann von oben ein blankes Sechskant mit einer angeschweißten 1 m langen Hakenstange gestellt und darüber ein Thermoelement gelegt, das durch den Ofendeckel herausgeführt wird. Das Füllen dauert etwa 10 Std.

b) Das Anfahren des Ofens.

Nachdem der Ofen wieder geschlossen ist, wird mit Stickstoff gespült und mit 20-25 atü Stickstoff abgepreßt und auf Dichtheit geprüft. Dann wird der Stickstoff entspannt und der Ofen unter Wasserstoffdruck gesetzt. Der Ofenraum um die Rohre ist inzwischen mit Kondenswasser bis zur Schraubenspindel gefüllt worden, das erwärmt wird zum Einleiten von Dampf von 10 atü an. Hat die Kontaktthermoelement eine Temperatur von etwa 150°C zeigen, setzt oder nach schon vorher wird die Wasserstoffzerstäubung eingestellt und das Phenol in den Verdampfer gegeben.

c) Der Betrieb des Ofens.

Das um die Rohre im Ofen befindliche Wasser, das zunächst zum Aufheizen des Kontaktes diente, hat ferner die Hydrierungswärme des Phenols aufgenommen. Dies geschieht durch Verdampfen der entsprechenden Menge Wasser, die in den Kondensatoren (Nr.5) niedergeschlagen wird und flüssig in den Ofen zurückläuft. Über dem Wasser im Ofenraum herrscht ein Druck von etwa 2-4 atü, der kann oben im Ofen und unten an der Schalttafel abgelesen werden. Dieser Druck und damit die Temperatur des Wassers wird automatisch aufrechterhalten. Ein Steuer-Druckregler betätigt das Ventil in der Kühlwasserzufuhr zum Kondensator (Nr. 5) und das Dampfventil in der Kühlwasserleitung des Ofenmantels. Bei 1,0 atü Steuerluftdruck ist das Wasserventil ganz offen und das Dampfventil zu. Bei 0,5 atü Steuerdruck sind beide Ventile geschlossen und bei 0 atü Steuerdruck ist das Wasserventil geschlossen und das Dampfventil offen.

Der Wasserstand im Ofen wird durch einen einfachen Kondenstopf geregelt.

Unten am Ofen befindet sich ein Ventil, durch das das Wasser völlig entleert werden kann.

d) Das Abstellen des Ofens.

Nach einer Laufzeit von etwa 3-4 Monaten, nachdem der Ofen etwa 250-400 m³ Cyclohexanol produziert hat, ist der Kontakt verbraucht. Man erkennt dies daran, daß der Phenolgehalt im Cyclohexanol rasch ansteigt. Der Ofen wird dann abgestellt. Hierzu wird zunächst die Phenolzuführung abgeschaltet und durch Leitung mit Wasserstoff ersetzt, bis kein Cyclohexanol mehr anfällt, was noch 6-8 Stunden dauert. In dem Verdampfer befinden sich etwa 100 l einer durch Kondensation des Phenols entstandenen Lösung, der vorsichtig durch ein Schauglas Wasser zugesetzt wird. Darauf wird die Erhitzung des Verdampfers und der Dampfventil des Ofens geschlossen, dann von der Schalttafel aus am Kondensator Kühlventil offen gelassen und der Ofen 24 Stunden mit Kreislaufgas gespült (z. B. 4 atü). Danach werden die Kreislaufgebläse geschlossen und der Wasserstoff, mit dem der Ofen entleert und mit Stickstoff abgespült.

e) Das Entleeren des Kontaktes.

Nach dem Abschrauben des Bronzedeckels wird das Rohr (siehe Bild), wird der Kontakt mit Hilfe einer Vakuum- und Staubabscheide-Anlage abgesaugt. In Führung und Übergangsrohr, das unten geschnitten ist, und Vakuumschlauches dient ein Fahrrohr aus.

Der Kontakt darf nie beim Absaugen zum Brücken kommen. Er geht durch eine Vakuum-Saugeleitung in den Staubabscheider (Zeichnung Seite 4). Hinter die Staubabscheider ist die Wasserring-Vakuumpumpe eingeschaltet. Das Absaugen des Kontaktes dauert normalerweise etwa 25-30 Stunden.

Aus den Abscheidern wird der Kontakt in Fässer eingefüllt und an die Kontaktfabrik zurückgegeben.

Der ausgebrauchte Kontakt arbeitet sich an der Luft.

f) Das Durchsehen eines Ofens und die Ursachen dazu.

Aus nicht erklärter Ursache hat manchmal schon bei der Reinigung "durchgesehen". Das heißt, die Ofentemperatur steigt jäh schnell bis zu 500°C an und ist durch die übliche Regelung nicht mehr zu halten. Bei der erhitzten Ware wird dann zuviel Cyclohexan gespaltet und schließlich entsteht aus dem Phenol nur noch Asphalt und Wasser.

$$C_6H_5-OH + 10\ H_2 = 6\ CH_4 + H_2O + \sim 150\ Cal$$

Durch die große Verdünnung dieser Reaktion fällt sich der schnelle Anstieg. Durch die sich an den heißen Rohren bildenden Asphaltschichten, die isolierend wirken, wird die sonstige Kühlung des Ofens zunichte gemacht.

Die Temperatur wird durch Zuführen von kaltem Wasserstoff heruntergeholt. Das Schnellventil der Wasserstoffdruckleitung wird geschlossen und die Kaltventil in der Schalttafel geöffnet. Der Wasserstoff geht dann unter Umgehung der Vorwärmschlange direkt in den Verdampfer, dessen Heizschlange selbstverständlich abgestellt wird.

Bei aufmerksamer Bedienung kommt ein Temperaturanstieg über 400° kaum vor. Es hat sich gezeigt, daß ein einmal durchgesehener Ofen in der Regel öfters durchgeht.

Eine gewisse Abhilfe brachte die Nachschaltung von Stickstoff. Zu diesem Zwecke wird die Wasserstoffleitung abgestellt, der Ofen entspannt und mit Stickstoff gespült. Dann wird das Übergangsrohr abgeschraubt und von Ofendeckel eine Laufverbindung zu der Kontaktstaubabsaugeleitung geschaffen. Der Ofen wird dann etwa eine Stunde mit dem Spülstickstoff durchblasen, wodurch erhebliche Mengen Staub des vom Kontakt herrührenden Kokses und in den Staubabscheider aufgefangen werden können. Danach wird das Übergangsrohr wieder aufgebaut und nach einer Unterbrechung von etwa 4-6 Stunden ist der Ofen wieder in Betrieb.

g) Die Prüfvorschriften des Phenols und die Wasserersetzung des Phenolöles

(Analysenmethoden)

Das verwendete Reinphenol hat einen Erstarrungspunkt von über 40,2°C, in flüssigem Zustand eine leicht bräunliche Farbe und einen Schwefelgehalt von durchschnittlich 0,01 bis 0,03 %.

Das entstehende Rohphenol enthält durchschnittlich

0,7 - 1,5% Cyclohexan
0,2 - 0,5% Wasser
0,1 - 0,5% Phenol
D_{20} = 0,944 - 0,947.

Das Rohphenol eines jeden Ofens wird täglich einmal im Laboratorium auf seine Zusammensetzung untersucht. Das spez. Gewicht eines Gemisches ist in Betrieb festgestellt.

1. Bestimmung des Cyclohexans.

100 g Phenol enthält in einem Rundkolben eingewogen und in einer 1 m langen Hempel-Kolonne mit einer Kurbelmenge von 20 cm destilliert. Anschließend wird das Wasser mit dem Cyclohexan abgetrieben und darauf das Cyclohexan übergenommen bis der Thermometer 150° zeigt. Das Gewicht des Destillats vermindert um das Gewicht des Wassers ergibt die Menge Cyclohexan. Diese ergibt durch 5 dividiert den Prozentgehalt Cyclohexan.

Beispiel: Gewicht des Destillats: 6,0 g
cm³ = g Wasser 1,5 g
Gewicht des Cyclohexans: 4,5 g : 5 = 0,9% Cyclohexan

2. Wasserbestimmung.

100 cm³ Phenol + 50 cm³ Cyclohexan werden zusammen in einem 250 cm³ Rundkolben eingewogen und 2 Stunden unter Rückfluß mit Kühlmantelrohr gekocht.

Nach dem Abkühlen muß das Wasser im Kühler mit einer Bürste ganz heruntergebracht werden.

Die cm³ abgetrennten Wassers sind Vol.%.

Beispiel: 0,92 cm³ Wasser abgetrennt = 0,92 Vol.% H_2O

3. Phenolbestimmung.

I. Ausschütteln:

15 cm³ mit 100 cm³ 5% NaOH und 100 cm³ Petroläther-Kohlenstoff werden in einem Scheidetrichter gut geschüttelt. Nach der Trennung wird die untere Schicht (Tetra) abgelassen und die obere Schicht nochmals mit 50 cm³ Tetra geschüttelt und die untere Schicht wieder abgelassen. Die obere Schicht (Petroläther mit Phenol) wird nun auch in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben.

Die 200 cm³ Tetra werden nun mit 50 cm³ 5% NaOH durchgeschüttelt und das Tetra abgelassen. Diese Natronlauge und die erste obere Schicht werden nochmal mit 50 cm³ Tetra durchgeschüttelt. Nach dem Ablassen des Tetra wird die obere Schicht in den Titrier-Erlenmeyer geschüttet.

II. Titrieren:

Zu der das Phenol enthaltenden Natronlauge werden 50 cm³ n/10 Kaliumbromid-Bromat gegeben und mit 50 cm³ konz. Salzsäure angesäuert. Der Erlenmeyer wird sofort verschlossen und 1 Stunde in einem Dunkelschrank gestellt (kein Sonnenlicht), die Flüssigkeit muß noch nach einer Stunde deutlich gelbliches Brom haben.

Danach werden 50 cm³ n/10 prozentige Kaliumjodidlösung gegeben, wobei genau auf den Umschlag von gelb nach farblos bzw. weiß zu achten ist. Wenn dieser Umschlag beispielsweise bei etwa 95 cm³ liegt, werden noch etwa 15 cm³ (das ist 50-35 = 15) n/10 Kaliumbromat verbraucht. So kommt man auf 15 cm³ n/10 Kaliumbromat schnell hinzugegeben werden. Danach werden 10 Tropfen Indicator (Indigo-Carmin-Phyphnin-säure) hinzugegeben und tropfenweise mit n/10 Kaliumbromat weiter titriert, bis der Indicator von blau nach grün umschlägt.

Der Verbrauch an n/10 Kaliumbromat entspricht der anwesenden Phenolmenge.

Wird die Lösung dabei farblos in einer Höhe (Phenolgehalt über 0,05%), so muß noch einmal aufgeschüttelt werden. Die Petrolhaltige Natronlauge wird dann zunächst in einen 250 cm³ Rundkolben mit Kühler aufgefüllt. Nach gutem Umschütteln werden 50 cm³ aus dem Kolben mit einer Pipette entnommen und so titriert.

Die verbrauchten cm³ n/10 Kaliumbromat sind dann mit 5 zu multiplizieren werden.

Berechnung:

$$\frac{\text{verbrauchte cm}^3 \text{ n/10 KBrO}_3 \times 0{,}157}{\text{nichts als mole x 10}} = \%\text{ Phenol}$$

7.) Die Ausbeuten.

Im Jahresdurchschnitt wurden zur Herstellung von 100 kg Cyclohexanol 95 kg Rohphenol verbraucht; es wäre bei einer theoretischen Menge von 94 kg. Das sind rund 97 % Ausbeute.

Der Wasserstoff wird nur zu rund 70 % ausgenutzt. 30 % gehen durch Undichtigkeiten und durch Entspannen zur Aufrechterhaltung des Kreislaufdruckes verloren.

8.) Die Kapazität der Anlage.

Der Hydrierofen kann stündlich 160-170 l Cyclohexanol produzieren, das sind etwa 3,5 - 4,0 m³ pro Tag.

Die durchschnittliche Konstantproduktion eines Ofens beträgt rund 50 t Cyclohexanol.

Von den 13 eingebauten Öfen sind nur 6 mit 7 Betriebsöfen, mit Einrechnung von Reparaturen und damit Wechsel kleinere, etwa 300 t Cyclohexanol hergestellt worden, so daß zur Zeit der Aufteilung der zweiten Baustufe erforderlich.

9.) Der spezifische Verbrauch von Energien, Katalysator, Kontakt und Wasserstoff.

Zur Herstellung von 100 kg Rohcyclohexanol werden etwa verbraucht:

300 kg	Kohledruckdampf (10 atü)
400 kg	Niederdruckdampf (3 atü)
18 kWh	Elektrizität
14 m³	Kühlwasser
0,4-0,6 kg	Kontakt
100 m³	Reinwasserstoff

Der Wasserstoffverbrauch beim Spülen der Anlage ist rechnerisch gesondert worden. Der Verbrauch dürfte bei 3,5 m³/100 kg liegen.

10.) Die Hydrierung von Kresolen.

Kresole lassen sich in der gleichen Anlage unter den gleichen Bedingungen hydrieren. Die Tagesproduktion eines Ofens beträgt aber nur etwa 1,6 - 2,5 t Äthylcyclohexanol. Der Hydrierverbrauch ist um ein geringes höher.

Über den Kontaktverbrauch liegen noch nicht genügend Erfahrungen vor. Für m-Kresol aus der Destillation dürfte er bei 1,5 - 3,0 kg für 100 kg Äthylcyclohexanol liegen.

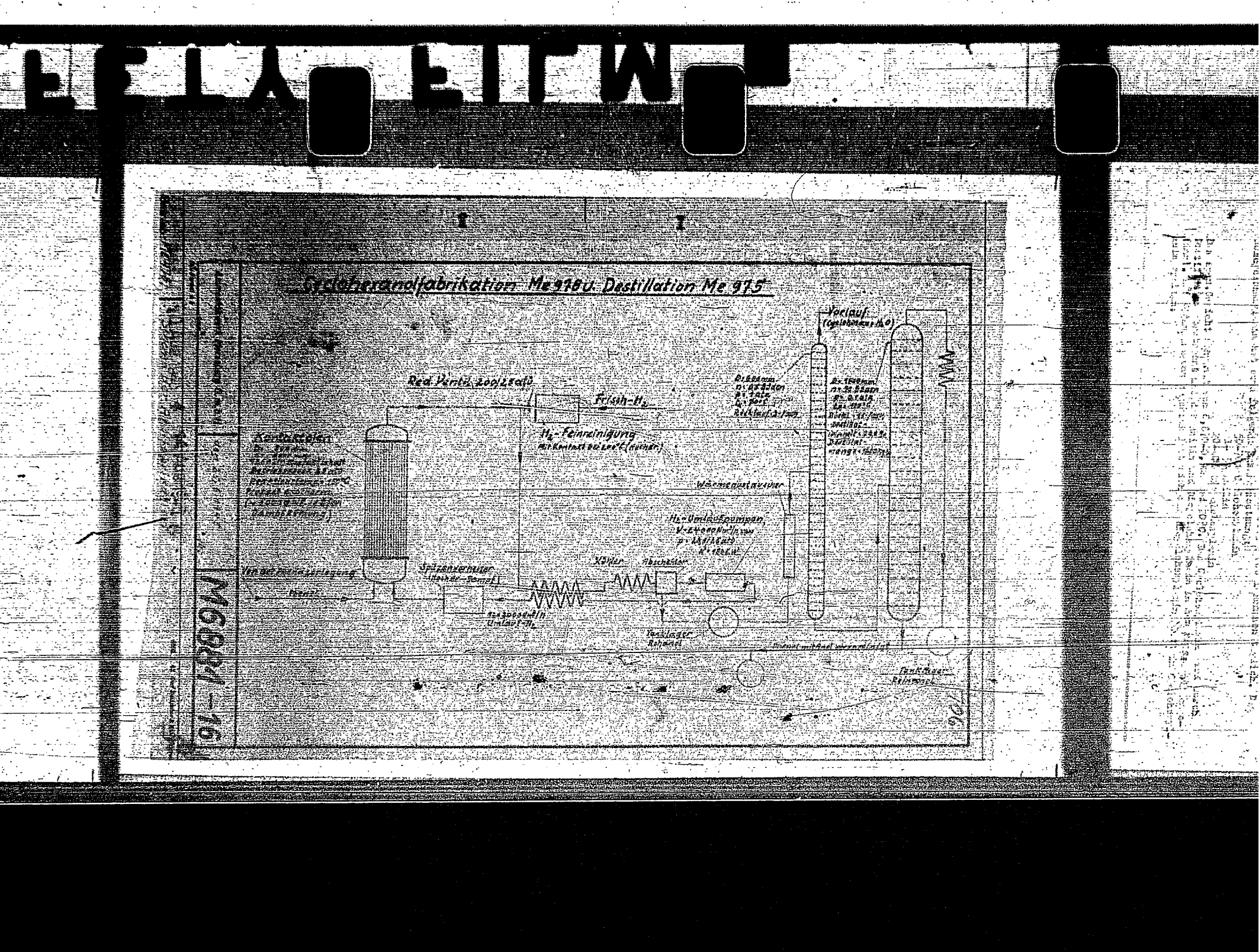
Für o-Kresol dürfte der Kontaktverbrauch nur etwa halb so groß sein, also 0,8-1,5 kg für 100 kg o-Äthylcyclohexanol.

11.) Die Hydrierung von Anilin.

In der Anlage sind bisher erst rund 50 t Anilin hydriert worden, sodaß noch keine grundlegenden Betriebserfahrungen vorliegen. Die Reaktionstemperatur beträgt 175-190 °C. Der Spitzenverbrauch ist zur Erreichung dieser Temperatur notwendig. Außerdem muß der Verdampfer gelegentlich auf diese Temperatur gebracht werden. Da aber bei dieser Temperatur zu viel Anilin verdampfen würde, müssen diesem nur etwa 1200 m³/h Wasserstoff durch den Ofen aufgeheizt werden. Der Ofen produziert dann etwa 2 000 l Rohamin täglich. Die Rohcyclohexylamin hat etwa folgende Zusammensetzung:

50-70 % Cyclohexylamin
1- 5 % Anilin
20-40 % Dicyclohexylamin

Das spez. Gewicht schwankt von 0,870-0,900 bei 20°C. Das Cyclohexylamin wird durch Destillation abgetrennt und das Anilin und Dicyclohexylamin in den Prozeß zurückgeführt. Mit gesamt von technisch 1a % bis 4a % Dicyclohexylamin erhalten.


Cyclohexanolfabrikation Me 918 u. Destillation Me 975
Rod Pertix 200/220
Frisch-H2
H2-Feinreinigung
Wärmeaustauscher
H2-Umlaufpumpen
Spritzenventile
Vorlauf
Rückstand
Reinalkohol

TITLE PAGE

6. Description of the manufacture of Cyclohexanone with flow diagram M 6882-16, building No 975.

Frame Nos. 707 - 710

Leuna-Werke, [illegible] Juni 1945

Die Grobchemikalienfabrikation

1.) Chlorkalk und Ätzkalk

2.) Beschreibung des Betriebes und der Betriebsbedingungen an Hand des Betriebsschemas

a) Der Weg des Produktes

b) Filtergasbeheizung

3.) Der spezielle Verdampfversuch mit Ammoniak

4.) Die Dehydrierung von Äthylenol

5.) Lage der Werkseinrichtungen

6.) Lieferung der Chemikalien für Kunden mit Bahnanschluß

Die Cyclohexanon-Fabrikation

1.) Der Chemismus und Allgemeines.

Der Dehydrierung des Cyclohexanols zum Cyclohexanon liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$C_6H_{11}OH = C_6H_{10}O + H_2 - 10{,}12\ Cal$$

Das Produkt muß also irgendwie gekühlt werden. Die Reaktion erfolgt an einem metallischen Zinkkontakt, der bis 450° C (Der Kontakt wird in Bitterfeld hergestellt). Das anfallende Rohprodukt hat etwa folgende Zusammensetzung:

0,3 - 0,5% Cyclohexen
0,1 - 0,2% Benzol
70 - 80% Anon
20 - 30% Anol
etwa 1% Diamin (Cyclohexylidencyclohexanon)

Das spezifische Gewicht beträgt 0,944-0,945 bei 20°C. Ein Ofen vermag etwa 300-400 l Cyclohexanol stündlich zu dehydrieren. Aus 100 kg Reinanol werden etwa 90 kg Rohanon erhalten.

Eine Ofenfüllung von 400 kg Kontakt = 450 kg vermag etwa 15 t Cyclohexanol zu Cyclohexanon zu dehydrieren. Sie braucht dazu 3-7 Monate.

2.) Beschreibung des Betriebes und der Betriebsbedingungen an Hand des Betriebsschemas.

a) Der Weg des Produktes.

Das reine Cyclohexanol wird in flüssigem Zustande mittels einer Kreiselpumpe durch beheizte Leitungen über ein Filter und eine Kondrossel in den Vorheizer gepumpt. Der Vorheizer besteht aus 3 Rohrbündeln, die mit Dampf geheizt sind. In ersten Rohrbündel, das aus Eisen besteht, wird das Cyclohexanol verdampft. In den beiden anderen Bündeln, die ausgekupferte Sichromal-8-Rohre besitzen, wird der Cyclohexanoldampf auf 450°C erhitzt. Vom letzten Rohrbündel geht der Dampf durch ein ausgekupfertes Rohr von oben in den Ofen.

Der Ofen ist ein vollständig ausgekupfertes Röhrenbündel mit 37 Sichromal-8-Rohren von 50 mm ϕ. Die Rohre sind mit etwa 4-6 l auf 10-25 mm Gasdurchgang trockenen Kontaktstücken gefüllt. Der Ofen wird ebenfalls durch Dämpfe auf 425-450°C erhitzt. Die Messung erfolgt durch 3 Thermoelemente. Der Kontakt in heißen Zustande luftempfindlich ist, muß er beim Aufheizen unter Stickstoff-, Wasserstoff- oder Kohlensäurespannung gehalten werden. Während des Betriebes herrscht im Ofen ein Überdruck von etwa 0,2-0,4 atm.

Das Anon wird anschließend in einen Schlangenkühler kondensiert und gekühlt. In dem Abscheider trennt sich das Kohanon vom Wasserstoff, der über einen Aktiv-Kohleturm geht, in dem letzte Spuren Anon absorbiert werden sollen. Die absorbierte Anonmenge ist aber so verschwindend gering, daß der Wasserstoff auch direkt ins freie gehen kann.

In dem Abscheider wird durch einen 2. Kammerkondensator ein Stand von Rohanon gehalten. Eine Kreiselpumpe schafft das Rohanon aus dem Abscheider in den Behälterlager. Die abgehende Menge wird von dem 2. Kammer-Kondensator gemessen und von einem Ovalrädchen gemessen.

b) Die Wärmeaufheizung.

Der Ofen und der Vorheizer werden durch zirkulierende Heißluft auf die erforderliche Temperatur gebracht. Die Heißluft wird in folgender Weise

In die Strecke vor den Ofen werden durch Gebläse stündlich je [illegible] (Kreiselrad) Heizgase und Luft eingeblasen, die dort verbrennen. Die heißen Gase

- 1 -

werden durch den von den Umwälzgebläse kommenden Luftstrom erfaßt und von oben nach unten über die Rohre des Ofens geführt. Von da geht die Heißluft über die drei Rohrbündel des Vorheizers zum Gebläse zurück. Der Ofen braucht etwa 2 stündlich um erreicht eine Temperatur von etwa 570°.

Vor dem Vorheizer befindet sich noch ein Ofen zur Erhitzung der Heizgase, die nicht in Betrieb genommen zu werden braucht, da die erforderliche Temperatur auch mit einer Kammer erreicht wird. Hinter dem Vorheizer befindet sich ein Schornstein, durch den die überschüssigen Gase abziehen.

Die Umwälzgeschwindigkeit ist durch eine Drosselklappe auf der Druckseite des Umwälzgebläses regulierbar.

Sämtliche Umwälzleitungen sind mit Chamotte ausgemauert.

3.) Der spezifische Verbrauch vergleicht für 100 kg Rohren.

100 kg Niederdruckdampf
2 m³ Kühlwasser
60 m³ Heizgas
12 kWh Elektrizität
0,03-0,05 kg Zn-Kontakt

4.) Die Dehydrierung von Methylcyclohexanol

o-Methylcyclohexanol läßt sich unter den gleichen Bedingungen und mit gleichem Umsatz dehydrieren wie Cyclohexanol.

m-Methylcyclohexanol, das durch Hydrieren von Kresol hergestellt wurde, läßt sich aus unbekannten Gründen nur mit sehr schlechten Umsätzen (0-5%) dehydrieren und schädigt den Katalysator.

Cyclohexanol Isolation No 915

TITLE PAGE

7. Description of the manufacture of Oxime and Luran (Caprolactam) with flow diagram M 5628-8.

Frame Nos. 711 - 713

Oxim- und Luran-Herstellung

Zu einer 10-12%igen Ammonnitritlösung wird bei 0°, eine ca. 60%ige Ammoniumbisulfitlösung in molekularer Menge zugegeben und bei derselben Temp SO_2 flüssig oder gasförmig eingeleitet. Das entstandene Hydroxylamindisulfonsaure-Ammonium wird in der Wärme (ca.90°) hydrolisiert zu Hydroxylaminsulfat, Ammonsulfat und freier Schwefelsäure. Dieses Lösungsgemisch wird auf ca. 20° herabgekühlt und mit der berechneten Menge Anon und Ammoniak oximiert. Die Vorgänge sind folgendermaßen:

a) Ammoniumbisulfit $H_2O + NH_3 + SO_2 = NH_4HSO_3$

Es wird am besten Kondenswasser verwendet. Es ist zweckmässig, die Bisulfitherstellung in schwach alkalischem Gebiete durchzuführen mit Hilfe eines pH-Messers. Die fertige Lösung wird ganz schwach sauer eingestellt. Die Temperatur der Lösung soll +15° nicht überschreiten.

Konstruktion und Material der Behälter, Leitungen und Pumpen

Die Rührbehälter sind aus Eisen und doppelt ausgemauert mit säurefesten Steinen und Asplitkitt. Der eisenverbleite Blattrührer läuft 30 Umdrehungen/Minute. Der Ammoniakkühlkörper besteht ebenfalls aus verbleitem Eisen. Die beiden Einleitungsrohre für Ammoniak und schweflige Säure sind aus V_2A, die Zu- und Abgangsleitungen sind aus gummiertem Eisen hergestellt. Für die Pumpen wird V_2A oder Bigüspumpen verwendet.

b) Reaktion (Herstellung von Hydroxylamindisulfosaurem-Ammonium)

Zu einer auf 0° heruntergekühlten Nitritlösung (~~XXXXXXXXXXXXXXXX~~) wird unter Rühren und fortlaufendem Kühlen die äquivalente Menge der hochkonzentrierten Bisulfitlösung (800 g Nitrit im Liter) zugegeben und danach so viel SO_2 eingeleitet, bis das Reaktionsgemisch schwach sauer ist. Beim Zusetzen des Bisulfits und Einleiten des SO_2 darf die Temperatur nicht über 0° steigen.

Material

Eisenbehälter, zweischichtig mit Asplit a ausgemauert, Kühlkörper V_2A, Rührer V_2A, Rührerwelle V_2A plattiert. Antrieb: Elektromotor 6,5 KW 1450 Umdrehungen/Minute Cyklogetriebe 1450-33, Stutzen und Deckel lose verbleit. Leitungen Porzellan.

c) Hydrolyse (Hydrolyse des Hydroxylamindisulfosaurem-Ammonium)

Die bei der Reaktion anfallende Lösung von Hydroxylamindisulfosaurem-Ammonium wird auf ca. 90° erwärmt und 15 Min. auf dieser Temperatur belassen und danach wieder auf ca. 20° abgekühlt. Da das verwendete, aus der Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Calciumnitrit gewonnene Ammonitrit noch Rest von Calciumnitrit enthält, wird bei der Hydrolyse etwas Gips abgeschieden. Dieser so anfallende Gips wird durch Filtration mit einem Drehfilter aus der Hydroxylaminsulfat-Lösung entfernt. Behälter 2-schichtig ausgemauert mit Asplit A und obere Schicht mit Asplit II, Rührer aus Lärchenholz, Deckel homogen verbleit, Heiz- und Kühlschlange V_4A, Stutzen keramisch Leitungen Porzellan. Antrieb: Elektromotor 6,5 KW 1450 Umdrehungen/Min. Cyclogetriebe 1450-33, Zwei tieferstehende Zwischenbehälter von derselben Beschaffenheit ohne Rührwerk, kalte Leitungen d sen gummiert, Drehfilter Imperial 5 m^2 Fläche gummiert. P.I.V. Getriebe regulierbar für 1-5 Umdrehungen/Min. Zuleitungen Porzellan, Abteilungen gummiert. Vakuumvorlagen: 1600 mm Ø, 5000 mm zyl. Länge-Inhalt 16 m^3, ausgemauert, zweischichtig mit Asplit A, Stutzen keramisch, Leitungen gummiert.

d) Oximierung.

Zu dem auf 20° heruntergekühltem Reaktionsgemisch wird die Äquivalente Menge Cycloheranon unter Abzug von 5% zugesetzt. Dann wird unter kräftigem Rühren solange gasförmiges oder flüssiges Ammoniak eingeleitet, bis neutrale Reaktion eingetreten ist. Dabei steigt die Temp. bis auf ca. 90° an (evtl. Kühlung). Das Oxim schwimmt als flüssige Schicht auf der Ammonsulfatlauge und wird nach halbstündigem Absetzenlassen abgetrennt. Das erhaltene Oxim hat einen Wassergehalt von ca. 4%.

Konstruktion der Behälter, Leitungen und Pumpen.

Oximierungsbehälter Eisen homogen verbleit, Rührer und Deckel homogen verbleit, Turborührer 120 Umdrehungen/Minute, Antrieb Elektromotor 17 KW 1450 Umdrehungen/Min., Wülfelgetriebe 1450-1 20, Leitungen verbleit und Porzellan.

Luran-Herstellung

Das Oxim wird mit Oleum zu Luran umgelagert. Das säurehaltige Reaktionsprodukt wird mit Ammoniak neutralisiert und das auf der gesättigten Ammonsulfatlösung schwimmende und als ölige Schicht bezeichnete wasserhaltige Laktam abgetrennt. Die ölige Schicht wird im Vakuum bei ca. 10-20 mm Hg vom Wasser befreit und bei 5-10 mm Hg zweimal destilliert. Das so erhaltene flüssige Laktam wird über Kühlwalzen als Schuppen zum Erstarren gebracht.

a) Umlagerung

In einen Rührbehälter, der bereits mit umgelagertem Produkt beschickt ist, werden unter Rühren und Kühlen gleichzeitig bei ca. 85° das flüssige Oxim und Oleum eingeleitet. Die Dosierung erfolgt durch vorgeschaltete Rotameter. Verhältnis von Oxim zu Oleum gewichtsmässig ungefähr 1 : 1. Das Reaktionsgemisch soll nach der Umlagerung einen Schwefelsäuregehalt von 55% haben. Das für die Umlagerung geeignete Oleum hat einen Gehalt an freiem SO_3 von 24-26%. Das aus dem Umlagerungsbehälter kontinuierlich abfließende Reaktionsgemisch wird in einem Nacherhitzer für kurze Zeit auf 150° erwärmt.

Der Umlagerungsbehälter besteht aus Eisen, der Rührer, die Kühlschlange, sowie die Einleitungsrohre für Oxim und Oleum sind V_2A, Zuleitungen für Oxim sind V_2A behoizt. für Oleum Eisen. Ableitung für das umgelagerte Produkt ist aus Eisen.

b) Neutralisation

Das aus der Umlagerungsapparatur abfließende Reaktionsgemisch wird mit 14% Ammoniakwasser bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die Temperatur soll 40° nicht übersteigen. Nach Beendigung der Neutralisation muß die wässrige Schicht mit Ammonsulfat gesättigt sein. Nach Absetzenlassen in Spitzbehältern wird die Mutterlauge von dem obenaufschwimmenden wässrigen Laktam (ölige Schicht) abgetrennt und letztere zur Destillation gegeben.

Neutralisationsbehälter aus Eisen, zweischichtig ausgemauert mit SVD bezw. Asplit A Kühlkörper und Pumpen aus V_2A, Rührer und Zuleitungen für umgelagertes Produkt Eisenverbleit, Einleitungsrohre V_2A, Ableitungen Porzellan.

c) Destillation

Die ölige Schicht (Laktam mit ca. 30% Wassergehalt) wird in eine Vakuumblase mit Hochdruckdampfheizung gefüllt und das Wasser als Vorlauf abgetrennt. Vakuum und Temperatur im Übergang steigen bis zur Beendigung der Vorlaufdestillation auf ungefähr 10 mm Hg und 120°. Die Apparatur ist so konstruiert, daß durch Umstellen bei diesen Bedingungen die Destillation des Laktams weitergeführt werden kann, d.h. 1 Kondensator und 1 Vorlaufbehälter werden abgeschaltet, dafür 2 Vorlagen eingeschaltet.

Die Blasen sind aus Eisen V_2A plattiert, Brüdenrohre, Vorlagen und Laktamzwischenbehälter sowie alle Leitungen für das destillierte Laktam sind aus Aluminium. Die Kondensatoren sind aus V_2A. Die Zuleitungen sowie die Behälter und Walzen zur Verfestigung des Laktams sind aus Aluminium oder V_2A.

Caclam - Herstellung

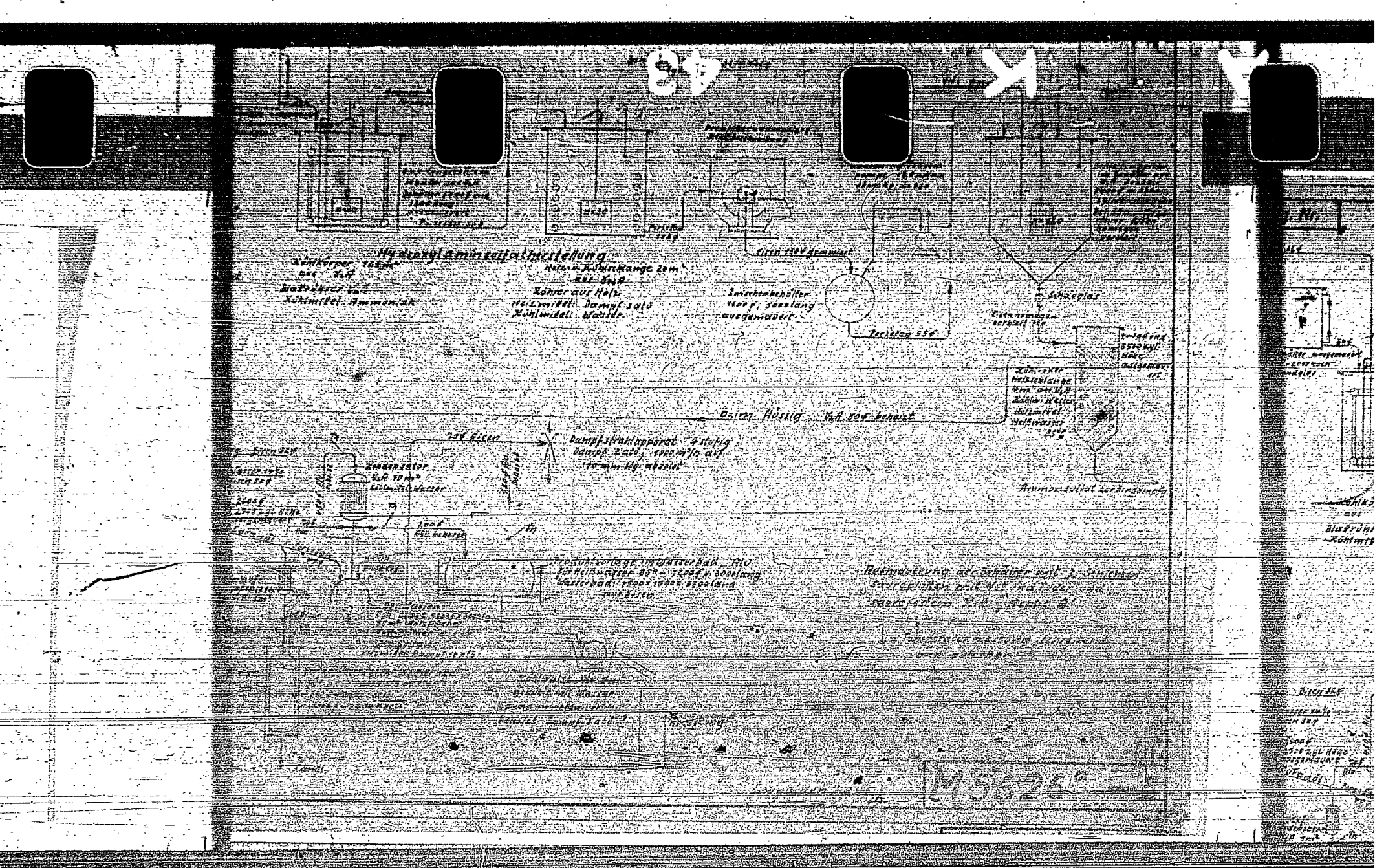
[redacted]

[redacted]

[redacted]

Caclam-Herstellung

Hydroxylaminsulfatherstellung



TITLE PAGE

8. Description of the adipic acid manufacture with flow diagram SK 31745, building Me 205.

Frame Nos: 714 - 716

den 27.8.45

Adipinsäure-Herstellung in Leuna.

Das Cyclohexanol wird mit Salpetersäure oxydiert. Nach Entfernen der in der Oxydationslösung befindlichen nitrosen Gase kristallisiert man durch Kühlung die rohe Adipinsäure aus. Die Adipinsäurekristalle werden abfiltriert und mit Mutterlauge der Reinkristallisation gewaschen. Die rohe Adipinsäure wird aufgelöst und nochmals durch Kühlung auskristallisiert. Nach Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen ist die Adipinsäure völlig rein. Sie genügt dann den Ansprüchen der Superpolyamidfabrikation, der Dyamin-, Adipol- und Esterherstellung. Die Mutterlauge der Reinkristallisation wird entweder mit nitrosen Gasen unter Druck wieder auf 62 % aufkonzentriert oder in einer Vakuumkolonne so viel Wasser abgetrieben, daß eine 62 %ige Säure resultiert. Ein Teil der Rohmutterlauge wird zur Gewinnung der Nebenprodukte wie Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure im Vakuum eingedampft.

1.) Oxydation.

In einem mit Rührwerk und Kühlschlange versehenen Behälter werden Cyclohexanol und Salpetersäure gleichzeitig eingeleitet, wobei die Temperatur 65°C nicht überschreiten soll. Die Konzentration der Salpetersäure beträgt anfangs 62 %, nach Beendigung der Reaktion 45 %. Die aus N_2, NO, NO_2 und CO_2 bestehenden Abgase werden zur Abscheidung übergegangenen Cyclohexanols und Salpetersäure durch einen Abgaskühler geleitet. Das Kondensat fließt in die Oxydation zurück. NO, NO_2 und CO_2 werden mit Kalkmilch absorbiert. Die Oxydationslösung wird durch Ausblasen mit Luft von nitrosen Gasen in Ausblasetürmen befreit. Diese Abgase nehmen den gleichen Weg wie die der Oxydation. Sämtliche Apparaturen und Leitungen bestehen aus V2A mit Ausnahme der Cyclohexanol führenden, welche aus Eisen hergestellt und beheizt sind. Blattrührer der Oxydation läuft 50 Umdrehungen pro Minute.

2.) Roh-Kristallisation.

Die Kristallisation wird unter Rührung mit Schlangenkühlung eingeleitet und nach Erreichen von 45°C durch Umpumpkühlung bis auf 10-15°C beendet. Je nach Temperatur des Kühlwassers wird gegen Ende Tiefkühlung angewandt. Sämtliche säureführenden Apparaturen bestehen aus V2A. Umdrehungszahl der Blattrührer 50 pro Min. Strömungsgeschwindigkeit in den Umpumpkühlern 2,5 pro Sek.

3.) Filtration.

Zur Filtration dienen V2A-Zentrifugen oder Steinzeugnutschen, die mit Igelittuch belegt sind. Filtrationsschwierigkeiten treten auf, wenn die Oxydationslösung zu viel Nebenprodukte enthält. In diesem Fall muß die Oxydationslösung teilweise aufgearbeitet und durch frische Salpetersäure verdünnt werden. Zum Waschen der Kristalle und Verdünnen wird Mutterlauge der Reinkristallisation benutzt.

4.) Reinkristallisation und Filtration.

Die rohen Adipinsäurekristalle werden bei 85°C aufgelöst und dann wie oben durch Kühlung ausgeschieden und filtriert. Zum Waschen der Reinkristalle und Ergänzen der Reinmutterlauge dient destilliertes Wasser. Alle Apparaturen, die mit der Säure in Berührung kommen, bestehen aus V2A.

Die rohen Adipinsäurekristalle werden bei 85°C aufgelöst und dann wie oben durch Kühlung ausgeschieden und filtriert. Zum Waschen der Reinkristalle und Ergänzen der Reinmutterlauge dient destilliertes Wasser. Alle Apparaturen, die mit der Säure in Berührung kommen, bestehen aus V2A.

5.) Trocknung.

Die Trocknung erfolgt mit einer Drehtrommel aus V2A, evtl. genügt auch V17F. Die Heizgase besitzen beim Eintritt 160°C, beim Austritt 80–100°C. Zur Heizung dient Gas oder Hochdruckdampf. Zur Schonung des Verpackungsmaterials wird das getrocknete Gut mit Luft in einer 2. Drehtrommel gekühlt und dann in Säcke verpackt. Die Abgase beider Trommeln ziehen durch ein Staubfilter. Material der Filtersäcke ist Igelittuch.

6.) Aufkonzentrierung.

Die Mutterlauge der Rohkristallisation enthält nach Verdünnen mit Waschlauge aus der Reinkristallisation ca. 40% Salpetersäure und die Nebenprodukte der Cyclohexanoloxydation wie Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure sowie einen Rest Adipinsäure. Sie wurde in der Nordanlage mit nitrosen Gasen unter Druck von 4,5 atü durch Umpumpen in einem V2A-Turm auf 62 % HNO_3-Gehalt gebracht. Der gleiche Effekt wird in der Südanlage durch Zugabe neuer 50%iger Salpetersäure und teilweiser Abtreibung des Wassers unter Vakuum (720 mm) bei 60°C in einer V2A-Kolonne erreicht.

7.) Nebenproduktgewinnung.

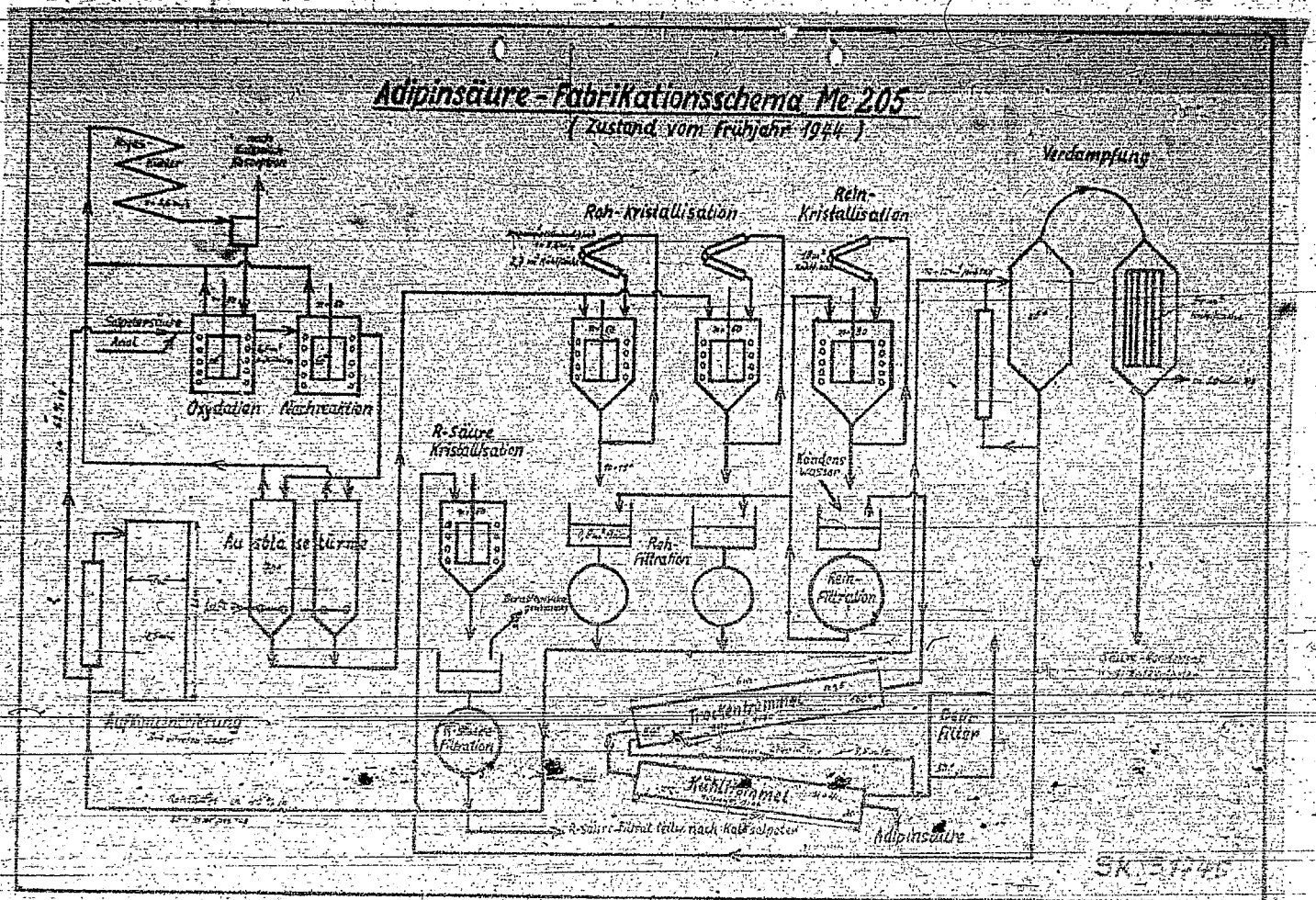
Neben Adipinsäure entstehen gleichzeitig Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure sowie eine geringe Menge nitrierter Stoffe. Die müssen von Zeit zu Zeit aus dem Säurekreislauf entfernt werden. Zu diesem Zweck wird ein Teil der Rohmutterlauge abgezweigt und in einer Vakuumkolonne mit Zwangsumlauf eingedampft (730–750 mm). Gegen Ende der Destillation wird Wasser zugegeben und die Temperatur bis auf 110°C gesteigert. Das erhaltene Dicarbonsäuregemisch dient zur Herstellung von Estern, Weichmachern und dergl. Aus ihm können auch nach einem hier ausgearbeiteten, aber technisch noch nicht angewandten Verfahren, die einzelnen Komponenten gewonnen werden. Das salpetersäurehaltige Destillat wird nach Aufkonzentrierung zur Oxydation oder Herstellung von Kalksalpeter benutzt. Die gesamte Apparatur besteht aus V2A. Die Ausbeute betrug in der Nordfabrik 86 % der Theorie. Sie kann bei guter Apparatur mit Nebenproduktgewinnung um einige Prozent gesteigert werden. In der Nordfabrik wurden benötigt zur Herstellung von 100 kg reiner Adipinsäure:

80	kg Cyclohexanol
132	kg HNO_3 als 100 %ig gerechnet
15	kg CaO
50	KWh
025	to ND Dampf
0,06	to HD Dampf
0,2	cbm Kondenswasser
11	cbm Heizgas

und nach Jahreszeit stark wechselnde Mengen Kühlwasser bzw. NH_3 zu Kühlzwecken.

Erfahrungszahlen für die Südfabrik liegen nicht vor, da diese bisher nicht betrieben wurde. Für Inbetriebsetzung der Südanlage wären 30 Schlosser und 20 Hilfsleute während 3 Monate nötig. Hiernach könnten ca. 20 moto Adipinsäure erzeugt werden. Nach weiteren 2 Monaten mit gleichen Kräften würde wahrscheinlich eine Kapazität von ca. 250 moto erreicht.

Die erste Anlage ist völlig zerstört. Sie kann nicht repariert werden.



Die erste Anlage ist völlig zerstört. Sie kann nicht repariert werden.

TITLE PAGE

9. The syntheses stages of Igamides A, B and U.

Frame No. 717

TITLE PAGE

X. 1. Über die oxydative Ringöffnung von o-Dioxybenzolen zu Muconsäurederivaten.
Dr. Günther Spengler, Munich.
The oxidative ring fission of the o-dioxy-benzenes to muconic acid derivatives.

Frame Nos. 718 - 738

Über die oxydative Ringöffnung von o-Dioxybenzolen zu Muconsäurederivaten

Bearbeiter: Dr. Ing. habil. Günter Spengler
Dr. Ing. Erhard Siegel

Über die oxydative Ringöffnung von o-Dioxybenzolen zu Lukonsäurederivaten

Im Rahmen der gestellten Aufgabe, ortho-Dioxybenzole oxydativ zu Lukonsäurederivaten zu sprengen, ergab es sich, als vordringlichste Forderung einige Anhaltspunkte über den Verlauf der oxydativen Ringöffnung zu gewinnen. Hier sollte der Reaktionsmechanismus an Hand der bereits bestehenden Verfahren so weit geklärt werden, daß Grundlagen zur Erzielung einer höchstmöglichen Ausbeute gefunden werden und Aussagen über die Brauchbarkeit und Wahl anderer anzuwendender Oxydationsmittel gemacht werden können.

Es wurde die von Böeseken gefundene Reaktion mit Peressigsäure ausgewählt, weil uns die Betrachtung der bereits durchgeführten Arbeiten zur Ringöffnung zu der Überlegung führte, daß diese bisher nur über primär oder intermediär über o-substituierte Kerne erfolgreich verliefen. Dabei war es gleichgültig, ob der ortho-substituierte Kern schon von der Oxydation vorlag oder sich im Verlauf der Reaktion erst bildete.

Sowohl die Methode der Ringöffnung von o-Nitrophenolen mit Hilfe von konz. Schwefelsäure[1] als auch die einfachen Phenole durch Peressigsäure[2] zeigten uns, daß die Reaktion nur über intermediär gebildete o-chinonide Körper verlaufen kann. Aus diesen Gründen wählten wir für unsere Versuche Brenzcatechinderivate, da hier die Bildung von o-chinoiden Körpern besonders naheliegend war.

Wir nahmen an, daß durch die Bildung eines o-chinoiden Körpers eine gewisse Festlegung zweier Doppelbindungen innerhalb des Kernes eintreten könnte, sodaß dadurch nicht mehr die gleiche Stabilität eines rein aromatischen Charakters erzielt wird und eine leichtere Angreifbarkeit den Ringen zwischen den beiden C=O-Bindungen erzielt werden müßte.

Obwohl orthochinonide Körper in ihrer allgemeinen Reaktionsweise oft den aliphatischen 1,2-Diketonen ähnlich, konnte uns ein Überblick über die oxydative Sprengung von aliphatischen 1,2-Diketonen auch keine Hinweise auf den zu erwartenden Abbaumechanismus aromatischer 1,2-Diketone bieten, zumal letztere infolge ihrer sehr geringen Beständigkeit leicht zu Nebenreaktionen und Polymerisationen neigen. Auch ist der Abbau aliphatischer o-Diketone in seinem genauen Verlauf noch nicht restlos geklärt.

720

Eine Übertragung der bisher für 1,2-Diketone aufgestellten Reaktionsmechanismen, die infolge völligen Fehlens isolierter Zwischenprodukte als nicht stichhaltig anzusehen sind, auf den Verlauf der Ringöffnung von o-Chinon, erschien uns deshalb als zu gewagt.

So ergab sich die Notwendigkeit, den Reaktionsverlauf an o-substituierten Aromaten von Grund auf zu erforschen.

Es war naheliegend, auf die Arbeiten von Böeseken zurückzugreifen, denn hier war ohne Klärung des Reaktionsverlaufes nicht zu ersehen, warum sich mit Hilfe einer organischen Persäure eine Reaktion verwirklichen ließ, die bei Anwendung des - als ihre Stammsubstanz aufzufassenden - Wasserstoffsuperoxyds und dessen Derivate nie erreicht werden konnte und warum hier die Reaktion immer in anderer Richtung verlief.

Da die Reaktion der Phenole mit Peressigsäure zu Mukonsäure nach Böeseken[2] "vermutlich" über intermediär gebildetes o-Chinon verlaufen soll und H. Pauly[3] bei der Oxydation von Phenolen mit H_2O_2 das Auftreten von o-Chinon als sicher nachweisen konnte, bedurfte die "Annahme" Böesekens noch ihrer analytischen Bestätigung. Es gelang uns, aus beiden Reaktionsgemischen, sowohl aus dem mit Peressigsäure, als auch aus dem mit H_2O_2, das Auftreten von o-Chinon als Dianilidochinonanil nachzuweisen. Also mußte, wenn o-Chinon nicht als Nebenprodukt, sondern als Zwischenglied bei der Mukonsäuredarstellung auftritt, der Einfluß des Oxydationsmittels erst nach Bildung des o-Chinons für den weiteren Verlauf der Reaktion entscheidend sein. Sofern jedoch die Oxydation der Phenole zu Mukonsäure in direkter Reaktion über das o-Chinon verlaufen sollte, konnte erwartet werden, daß Brenzcatechin eine 100 %ige, Phenol dagegen infolge o- und p-Dirigierens seiner OH-Gruppe nur max. eine 50 %ige Ausbeute an Mukonsäure zu geben vermag. Die Tatsache, daß Böeseken bei dem Abbau des Brenzcatechins weitaus schlechtere Ausbeuten als bei dem des Phenols erhielt, mußte demnach noch andere Ursachen haben. Da Brenzcatechin nach Willstätter[4] schon durch Silberoxyd zu o-Chinon oxydiert wird, war es nicht einzusehen, warum die Reaktion des Brenzcatechins mit Peressigsäure nicht bessere Ausbeuten, als sie Böeseken erhielt, ergeben sollte.

Unter diesem Gesichtswinkel wurden die Versuche Böesekens unter besonderer Berücksichtigung des Brenzcatechins wiederholt und zur Ergänzung des gewonnenen Bildes später noch andere Phenole und de-

ren Derivate wie Guayakol, Homobrenzcatechin, Kreosol, Veratrol und Diazetylbrenzcatechin herangezogen.

Schon unsere ersten Versuche zeigten, daß Brenzcatechin im Gegensatz zu Phenol außerordentlich leicht angegriffen wird. Die Oxydation die beim Phenol im Laufe von mehreren Tagen äußerst träge in Gang kommt, geht beim Brenzcatechin ohne ausreichende Kühlung mitunter explosionsartig vor sich und führt zu sehr stark verharzten Reaktionsprodukten. Dieses unterschiedliche Verhalten suchten wir dadurch zu erklären, daß die primär eintretende Substitution einer neuen OH-Gruppe am Phenolkern so langsam verläuft, daß die weitere sehr exotherm verlaufende Reaktion zu o-Chinon so langsam gesteuert wird, daß die Reaktionswärme immer wieder abgegeben werden kann.

Bei der Oxydation des Brenzcatechins, konnten wir sogleich die Bildung großer Mengen o-Chinon nachweisen, das in folge seiner hohen Bildungswärme die Reaktion weiter beschleunigt, sodaß o-Chinon unter dem starken Temperatureinfluß schneller polymerisiert, als die Peressigsäure im Stande ist es aufzuspalten.

Am o-Chinon unternommene Parallelversuche bestätigten uns diese Darlegung und ergaben wertvolle Hinweise. So läßt die Oxydation des Brenzcatechins mit Silberoxyd zu o-Chinon verläuft stark exotherm. Unter dem Wärmeeinfluß polymerisiert sich reines ortho-Chinon sehr schnell zu dunklen Harzen, entsprechend denen, die bei der Brenzcatechinoxydation auftreten. Hierbei wurde gefunden, daß die Harzbildung nur während der Entstehung des o-Chinons durch Spuren von Wasser sehr stark katalysiert wird, während bereits gebildetes o-Chinon in wäßrigen Lösungsmitteln noch einige Zeit haltbar ist.

Unter Berücksichtigung dieser, am o-Chinon gewonnenen Erfahrungen wurden die Oxydationen des Brenzcatechins unter Anwendung völlig wasserfreier Chemikalien durchgeführt.

Brenzcatechinoxydation

Als vordringlichste Aufgabe ergab sich nun die Erforschung der optimalen Versuchsbedingungen.

Um die günstigsten Reaktionstemperaturen zu ermitteln, wurden die folgenden Oxydationen des Brenzcatechins unter Kühlung bei Reaktionstemperaturen von +75° bis + 5°C durchgeführt und die Ausbeuten an Mukonsäure bestimmt. (Tabelle 1 weiter unten) Da nach den Vorversuchen zu urteilen, die Oxydation des Brenzcatechins gegenüber der des Phenols mit konzentrierter Peressigsäure so heftig waren, daß noch ein weiteren Abbau des Moleküls zu Fumarsäure und Koh-

lendioxyd unter starker Harzbildung stattgefunden hatte, wurde jetzt versucht, die Reaktion durch Verwendung eines Verdünnungsmittels zu mildern. Hierbei war die Wahl des anzuwendenden Lösungsmittels ein wichtiger Faktor. Es ist bekannt, dass Eisessig die Ringsprengung von Aromaten - oft unerwünscht, z.B. bei Bromierungen in diesem Lösungsmittel[5] - weitgehend begünstigt. Deshalb wurde innerhalb der ersten Versuchsreihen der Eisessig als Lösungsmittel bevorzugt. In Vorversuchen sollte die günstigste Temperatur zur Erzielung höchstmöglicher Ukonsäureausbeuten ermittelt werden. Die verwendete Peressigsäure war in den meisten Versuchsreihen nach der Vorschrift von Dakin hergestellt.

Temperaturabhängigkeit

Die erste Versuchsreihe zeigte, daß die Herabsetzung der Versuchstemperatur ein fast lineares Ansteigen der Ukonsäureausbeuten von 2 % auf 29 % zur Folge hatte. Diese Werte waren jedoch nicht immer reproduzierbar, da mehrere Versuche, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, oft ohne ersichtlichen Grund in der Ausbeute differierten und sich äußerlich schon durch ihre Farbtönungen unterschieden. Die folgende Tabelle zeigt näherungsweise die Abhängigkeit der Menge an gebildeter Ukonsäure (nach mehrmaligem Umkristallisieren) von der Versuchstemperatur.

T a b e l l e 1

Lösungsmittel	Peressigsäure	Temperatur	Ukonsäureausbeute (1 X umkrist.)
Eisessig	30 %ig	+ 70°C	ca. 2 %
"	"	+ 50°C	ca. 3-4 %
"	"	+ 40°C	ca. 5,5 %
"	"	+ 30°C	ca. 6,5 %
"	"	+ 25°C	ca. 9 %
"	"	+ 5°C	ca. 29 %

Einfluß des Lösungsmittels

Eine weitere Erniedrigung der Versuchstemperatur war bei der Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel infolge Auskristallisierens des Reaktionsgemisches nicht durchführbar, sodaß zuerst der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf den Oxydationsverlauf geprüft werden mußte, um dann nach einem Lösungsmittelwechsel die Temperaturabhängigkeit der Reaktion weiter zu untersuchen. Die Verwendung von Äthanol, Äthanol und Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel ergaben jedoch nur eine Verschlechterung der Ukonsäureausbeuten. Jedoch gelang es, in Äther-Eisessig-Mischungen die Reaktion zu brem-

nen und geringfügige Ausbeutesteigerungen zu erzielen.

Tabelle 2

Lösungsmittel	Peressigsäure	Temperatur t/°C	Mukonsäureausbeute
Äthanol 75 cm³	30 %ig	20	ca. 7 %
Äthanol "	"	20	" 6 %
Acetanhydrid	"	20	" 7,5 %
Eisessig-Äther	"	20	" 12 %
Äthanol 75 ccm	30 %	5	" 18 %
Äthanol "	"	5	" 14 %
Acetanhydrid	"	5	" 11 %
Äther "	"	5	" 30 %
Äther-Eisessig "	"	5	" 30 %

Weitere Bestimmungen ergaben, daß eine größere Verdünnung der Oxydationsgemische zwar eine weitere Herabsetzung der Oxydationsgeschwindigkeit verursachte, jedoch keine bemerkenswerten Einflüsse mehr auf die Mukonsäureausbeuten hatte. Auch die Verwendung mehr oder minder konzentrierter Peressigsäure übte auf die relativ stark verdünnten (75 ccm Lösungsmittel) Oxydationsgemische keinen größeren Einfluß aus und ergab keine Veränderung der Ausbeuten. Auch die Gesamtdauer der einzelnen Reaktionen war nur geringen Schwankungen unterworfen. Deshalb wurden die folgenden Oxydationen weiterhin mit 30 %iger Peressigsäure durchgeführt.

Oxydation bei tiefen Temperaturen

Als Fortsetzung der ersten Versuchsreihe (Tabelle 1) sollte durch weitere Erniedrigung der Versuchstemperaturen unter Verwendung von Eisessig-Äthergemischen als Lösungsmittel die günstigsten Bedingungen zur Erzielung einer höchstmöglichen Mukonsäureausbeute gefunden werden. Bei Temperaturen unter 0°C gingen die Reaktionen so langsam vor sich, daß oft auch mehr als 12 Stunden die Mukonsäureausscheidung eintrat. Die Reaktionsgemische verfärbten sich sehr langsam, oft nur bis zu einer schwachen Rotfärbung und hellten sich dann bei Beginn der Mukonsäureausscheidung, bei besonders gut verlaufenen Oxydationen, langsam wieder bis zu einer schwachen Gelbfärbung auf. Dabei wurde festgestellt, daß selbst unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen die Ausbeuten und der Reaktionsverlauf, in Bezug auf Farbtönung, Reaktionsdauer und Verharzung, oft so unterschiedlich verlief, daß nur die Beschaffenheit der verwendeten Peressigsäure für den Verlauf der Oxydation als aus-

schlaggebend zu betrachten war. Eine Meßreihe bei Temperaturen von 0- bis -55°C konnte nur unter Anwendung der gleichen Peressigsäure aufgestellt werden (Tabelle 3).

Tabelle 3

Lösungsmittel	Temperatur	Mukonsäureausbeute
Eisessig-Äther-gemisch 1:1	0°C	ca. 39 %
"	-9°C	" 40 %
"	-12°C	" 34 %
"	-20°C	" 41,5 %
"	-34°C	" 37 %
"	-44°C	" 37 %
"	-55°C	" 35 %

Hier zeigte sich, daß bei Reaktionstemperaturen von -15 bis -20°C die Mukonsäureausbeute ein Maximum erreicht hatte, während bei noch tieferen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit so stark abnahm, daß die im Laufe mehrerer Tage einsetzende Verlegung der Peressigsäure unter Bildung nachgewiesener geringer Mengen freien Wasserstoffsuperoxyds eine zusätzliche Verharzung des Oxydationsgemisches bewirkte, sodaß dadurch keine weitere Steigerung der Mukonsäureausbeute erzielt werden konnte.

Ausbeute-steigerung

Um alle Möglichkeiten zur katalytischen Beeinflussung der Chinonpolymerisation in Betracht zu ziehen, mußten die verwendeten Reagenzien auf ihren Reinheitsgrad geprüft werden. Dabei ergab es sich, daß weniger organische Verunreinigungen störend wirkten, als vielmehr die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser und freiem Wasserstoffsuperoxyd in der verwendeten Peressigsäure.

Zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle ergab sich die Notwendigkeit, die Darstellungsmethode der Peressigsäure soweit zu verbessern, daß eine möglichst hochkonzentrierte reinste Peressigsäure gewonnen werden konnte. Durch Einwirkung von 99-100 %igem Perhydrol auf ein Gemisch von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure und anschließende Destillation über eine isotherme Kolonne wurde eine den Ansprüchen genügende 96 %ige Peressigsäure dargestellt, deren Verwendung nach entsprechender Verdünnung eine fast schlagartige Steigerung der Mukonsäureausbeuten bei optimalen Versuchsbedingungen bis auf 85 %

d.Th. zur Folge hatte.

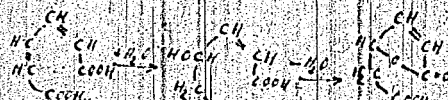
Bei der Durchführung dieser Versuche erwies es sich als unnötig, die Oxydationsgemische mehrere Tage hindurch bis zur Mukonsäureausscheidung konstant auf die betreffende Versuchstemperatur zu kühlen. Es genügte bei allen Oxydationen die Lösungen ca. 6 - 8 Stunden auf der betreffenden Versuchstemperatur zu halten und dann langsam bis auf Zimmertemperatur erwärmen zu lassen. Wie spätere Versuche zeigten, bildet sich in den ersten Stunden der Reaktion ein sehr empfindliches peroxydisches Zwischenprodukt, das sich besonders im Zustand seiner Entstehung bei etwas erhöhten Temperaturen explosionsartig unter Bildung von Kohlendioxyd zu harzigen Produkten zerlegt. Erst nach seiner weiteren Oxydation stabilisiert sich das Reaktionsgemisch soweit, daß es auch bei Zimmertemperatur bis zur Bildung der Mukonsäure weiter reagieren kann, ohne daß die Ausbeute dadurch beeinflußt wird.

Reaktionsprodukte

Über die erreichte Ausbeute hinaus ließ sich eine quantitative Überführung des Brenzkatechins in Mukonsäure nicht zu erzielen, sodaß angenommen werden konnte, daß selbst unter günstigsten Bedingungen in untergeordneten Maße Nebenreaktionen stattgefunden haben. Eine Identifizierung der entstandenen Harze erschien von vornherein nicht aussichtsreich. Wohl war zu erwarten, daß in den Polymerisaten noch Körper eingeschlossen seien, die durch sekundären Abbau der Mukonsäure entstanden sein konnten. Nach Böeseken[6] werden aliphatische Doppelbindungen durch Peressigsäure angegriffen. Demnach war zu erwarten, daß unter Versuchsbedingungen bei höherer Temperatur auch bereits die gebildete Mukonsäure durch Angriff ihrer Doppelbindungen weiter abgebaut werden konnte. Abbauprodukte der Mukonsäure konnten nicht gefunden werden. Der Versuch zeigte auch, daß das System konjugierter Doppelbindungen der Mukonsäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen selbst gegen konzentrierte Peressigsäure sehr stabil war. Die Extraktionen der harzigen Rückstände mit siedendem Chloroform ergaben im Gegensatz zu den Versuchen von Böeseken am Phenol und Brenzcatechin keine Maleinsäure. Ebenfalls konnte die Bildung von Fumarsäure nicht nachgewiesen werden. Ihre Entstehung konnte auch nicht aus Mukonsäure, sondern nur über einen oxydativen Angriff eines Aromaten in 1,4-Stellung über p-Chinon erfolgen. Ein solcher Angriff konnte beim Brenzcatechin unter unseren Bedingungen im Gegensatz zu dem des Phenols[2] nicht bestätigt werden.

Mucolakton-säure

Durch Extraktion der einzelnen Harze mit siedendem Benzol wurden dagegen Mengen 0,3-3,2 g großer farbloser Kristalle gewonnen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser, Aceton und Essigester übereinstimmend zwischen 128-132°C schmolzen. Die Analyse des Körpers bestätigte, daß hier das von Roldanne[7] bei der Oxydation der Phenole und Kresole entdeckte Lakton der cis-cis Mukonsäure vorlag. Der Körper reagierte stark sauer, bildete keine wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalisalze und ergab kein p-Nitrophenylhydrazon. Das Molekulargewicht wurde durch Titration mit n/20 Ba(OH)$_2$ als 144 für eine einbasische Säure, gegenüber dem theoretischen Wert 142, gefunden. Böseken[7] führte die Entstehung der Mucolaktonsäure durch die lange Einwirkungsdauer der Peressigsäure auf Mukonsäure zurück. Dagegen konnten wir feststellen, daß die Bedingungen zur Laktonisierung der Mukonsäure immer nur dann gegeben waren, wenn im Reaktionsgemisch unter der Einwirkung auch nur schwach wasserhaltiger Lösungsmittel und besonders bei höherer Temperatur Wasseranlagerung an eine Doppelbildung und Ringschluß nach dem bekannten Schema stattfinden konnte.



Vergleichsweise versuchten wir, unter ähnlichen Bedingungen Mucolaktonsäure aus cis-cis-Mukonsäure darzustellen. Die Versuche bestätigten uns, daß sich selbst reinste cis-cis Mukonsäure in wäßriger Lösung durch 12-stündiges Erwärmen auf ca. 80-100°C sogar in quantitativer Ausbeute laktonisieren läßt. Wir fanden den Schmelzpunkt des Laktons bei 128-132°C, gegenüber dem in der Literatur angegebenen Wert von 122-125°C.

Harze

Die extrahierten, gelb bis dunkelbraun gefärbten harzigen Rückstände waren sehr hygroskopisch und zeigten ein gutes Lösungsvermögen in Wasser, Methanol, Äthanol, Eisessig und Äther. In Methanol gelöst, ergaben die Polymerisate mit methylalkoholischer Quecksilberacetatlösung amorphe Fällungen von Quecksilberacetatanlagerungsverbindungen, die völlig unlöslich waren und sich bei Temperaturen über 70°C unter Abscheidung von Quecksilberoxyd wieder in harzige Produkte zerlegten.

Bei den Versuchen, die Karze zu destillieren, konnten im Kathodenstrahlvakuum bei ca. 80°C noch geringe Mengen Lactolaktonsäure abdestilliert werden. Bei höheren Temperaturen zersetzten sich die Rückstände ohne zu Destillieren.

Oxydation von Brenzcatechinderivaten

Wie eingangs erwähnt, sollte nach unseren Überlegungen eine oxydative Ringöffnung zu Mukonsäure nur über o-chinoide Zwischenprodukte möglich sein.

Um die direkte Bildung von o-Chinon als primäres Oxydationsprodukt zu verhindern, wählten wir für diese Versuche den Monomethyläther und Dimethyläther des Brenzcatechins und untersuchten nun nach erfolgter Blockierung einer bezw. zweier OH-Gruppen das Verhalten des Brenzcatechins gegenüber einem oxydativen Angriff.

Guajacol

Die Oxydation des Guajacols setzte erst verhältnismäßig langsam ein und war nach einer Woche noch nicht abgeschlossen. Aus den Reaktionsgemischen wurden überraschenderweise in geringer Ausbeute Mukonsäure und kleine Mengen Fumarsäure gewonnen. Die Reaktion zu Fumarsäure war also ähnlich der des Phenols[2] verlaufen. Daraus ergaben sich folgende Schlüsse: Durch die Unmöglichkeit der direkten Bildung von o-Chinon aus Guajacol wurde der Kern in p-Stellung zur Hydroxylgruppe substituiert und über das entstehende p-Chinonderivat zu Maleinsäure abgebaut, die sich in die beständige Fumarsäure umlagerte. Beachtenswert war jedoch, daß es nicht möglich war, eine neue o-Substitution des Kernes nachzuweisen, die β-Äthoxy-Mukonsäure ergeben müßte. Die Gewinnung der geringen Menge reiner cis-cis Mukonsäure ließ nur darauf deuten, daß infolge der langen Einwirkungsdauer der Peressigsäure der Methyläther zum Teil gespalten wurde und das freiwerdende Brenzcatechin über o-Chinon zu Mukonsäure reagierte. Die Möglichkeit einer verseifenden Wirkung bietet sich aus der Analogie zu den Arbeiten von Lucck und Eppinger[3], die eine glatte Verseifung von Acetylsalicylsäure durch Perhydrol erreichten.

Die folgenden Untersuchungen sollten uns nun bestätigen, ob die Peressigsäure eine verseifende Wirkung auf die Äther ausübt, oder ob sie oxydativ abbaut.

Veratrol

Da der Dimethyläther des Brenzcatechins (Veratrol) ebenfalls - zwar noch langsamer als das Guajacol - durch Peressigsäure abgebaut wurde, untersuchten wir das Verhalten des Brenzcatechins nach Blockierung beider OH-Gruppen durch Veresterung mit Essigsäure.

Diacetyl-Brenzcatechin

Auf Grund der Beobachtungen von Lacek lag nun der Schluß nahe, daß die Peressigsäure das Diacetylbrenzcatechin verseifen würde. Hier zeigte sich jedoch, daß das Diacetylbrenzcatechinderivat lange Zeit hindurch nicht angegriffen wurde. Ein geringfügiger Angriff konnte erst nach bereits erfolgter Selbstzersetzung der Peressigsäure unter Bildung von freiem (nachgewiesenem) Wasserstoffsuperoxyd beobachtet werden. Aus diesem Verhalten ergab sich nun die Folgerung, daß die Peressigsäure keine verseifende Wirkung auf die Methyläther des Brenzcatechins ausübt, sondern daß die Methoxylgruppe oxydativ abgebaut wird.

Um das bisher gewonnene Bild abzurunden, wurden auch kernsubstituierte Brenzcatechinderivate wie Homobrenzcatechin und dessen Monomethyläther, das Kreosol, untersucht.

Homobrenzcatechin

Der Verlauf der Oxydation des Homobrenzcatechins ergab in völliger Übereinstimmung mit der des Brenzcatechins in guter Ausbeute die erwartete β-Methylmukonsäure und die entsprechenden Neben- und Zwischenprodukte. Auch hier ließen sich aus den gelbbraunen, verharzten Rückständen durch Extraktion mit siedendem Benzol und Toluol Spuren eines grobkristallinen Körpers gewinnen, der bei 126-125°C schmolz und wahrscheinlich das Lakton der β-Methyl-Mukonsäure war. Eine Analyse der Substanz konnte Mangels der geringen gewonnenen Mengen nicht durchgeführt werden. Zum Vergleich wurde nach der Vorschrift von Pauly und Will[9] β-Methyl-$\alpha\gamma$-Crotonlakton-$\alpha\gamma$-Essigsäure durch Ringsprengung von o-nitro-p-Kresol mit konz. Schwefelsäure dargestellt. Ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen ergab keine Schmelzpunktdepression, sodaß der gefundene Körper mit aller Wahrscheinlichkeit als das Lakton der β-Methylmukonsäure anzusprechen war.

Kreosol

Die Oxydation des Monomethyläthers des Homobrenzcatechins (Kreosol), entsprach in ihrem Verlauf ebenfalls der des Guajacols und lieferte in sehr geringer Menge β-Methylmukonsäure.

Zwischenprodukte

Trotz erfolgreicher Steuerung der Ringöffnung von o-Diphenolen konnte ohne aufgefundene Zwischenprodukte noch keine Formulierung des oxydativen Angriffes aufgestellt werden. Deshalb versuchten wir noch während des Reaktionsprozesses ein relativ beständiges Zwischenglied abzufangen. Durch schonendste Aufarbeitung eines nicht zu Ende reagierten Oxydationsansatzes des Brenzcatechins unter Einhaltung tiefer Temperaturen gelang es, einen neuen kristallinen Körper zu isolieren. Um ihn ausschließlich in größeren Men-

ge zu gewinnen, wurde das Verfahren modifiziert.
Durch Eintragen festen Brenzcatechins in eine auf -20°C abgekühlte, hochkonzentrierte Peressigsäure wurde das entstehende Zwischenprodukt in größerer Menge zur Kristallisation gebracht und isoliert. Die Gewinnung des entsprechenden Zwischenproduktes der Homobrenzcatechinoxydation war dagegen außerordentlich schwer, da der Körper ein so erhöhtes Lösungsvermögen zeigte, daß er nur in Spuren aus dem Reaktionsgemisch zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es gelang nur in wenigen Fällen, eine geringe Ausscheidung farbloser Kristallnadeln zu erzielen. Die abfiltrierten Kristalle verwitterten sehr schnell unter Veränderung ihrer Kristallkonstruktur und lagerten sich nach mehreren Stunden vollkommen in ß-Methyl-Mukonsäure um. Es gelang nicht, das Zwischenprodukt so rein darzustellen, daß seine chemischen und physikalischen Daten bestimmt werden konnten.

Analyse

Die Analyse des aus dem Brenzcatechin gewonnenen, neuen Körpers war infolge seiner Unbeständigkeit erschwert. Das reine Produkt zeigte Peroxydreaktionen und zerlegte sich explosionsartig beim Erwärmen auf 112°C (corr.) ohne zu schmelzen. Die Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen des Peroxydes ergaben die Formel $C_6H_8O_6$. - Da diese Substanz durch Oxydation des Brenzcatechins erhalten wurde, dürfte sie als Abbauprodukt nur 6 Kohlenstoffatome enthalten. Um das Auftreten der beiden überzähligen Kohlenstoffatome zu erklären, konnte angenommen werden, daß hier ein Acetylderivat vorliegt. Eine quantitative Bestimmung der Acetylgruppen[10] bewies die Anwesenheit einer veresterten Acetylgruppe. Dementsprechend mußte die Stammsubstanz mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten. - Um ihr Auftreten zu erklären, konnte nur angenommen werden, daß in diesem Körper entweder der Brenzcatechinring noch erhalten ist, oder daß durch nachträgliche Oxydation der schon gebildeten Mukonsäure eine der beiden Doppelbindungen zu einem Diol oxydiert wurde, deren eine Hydroxylgruppe durch die im Reaktionsgemisch vorhandene Essigsäure acetyliert wurde. Doppelbindungen, selbst im konjugierten System, werden wie Beispielen zeigt, oft zu Äthylenoxyden oxydiert, die zu Monoacetaten der Diole führen.
Dieser Formulierung entsprechend müßte Mukonsäure den folgenden Körper ergeben:

Diesem Körper kommt jedoch die Formel $C_8H_{10}O_7$ zu. Er würde auch in seinem chemischen Verhalten nicht auf den gefundenen Körper, der Peroxyreaktionen zeigt, hinweisen.

Da die gefundene Substanz, nach ihren Reaktionen zu urteilen, auch ein Ester der Peressigsäure sein konnte, wurde ihre Peroxydzahl durch jodometrische Titration bestimmt. Überraschenderweise ergab die Bestimmung die Anwesenheit von zwei Peroxydbrücken.

Eine katalytische Reduktion des Peroxydes sollte nun zu identifizierbaren Spaltprodukten führen, aus denen die Struktur des Körpers und die Lage der Peroxydbrücken zu rekonstrieren sein sollte. Durch Reduktion mit wäßriger Ferrosulfatlösung wurde neben erheblichen Mengen harziger Substanzen rein cis-cis Muconsäure als Spaltprodukt erhalten und identifiziert. Ihre Entstehung bewies, daß das peroxydische Produkt mindestens zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten muß.

Um das Peroxyd so schonend abzubauen, daß Verharzungen vermieden werden und alle Spaltprodukte erhalten bleiben, wurde es mit Wasserstoff am Palladiumkontakt hydriert. Eine qualitative Hydrierung ergab nach der Absättigung der Substanz als Spaltprodukte Essigsäure und einen farblosen, kristallinen Körper, dessen Analyse Adipinsäure ergab. Das Auftreten der Essigsäure als Spaltprodukt wies darauf hin, daß an der Stammsubstanz eine veresterte Peracetylgruppe vorhanden war, die nach Hydrierung ihrer Peroxydbindung als Essigsäure abgesprengt wurde. Da die Lage der zweiten Peroxydbrücke aus dem Spaltprodukt Adipinsäure nicht zu ersehen war, sollte eine quantitative Hydrierung des peroxydischen Körpers - durch Bestimmung der aufgenommenen Wasserstoffmenge - weitere Rückschlüsse auf den Abbau und auf die Konstitution des Körpers ermöglichen. Es zeigte sich, daß die Substanz nur die Menge Wasserstoff für die Absättigung von 2 Doppelbindungen und nur einer Peroxydbrücke (insgesamt 3 Mol H_2) aufnahm. Ein Diagramm der aufgenommenen Wasserstoffmenge pro Zeiteinheit ergab, daß ein H_2-Molekül im Gegensatz zu den beiden anderen außerordentlich rasch aufgenommen wurde.

Die Reaktionsprodukte dieser Hydrierung waren wiederum Essigsäure und Adipinsäure. Da letztere nur aus Intermediär gebilde-

torkukonsäure entstanden sein konnte, wurde vergleichsweise cis-cis Mukonsäure unter den gleichen Bedingungen im Palladiumkatalysator hydriert. Diese Hydrierung verlief, wie zu erwarten war, vollkommen stetig und ergab unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff als Endprodukt ebenfalls Adipinsäure. Entsprechend der gefundenen Summenformel konnte der Körper nur noch eine freie Hydroxylgruppe enthalten.

Die Titration der in Wasser gelösten Substanz mit n/10 Natronlauge führte zur Zersetzung und ergab keinen scharfen Endpunkt. Bei dem Versuch, die in Alkohol gelöste Substanz mit alkoholischer Natronlauge zu titrieren, wurde die Ausfällung eines weißen Natriumsalzes des peroxydischen Körpers beobachtet, das sich sehr schnell wieder zersetzte und die in reiner Form isoliert werden konnte. Dagegen ergab die Methylierung mit Diazomethan den gesuchten Methylester, der außerordentlich unbeständig und hygroskopisch war. Er löste sich fast in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht und konnte durch Umkristallisieren aus Toluol in sehr geringer Ausbeute rein erhalten werden. Die farblosen Kristallnadeln verpufften bei ca. 98°C ohne zu schmelzen.

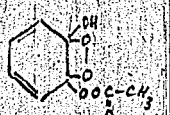
Konstitutionsermittlung

Aus den durchgeführten Bestimmungen ergaben sich für die Konstitution des Produktes folgende Anhaltspunkte:

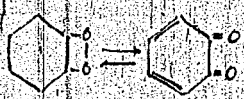
1.) Molekulargewicht = 200
2.) Formel = $C_8H_8O_6$
3.) Der Körper enthält 2 Peroxydgruppen
4.) " " " 1 Peracetylgruppe
5.) " " " 1 OH-Gruppe
6.) " " zeigt keinen Olefincharakter
7.) Katalytische Reduktion spaltet in Essig- und Mukonsäure
8.) Die hydrierende Spaltung ergibt Essig- und Adipinsäure
9.) Für die Hydrierung der Doppelbindungen und Peroxydbindungen werden insgesamt 3 H_2 aufgenommen
10.) Dichte D_{20} 1,336

Diese Bestimmungen ergeben, daß in dem Körper die Mukonsäure schon vorgebildet sein muß. Es kann jedoch kein Oxydationsprodukt, sei es ein Peroxyd oder acetyliertes Diol der Mukonsäure, sein, da die Spaltprodukte zeigen, daß an keinem der 4 mittelständigen Kohlenstoffatome eine Substitution stattgefunden hat. Da sich aus der Formel $C_8H_8O_6$ weder ein Peroxyd noch ein Acetylderivat einer aliphatischen Dicarbonsäure aufstellen läßt, liegt der Schluß na-

he, daß der Körper ein Peracetylderivat eines Brenzcatechinperoxydes folgender Struktur ist:



Für diese Annahme sprechen auch folgende Beobachtungen: Die Oxydation des Brenzcatechins führt zum o-Chinon, das sich nach Willstätter[11] primär über eine farblose Peroxydform folgender Struktur bildet und sich schnell, bis zur Erzielung eines Gleichgewichtszustandes zu der roten Form stabilisiert. Bei tiefen Temperaturen verschiebt sich dieses Gleichgewicht mehr zu Gunsten der Peroxydform[12], die sich aus dem roten Chinon zurückzubilden vermag.

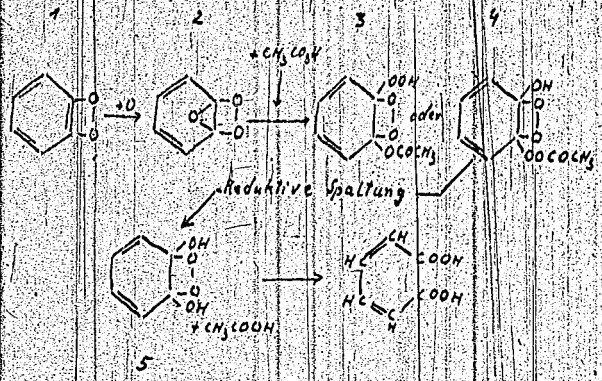


Bei der Oxydation des Brenzcatechins mit Peressigsäure sind diese Möglichkeiten zur primären Bildung der Peroxydform bei tiefen Temperaturen ebenfalls gegeben. Die äußere Betrachtung unserer Reaktionsgemische zwischen +75 und -55°C zeigte, daß Hand in Hand mit der Unterdrückung der Chinonpolymerisation eine abnehmende Farbtönung vom tiefsten dunkelbraun bis in hellrot zu beobachten war. Diese, durch das Auftreten von o-Chinon bezw. dessen Polymerisationsprodukten bedingte Färbung konnte bei optimalen Versuchsbedingungen völlig unterdrückt werden, sodaß die Reaktionsgemische oft nur eine hellgelbe Farbe zeigten. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die primär entstehende farblose Form des o-Chinons unter günstigen Bedingungen so beständig ist, daß sie durch oxydativen Angriff schneller verändert werden kann, als sich der Gleichgewichtszustand unter Bildung der roten Form einstellen kann.

Das Vorhandensein einer peroxydischen Brücke zwischen zwei C-Atomen des farblosen o-Chinons wird nicht ohne Einfluß auf die Bildungskräfte des Moleküls sein und auch die p-Elektronen der beteiligten C-Atome in einer Richtung zu dirigieren. Unter Annahme der Stabilisierung zu einer Doppelbindung zwischen den beiden die Peroxydbrücke tragenden Kohlenstoffatomen ergibt sich eine Analogie zu dem Reaktionsverlauf an aliphatischen Doppelbindungen. Die Oxydation aliphatischer Doppelbindungen führt in

nicht dissoziierten Lösungsmitteln zu Äthylenoxyden, in dissoziierten Lösungsmitteln wie Eisessig zu den Monoacetaten der entsprechenden Diole[13].

Unter diesen Voraussetzungen kann die Oxydation des farblosen o-Chinon (1) mit Peressigsäure ebenfalls zu einem Äthylenoxyd führen, das analog den aliphatischen Äthylenoxyden durch Anlagerung von Säuren zu dem Monoester eines Diols aufgespalten werden kann. Eine Anlagerung von Peressigsäure kann somit zu dem Körper 3 oder 4 führen.



5

Die Formel 3 kann für die Konstitution des peroxydischen Körpers nicht zutreffen, da sowohl eine Hydrierung als auch eine katalytische Reduktion mit Ferrosulfat die Acetylgruppe nicht abspalten würde. Der Körper 4 dagegen muß - wie auch die Versuche an dem aufgefundenen Produkt zeigen - unter diesen Bedingungen die veresterte Peracetylgruppe abspalten und dadurch intermediär den symmetrisch gebauten Körper 5 ergeben, der sich sofort unter Aufspaltung des Ringes zu Lukonsäure stabilisiert. Das Diagramm der Hydrierung läßt ebenfalls darauf schließen, daß zuerst die Peracetylgruppe sehr schnell abhydriert wurde und dann erst langsam die konjugierten Doppelbindungen der resultierenden Lukonsäure hydriert wurden. Daß die Umlagerung des Körpers 5 sehr schnell und quantitativ verlaufen muß, geht daraus hervor, daß im Laufe der Reduktion die peroxydische Gruppe des Kernes nicht mit hydriert wurde, die sonst wieder Brenzcatechin ergeben würde, das

nicht nachgewiesen werden konnte. Die Tatsache, daß das Produkt nur 3 Mol H_2 aufnahm bewirkt, daß vor der Hydrierung der beiden Doppelbindungen nur die Peracetylgruppe hydrierend abgespalten wurde, während die zweite sich auf der Peroxylzahl ergebende Peroxydgruppe solange erhalten blieb, daß sie sich unter selbständiger Umlagerung in die Diketoform zu Mukonsäure umlagerte, welche im weiteren Verlauf zu Adipinsäure hydriert wurde. Die Formel für das peroxydische Zwischenprodukt ergibt sich demnach als 1-Oxy-1,2-Peroxy-2-Peracetyl-Cyclohexa-3,4-5,6-dien.

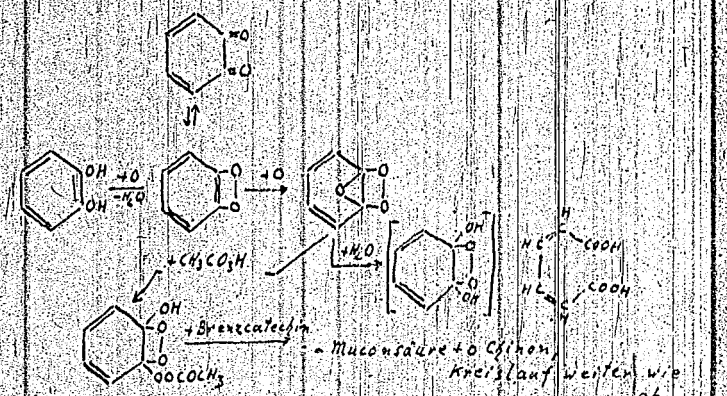
Es blieb nun noch die Frage zu klären, ob das peroxydische Produkt als ein Zwischenprodukt zur Mukonsäure, oder als ein Nebenprodukt dieser Reaktion zu werten sei. Eine Erklärung geben folgende Versuche:

Nach dem Zusammenbringen des peroxydischen Körpers mit einer Brenzcatechinlösung trat bald eine Oxydation der Brenzcatechine ein. Bei Reaktionstemperaturen über 0°C konnten wir in diesen Gemischen die Bildung von rotem o-Chinon nachweisen, während der perox. Körper in fast quantitativer Ausbeute zu Mukonsäure reduziert wurde. Bei tieferen Temperaturen verläuft die Reaktion entsprechend langsamer. In diesem Zusammenhang interessiert auch die Beobachtung, daß das Peroxyd in organischen Lösungsmitteln unter dem Einfluß geringer Spuren Wasser im Laufe der Zeit einer selbständigen Verseifung und Spaltung zu Mukonsäure unterliegt. Diese Neigung zur Selbstzerlegung ist bei dem aus Homobrenzcatechin gewonnenem entsprechendem Produkt bereits so stark, daß es sich schon an der Luft in kurzer Zeit in ß-Methylmukonsäure umwandelt.

Auf Grund dieser Feststellungen kann der peroxydische Körper als ein Zwischenprodukt bei der oxydativen Ringöffnung der Phenole mit Peressigsäure angesehen werden.

Reaktionsverlauf

An Hand der isolierten Zwischenprodukte, des o-Chinons und des peroxydischen Körpers, ergibt sich der Gesamtverlauf der Ringöffnung nach folgendem Schema:



Parallel-versuche

Um die Formulierung des Reaktionsmechanismus weiter zu stützen, wurde das Verhalten des roten o-Chinons und das der Leukoform gegenüber dem oxydativen Angriff mit Peressigsäure untersucht.

Dabei wurde beobachtet, daß durch Spuren von Wasser, wie es auch nicht sorgfältig getrocknetem Silberoxyd die Ausbeuten an farblosem sowie an rotem o-Chinon unter Bildung dunkelbrauner Polymerisate stark herabgesetzt wurden, während bereits reines, isoliertes o-Chinon gegenüber wasserhaltigen Lösungsmitteln erheblich länger beständig ist. Nach dem Zusammenbringen der farblosen Form mit Peressigsäure bildete sich fast schlagartig in quantitativer Ausbeute Lukonsäure. Im Gegensatz dazu reagierte rotes o-Chinon bedeutend langsamer und ergab neben Lukonsäure auch geringe verharzte Anteile. Die Ausbeuten konnten bei tiefen Temperaturen infolge Rückbildung der farblosen Form gesteigert werden.

Die außerordentlich große Empfindlichkeit der farblosen Form gegenüber Spuren von Wasser erklärt, daß alle Versuche zu Ringöffnung des Brenzcatechins durch wasserhaltige Oxydationsmittel wie z.B. Wasserstoffsuperoxyd, fehlschlugen und in anderer Richtung verliefen. Trotzdem wurde die Angreifbarkeit des o-Chinon durch H_2O_2 untersucht. Durch Anwendung von Katalysatoren wurde die Oxydationsgeschwindigkeit des Perhydrols so erhöht, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit überschritten wurde und eine 40 %ige Lukonsäureausbeute erzielt werden konnte. Eine direkte Oxydation des

des Brenzcatechins durch Perhydrol unter Verwendung von Katalysatoren führte unter dieser heftigen Einwirkung auch zu einem tieferen Angriff des Kernes und ergab nur Spuren von Mukonsäure.

Zusammenfassung

Aus unseren Versuchen ergibt sich nun, daß eine oxydative Ringsprengung von Phenolen zu Mukonsäurederivaten in jedem Fall nur möglich ist, wenn es gelingt, diese primär zu o-Chinonderivaten zu oxydieren. Diese Möglichkeit ist durch die Oxydation von o-Dioxybenzolen besonders gegeben. Hier bei konnten wir als erstes Zwischenprodukt o-Chinon nachweisen und fanden dabei, daß diese Reaktion nur bei Temperaturen unter -10°C und unter völligem Ausschluß von Wasser in guter Ausbeute möglich ist, da das o-Chinon dadurch sehr schnell polymerisiert und der weiteren Reaktion entzogen wird. Ferner wurde festgestellt, daß das o-Chinon ausschließlich in seiner farblosen Peroxyqform - die entweder im Zustand des Entstehens oder durch Umlagerung bei tieferen Temperaturen aus der roten Form zu erzielen ist - in der gewünschten Richtung weiter reagiert. Ein zweites aufgefundenes Zwischenprodukt, das als ein Derivat des farblosen o-Chinons angesprochen werden kann, bestätigte noch diese Tatsache, und erklärte durch seine Konstitution und durch sein chemisches Verhalten den gesamten verwickelten Reaktionsverlauf der oxydativen Ringöffnung mit Peressigsäure zu Mukonsäurederivaten.

Die Isolierung bezw. Darstellung von 2 neuen peroxydischen Körpern bewies den außerordentlich seltenen Fall der Existenz und Beständigkeit einer Peroxydbrücke über zwei miteinander gekoppelten Kohlenstoffatome.

Oxydationsversuche mit Ozon

Auf Grund der Ergebnisse, die unsere Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsverlaufes der oxydativen Ringöffnung von o-Dioxybenzolen mit Hilfe von Peressigsäure zeigten, wurde anschließend versucht, mit ozonhaltiger Luft als Oxydationsmittel eine entsprechende Reaktion einzuleiten, mit dem Ziel, zu den gleichen Endprodukten, wie beispielsweise Mukonsäure, zu gelangen.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde wiederum als Modellkörper Brenzcatechin in den verschiedenartigsten indifferenten aliphatischen Lösungsmitteln angewendet. Unsere ersten Versuchsreihen zeigten, daß es praktisch möglich ist, selbst bei der Verwendung

von Ozon als Oxydationsmittel, eine oxydative Aufgriffnung des aromatischen Kernes in dem erstrebten Sinne zu bewirken, wenn dafür Sorge getragen wird, daß die Reaktion betreffs einwirkender Ozonmenge, Konzentration des Ozon-Gas-Gemisches und der Einwirkungsdauer richtig gesteuert wird.

Da bei diesen Oxydationsversuchen, ähnlich dem mit Peressigsäure durchgeführten, die Bildung der Mukonsäure und den sich verhältnismäßig rasch bildenden Vorstufen längere Zeit in Anspruch nimmt, war es nötig, auch die Gesamtdauer des hier als Oxydationsmittel wirkenden Gas-Gemisches weitgehend heraufzusetzen. Demzufolge konnten nur relativ schwache Ozonkonzentrationen angewendet werden, um eine Zerstörung der erwünschten Zwischen- und Endprodukte durch Überozonisation weitgehend zu verhindern. Im Interesse der Vergleichsmöglichkeit und zum Auffinden der jeweils optimalen Versuchsbedingungen, wurden die Versuchsreihen immer mit gleichen Ozonkonzentrationen durchgeführt. Durch stufenweise Variation der einwirkenden Ozonmenge bezw. Abstufen der Einwirkungsdauer der ozonhaltigen Luft, wurden die Ausbeuten an gebildeter Mukonsäure tabellarisch erfaßt und das Ausbeuteoptimum auch für die jeweils verschieden angewendeten Versuchstemperaturen festgelegt. Die einzelnen Versuchsreihen ergeben, daß die Mukonsäureausbeute anfänglich proportional der einwirkenden Ozonmenge ansteigt, bei einer Ausbeute von ca. 61 % d.Th. ein Maximum erreicht und dann infolge Einwirkung des Ozons auf die bereits gebildete Mukonsäure unter Bildung von Oxalsäure und harzigen Substanzen die Ausbeute langsam wieder auf Null absinkt.

Die Aufarbeitung der einzelnen Reaktionsgemische ergab in allen Fällen, auch unter optimalen Versuchsbedingungen, wechselnde Mengen Oxalsäure, höhere Aldehyde und größere Mengen harzige Substanzen.

Die Arbeiten konnten nicht abgeschlossen werden.

Dr. Günther Spengler

(Dr. Günther Spengler)

München, den 1. Dezember 1945

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

1.)	O. Neunhoeffer Pauly, Gilmour, Will	B. 68, 1774 (1935) Ann. 403, 119
2.)	Böeseken	Koninkl.Akad.Getensch.A.P. 35, 750-755 (1932)
3.)	B. C. Kar	J.Indian.chem.Soc. 14, 291-319 (1937) C 1938, II, 285
4.)	Willstätter und Pfannenstiel	B 37, 4744 (1904)
5.)	H. Meyer	Anal.u.Konst.Ermittl.org.Verb. 2. Aufl. S. 937
6.)	Böeseken	C 1928, II, 115 C 1929, I, 2400
7.)	Roldanus	unveröffentl. s.a.Böeseken C 1935, II, 1166
8.)	Vacek, Eppinger	B 73, 529 (1940)
9.)	Pauly, Gilmour, Will Pauly, Will	Ann. 403, 130 Ann. 416, 18, B 42, 577 B 43, 1899
10.)	Freudenberg, Harder	Z.angew.Chem. 45, 241 (1932)
11.)	Willstätter, Miller	B 41, 2580 (1908) B 44, 2172 (1911)
12.)	Goldschmidt, Graef	B 61, 1858 (1928)
13.)	Böeseken	Rec.Trav.chim.Pays-Bas. 47, 694, 840, (1928) C 1929, I, 2400 C 37, I, 435

TITLE PAGE

XI. 1. Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln von Prof. Dr. Ing. Ernst Terres.

The extraction of low temperature tar from brown coal and oil shales with selective solvents by Prof. Dr. Ing. Ernst Terres. Reprint received from Edeleanu-Gesellschaft, Berlin.

Frame Nos. 739 - 754

Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln

Von

Prof. Dr.-Ing. Ernst Terres,

Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin

Sonderdruck

Druck von Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

Die Zerlegung von Schwelteeren aus Braunkohle und Ölschiefer mit selektiven Lösungsmitteln[1].

Von Prof. Dr.-Ing. Ernst Terres, Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Kurze Übersicht über die Entwicklung der Raffinationsverfahren mit selektiven Lösungsmitteln.

Es sind nun fast 40 Jahre, daß Edeleanu als erster versucht hat, eine Raffination von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln durchzuführen. Bis dahin kannte man nur die destillative Zerlegung von Mineralölen in Fraktionen verschiedenen Siedebereichs, zur weiteren Raffination dieser Fraktionen diente Schwefelsäure. Hierdurch wurden die darin vorhandenen unerwünschten Bestandteile als unverwertbarer Säureteer abgeschieden und entfernt. Diese Eigenschaft der Schwefelsäure mag Edeleanu auf den Gedanken gebracht haben, flüssiges Schwefeldioxyd zu verwenden, was gleichzeitig den Vorteil brachte, daß es aus den als Extraktschicht und Raffinatschicht abgetrennten Lösungen wieder ausgetrieben und zurückgewonnen werden konnte, ohne mit den in ihm gelösten Stoffen in eine chemische Reaktion getreten zu sein. Es hat sich damals und bis in die zweite Hälfte der zwanziger Jahre ausschließlich um die Raffination von Leuchtpetroleum gehandelt, aus dem die aromatischen und die geringen Mengen olefinischer Bestandteile entfernt wurden. Gegen Ende der zwanziger Jahre fand diese Raffination mit selektiven Lösungsmitteln auch Anwendung auf Schmieröle. Flüssiges Schwefeldioxyd ist auch heute noch als selektives Lösungsmittel für alle Mineralölfraktionen — vom Benzin angefangen bis zum mittelschweren Schmieröl hinauf — unübertroffen. Erst mit den steigenden Anforderungen an die Eigenschaften der Schmieröle besonders der Autoöle und der schweren Schmieröle reicht bei diesen das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds für die höher molekularen unerwünschten Bestandteile und erst recht für asphaltische Schmierölfraktionen nicht mehr aus. Die N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij und meine Gesellschaft gingen (1929) dazu über, ein zweites Lösungsmittel einzuführen, das zeitweise vorzugsweise in flüssigem Schwefeldioxyd löslich ist, bei der Raffination infolgedessen in die Extraktschicht geht und dabei gleichzeitig das Lösungsvermögen des flüssigen Schwefeldioxyds erhöht und zu variieren gestattet. Ein typischer Vertreter dieses zweiten Lösungsmittels ist das Benzol, und so entstand das Benzol-SO_2-Verfahren. Statt Benzol können auch andere Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften oder SO_2-Extrakte der niedrig siedenden Mineralölfraktionen verwendet werden.

Schon vorher hatte das Suchen nach anderen Lösungsmitteln mit selektiven Eigenschaften für Mineralöl-Kohlenwasserstoffe begonnen. Im Laufe der Jahre wurde auch eine große Anzahl[2]) geeigneter Lösungsmittel aufgefunden, von denen aber nur sehr wenige Eingang in die Praxis fanden. Bereits im Jahre 1921 wurde von F. Schick bei der Deutschen Erdöl-AG. das Phenol und seine Homologe als geeignetes Lösungsmittel insbesondere für die Schmierölraffination gefunden, das erst gegen 1930 von der Standard Oil Co. of New Jersey als neu aufgefunden technisch verwertet wurde. Bei diesem Lösungsmittel mit großem Lösungsvermögen wird umgekehrt die selektive Eigenschaft durch Zugabe von geringen Prozentsätzen Wasser variiert. Im Jahre 1923 nahm Eichwald bei der Stern-Sonneborn AG. der heutigen Rhenania-Ossag, einen Patentschutz auf Furfurol; dieses Lösungsmittel wurde von der Texas Company in die Praxis eingeführt. Von der Standard Oil Co. of Indiana ist um 1930 Chlorex, d. i. β,β'-Dichlordiäthyläther, als selektives Lösungsmittel zur Schmierölraffination verwendet worden, und 1932 haben Max B. Miller und Malcolm H. Tuttle in New York für Rückstandsöle die Kombination Propan—Kresol mit ihrem Duosol-Prozeß eingeführt, nachdem bereits 1929 Propan als Entasphaltierungs- und Entparaffinierungsmittel von der Union Oil Co. of California und das Prinzip des Duosol-Prozesses von der Bataafschen Petroleum Mij. (Professor van Dijck) unter Schutz gestellt worden waren. Das sind die wenigen Lösungsmittel, die sich für die Extraktion von Mineralölen mit selektiven Lösungsmitteln in der Technik bewährt haben, wobei das Chlorex von Anfang an zurücktrat und nur in wenigen Anlagen in USA. Verwendung findet.

Gegen Ende der zwanziger Jahre wurde auch die Entparaffinierung mit selektiven Lösungsmitteln durchgeführt. Das erste Verfahren war 1928 das Benzol-Aceton-Verfahren der Texas Co., wenn man von der alten Arbeitsweise, bei der Benzin als Lösungsmittel benutzt wird, absieht. Dann kam 1929 die Entparaffinierung mit Propan der Union Oil Co. hinzu. Um die gleiche Zeit entwickelte meine Gesellschaft die Benzol-SO_2-Entparaffinierung, die mit der Extraktion mit den gleichen Lösungsmitteln, nur in einem anderen Verhältnis, kombiniert wurde. Separator-Nobel bildete ab 1926 (patentiert im Deutschen Reich seit 1931) die Zentrifugen-Entparaffinierung mit Trichloräthylen (Barisol-Prozeß) aus, und die Deutsche Erdöl AG. baute 1937/38 auf ihrem Werk Wilhelmsburg eine Dichloräthan-Entparaffinierungsanlage. Bei diesen Entparaffinierungsverfahren strebte man in erster Linie die Gewinnung von tiefstockenden Ölen aus paraffinhaltigen Schmierölfraktionen an und gab sich mit mehr oder weniger ölhaltigen Paraffingatschen zufrieden, deren Ölgehalte je nach den Ausgangsölen und der Viskosität der Fraktionen bis zu 60 vH und mehr betrugen. Durch das Repulpen, d. i. die Wiederaufnahme des ölhaltigen Gatsches mit reinem Lösungsmittel bei tiefer Temperatur, und nochmaliger Filtration kommt man bis auf etwa 5—10 vH Öl im Gatsch, bei manchen Mineralölen bzw. Fraktionen davon nicht einmal so tief herunter. Ein zweiter Weg zur Entölung von ölhaltigen Paraffingatschen ist der der Rekristallisation, d. i. vollständige Auflösung des ölhaltigen Gatsches in frischem Lösungsmittel, Abkühlen dieser Lösung auf Entparaffinierungstemperatur und Auskristallisieren des Paraffins mit nachfolgender Filtration. Erst die neuere Entwicklung, über die wir später noch sprechen, hat sich die Aufgabe gestellt, bei der Entparaffinierung direkt ölfreies Gesamtparaffin bzw. ölfreies Hart- und Glanz-Weichparaffin fraktioniert abzuscheiden und damit gleichzeitig den bis jetzt benutzten Schwitzprozeß zu ersetzen.

[1]) Vortrag, gehalten am 16. Juni 1938 zu Halle (Saale) im Ausschuß für Verschwelung und Vergasung des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins.

[2]) Die Edeleanu-Gesellschaft hat allein über 25 Lösungsmittel und Lösungsmittelgruppen, die sich für die Extraktion, Entparaffinierung und Entasphaltierung von Mineralölen eignen, unter Patentschutz.

Mit dieser chemisch-physikalischen Entwicklung hielt die apparative Ausgestaltung der Anlagen Schritt.

In die Schwelteerverarbeitung fand die Anwendung der selektiven Lösungsmittel frühzeitig Eingang, aber sie blieb in Teilverfahren stecken. So sei an die Spritwäsche von E. Graefe bei den Riebeck'schen Montanwerken zur Entfernung von Kreosoten, Harz- und Asphaltstoffen aus Schwelteerdestillaten und auch Rohschwelteeren erinnert, die bereits 1911 eingeführt wurde. Während des Weltkrieges 1916 ist bei der Deutschen Erdöl-AG. auf ihrem Werk Rositz auch eine Anlage zur Extraktion von Braunkohlenteerdestillat und seine Zerlegung in ein paraffinisches Raffinat und einen paraffinfreien Extrakt mittels flüssigen Schwefeldioxyds von meiner Gesellschaft gebaut worden; das Raffinat wurde zur Paraffingewinnung weiterverarbeitet, während der Extrakt damals als Achsenöl Verwendung fand. Vor etwa sechs Jahren ist dann auf dem gleichen Werk Rositz eine Großversuchsanlage zur Selektivbehandlung von Schwelteerdestillaten mit Phenol erstellt worden.

Alle diese Verfahren befaßten sich nur mit einem Teilvorgang der Gesamtaufarbeitung der Schwelteere. Vor etwa sechs Jahren stellten wir uns die Aufgabe, die Gesamtzerlegung der Schwelteere in Dieselöl, Heizöl, Tafelparaffin und Weichparaffin in einem kontinuierlichen Arbeitsgang zu lösen, gestutzt auf unsere langjährigen Erfahrungen im Bau und Betrieb von Extraktions- und Entparaffinierungsanlagen auf dem Mineralölgebiet. Über dieses Arbeitsverfahren will ich heute berichten.

Die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln und ihre Darstellung in Dreieckskoordinaten.

Ehe wir auf die eigentliche Zerlegung von Schwelteeren nach dieser Arbeitsweise eingehen, müssen wir uns mit den Vorgängen bei der Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln vertraut machen.

Selektive Lösungsmittel haben, wie schon ihr Name sagt, die Eigenschaft, nur mit Mineralöl- bzw. Teerölbestandteilen bestimmter chemischer Struktur unbegrenzt mischbar zu sein; während sie anders gebaute Bestandteile in einem bestimmten Temperaturgebiet nicht oder nur wenig lösen; sie bilden also mit Mineralölen bzw. Teerölen in diesem Temperaturgebiet zwei flüssige Schichten, die sich voneinander trennen lassen. So sind flüssiges Schwefeldioxyd, Phenol, Furfurol und Chlorex mit den aromatischen Verbindungen und mit olefinischen Stoffen bis zu einer gewissen Molekülgröße unbegrenzt mischbar, während sie in einem bestimmten Temperaturgebiet naphthenische Kohlenwasserstoffe wenig und paraffinische noch weniger lösen; letztere Schicht ist die Raffinatschicht, während die spezifisch schwere Lösung in diesen Lösungsmitteln als Extraktschicht bezeichnet wird. Bei Propan liegen die Verhältnisse umgekehrt; Propan geht als paraffinischer Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines der oben genannten selektiven Lösungsmittel in einem bestimmten Temperaturgebiet vorzugsweise in das Raffinat.

Lösungsvermögen und Selektivität ändern sich mit der Temperatur und zwar nimmt mit steigender Temperatur ersteres zu und letzteres ab; es besteht für jedes selektive Lösungsmittel und ein bestimmtes, aus paraffinischen, olefinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehendes Gemisch eine Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit, oberhalb deren keine Phasentrennung mehr eintritt.

Aber auch bei konstanter Temperatur ändern sich Lösungsvermögen und Selektivität in gleichem Sinne wie bei steigender Temperatur in dem Maße, in dem sich das selektive Lösungsmittel mit den darin löslichen Stoffen anreichert. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Extraktion in mehreren Stufen und im Gegenstrom durchzuführen. Das Ziel der Extraktion ist, die Raffinat-Kohlenwasserstoffe möglichst frei von Extraktbestandteilen und den Extrakt möglichst konzentriert und frei von Raffinatbestandteilen zu erhalten; das Raffinat muß also mit möglichst niedriger und der Extrakt mit möglichst hoher Dichte anfallen. Dieses Ziel erreicht man gewöhnlich nicht in mehrstufiger isothermer Arbeitsweise, sondern man muß gleichzeitig mit Temperaturgradient arbeiten. Je näher die Temperatur auf der Raffinatseite an der Temperatur unbegrenzter Mischbarkeit mit dem reinen Lösungsmittel liegt, d. h. je höher sie ist, um so reiner wird das Raffinat, und je tiefer die Temperatur auf der Extraktseite liegt, um so selektiver ist das Lösungsmittel bzw. die Extraktlösung gegen die Raffinat-Kohlenwasserstoffe und um so konzentrierter wird der Extrakt erhalten.

Der Gegenstrom wird in der Weise geführt, daß das Ausgangsöl zuerst mit der vorletzten Extraktlösung behandelt und die dabei entstehende Raffinatschicht dem Strom des Lösungsmittels entgegengeführt wird; nur das nahezu fertig raffinierte Raffinat kommt mit dem reinen Lösungsmittel zusammen.

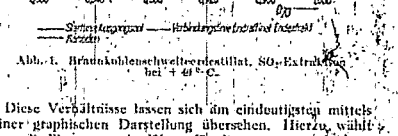


Abb. 1. Braunkohlenschwelteerdestillat, SO_2-Extraktion bei + 40 ° C.

Diese Verhältnisse lassen sich am eindeutigsten mittels einer graphischen Darstellung übersehen. Hierzu wählt man die Eintragung der Werte für die zusammengehörigen Raffinate und Extrakte in Dreieckskoordinaten, wie es Hunter und Nash zuerst getan haben.

Die hier zu betrachtenden Lösungen bestehen aus 3 Lösungsmittel, Raffinat und Extrakt. Da die beiden letzteren nur umständlich und ungenau nebeneinander zu bestimmen sind, wählt man nach dem Vorbild von Hunter und Nash eine additive Eigenschaft, die gleichzeitig ein Maß für das vorhandene Verhältnis von Raffinat zu Extrakt ist; eine solche Größe ist die Dichte oder bei Schmierölen auch die Viskositäts-Dichte-Konstante. Durch diesen Kunstgriff gestaltet sich die Analyse der einzelnen Phasen und deren Eintragung in die Dreieckskoordinaten sehr einfach. Man hat nur den Gehalt der Lösung an Lösungsmittel und die Dichte des lösungsmittelfreien Öles zu ermitteln.

Die Spitze des Dreiecks (Abb. 1) stellt das reine Lösungsmittel (100 vH) dar, während die Einteilung der Dreiecksbasis das in Frage kommende Bereich der Dichten (z. B. D_{15}) umfaßt. Auf jeder Winkelteilenden von Dreiecksspitze auf Basis gefällt, ist das Verhältnis Raffinat zu Extrakt konstant. Jede Winkelteilende stellt infolgedessen alle Lösungen des gleichen Verhältnisses

Extrakt zu Raffinat, d. h. Lösungen der Ölkomponente mit konstanter Dichte in dem Bereich von 0 bis 100 vH Lösungsmittel, dar. Zur Darstellung einer Lösung eines

Die Verbindungslinie zwischen dem Punkt des Raffinats niedrigster Dichte und dem Punkt des Extraktes höchster

Lösungsvermögen und Selektivität in gleichem Sinne wie bei steigender Temperatur in dem Maße, in dem sich das selektive Lösungsmittel mit den darin löslichen Stoffen anreichert. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Extraktion in mehreren Stufen und im Gegenstrom durchzuführen. Das Ziel der Extraktion ist, die Raffinat-Kohlen-

Lösungsmittel (100 vH) dar, während die Einteilung der Dreiecksbasis das in Frage kommende Bereich der Dichten (z. B. D_{15}) umfaßt. Auf jeder Winkelteilenden von Dreiecksspitze auf Basis gefällt, ist das Verhältnis Raffinat zu Extrakt konstant. Jede Winkelteilende stellt infolgedessen alle Lösungen des gleichen Verhältnisses

Extrakt zu Raffinat, d. h. Lösungen der Ölkomponente mit konstanter Dichte in dem Bereich von 0 bis 100 vH Lösungsmittel, dar. Zur Darstellung einer Lösung eines Öles braucht man nur den Prozentgehalt an Lösungsmittel auf der Winkelteilenden, die seiner Dichte entspricht, einzuzeichnen.

Man erhält für jede Phasenbildung zwei zusammengehörige Werte, einen, der die Raffinatlösung, und einen, der die zugehörige Extraktlösung darstellt. Trägt man die bei Anwendung verschiedener Lösungsmittelmengen und bei Variierung der Dichte der Ölkomponente durch entsprechende Zumischung von arteigenem Raffinat oder Extrakt zum Ausgangsöl erhaltenen zusammengehörigen Raffinat- und Extraktlösungen auf, so erhält man eine Kurve. Es ist dies eine Isotherme. Innerhalb der Kurve liegt das Phasengebiet, außerhalb das Gebiet homogener Lösungen.

Aus einer solchen Isotherme lassen sich alle wünschenswerten Angaben über das Verhältnis von Lösungsmittelmenge und Ausgangsöl, die Raffinat- und Extraktqualität, die Raffinat- und Extraktmenge, das bei der betreffenden Arbeitstemperatur und der angewandten Lösungsmittelmenge erreichbare beste Raffinat und der Extrakt mit höchst erreichbarer Dichte und weiter die Ausbeute an diesen beiden ablesen bzw. errechnen. Erforderlich ist natürlich für die Auswertung, daß die eingetragenen Raffinat- und Extraktlösungen auch wirklich dem Gleichgewichtszustand bei der Arbeitstemperatur entsprechen. Auch bei noch nicht eingetretenem Gleichgewicht liegen die entsprechenden Werte für Raffinat und Extrakt auf der Kurve, da die Kurve alle nur möglichen heterogenen Lösungen des betreffenden Öles mit dem betreffenden Lösungsmittel darstellt, gleichgültig, ob das Gleichgewicht erreicht ist oder nicht; aber die Verbindungslinien zwischen zusammengehörigen Raffinat- und Extraktpunkten haben andere Neigungswinkel, wenn sie im Gleichgewicht sind, als wenn sie es nicht sind.

Eine solche Kurve heißt Binode, und die Verbindungslinie zwischen einem Extraktpunkt und dem dazugehörigen Raffinatpunkt heißt Konode.

Die Abb. 1 zeigt eine solche Binode für ein Schwefeldestillat und flüssiges Schwefeldioxyd als selektives Lösungsmittel. Für die experimentell im Gleichgewichtszustand ermittelten Werte der Raffinat- und Extraktlösungen sind die Konoden eingezeichnet. Außerdem ist die Winkelteilende entsprechend der Dichte des Ausgangsöles ($D_{15} = 0{,}918$) eingezeichnet. Man sieht, daß alle mit diesem Ausgangsöl bei Anwendung verschiedener Mengen Lösungsmittel gewonnenen Konoden diese Winkelteilende, d. i. die Startlinie, schneiden. Diese Schnittpunkte auf der Winkelteilenden stellen die Zusammensetzung der Lösungen (Öl—Lösungsmittel) dar, bevor diese in seine Extrakt- und Raffinatphase auseinanderzufallen sind; sie stellen infolgedessen die Ausgangsmischung dar und zeigen an, wieviel Lösungsmittel und Öl angesetzt worden sind.

Die Raffinatlösungen liegen auf dem unteren Kurvenast, und das anzustrebende Raffinat entspricht dem äußersten Punkt links außen dieses Kurvenastes; die Extraktlösungen liegen auf dem oberen Kurventeil, und der Extrakt höchster Dichte liegt an dem Berührungspunkt der von der Dreiecksspitze an die Kurve gelegten Tangente. Aus der Abbildung ergibt sich, daß man mit viel Lösungsmittel in der Ausgangsmischung immer zu einem guten Raffinat kommt, und zwar ist die Dichte des letzteren um so niedriger, je mehr Lösungsmittel im Verhältnis zum Öl zur Anwendung gekommen ist; aber die zugehörigen Extrakte sind nicht genügend ausraffiniert und enthalten noch viel Raffinatbestandteile.

Die Verbindungslinie zwischen dem Punkt des Raffinats niedrigster Dichte und dem Punkt des Extraktes höchster Dichte schneidet die Winkelteilende, den Ausgangsöles, und der Schnittpunkt auf dieser Winkelteilenden stellt die Zusammensetzung der hypothetischen Ausgangsmischung Öl—Lösungsmittel dar, aus der sich ergibt, mit wieviel Lösungsmitteln die Zerlegung in das gewünschte Endraffinat und den gewünschten Endextrakt durchgeführt werden kann. Diese Zerlegung ist, da der gewünschte Extrakt und das gewünschte Raffinat keine sich entsprechenden Punkte auf den Binoden sind, nur in mehreren isothermen Stufen zu erreichen.

Durch die Winkelteilende, welche die Ausgangslösungen darstellt, d. h. die Startlinie, wird aber auch jede Konode in zwei Teile zerschnitten. Die dadurch entstehenden beiden Konodenstrecken sind proportional den Mengen Extrakt- und Raffinatlösungen, die dieser Konode zugehören, und zwar entspricht das Konodenstück vom Raffinatpunkt bis zur Winkelteilenden der Menge Extraktlösung und die andere Konodenteilstrecke von der Winkelteilenden bis zum Extraktpunkt der Menge Raffinatlösung.

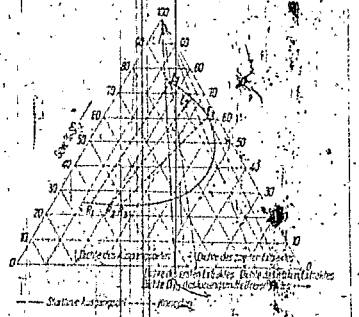


Abb. 2. Isotherme Zerlegung der Extraktlösung durch Verringerung der Lösungsmittelkonzentration.

Ebenso wird die Verbindungslinie, welche das Raffinat niedrigster Dichte mit dem Extrakt höchster Dichte verbindet, durch die Startlinie im Verhältnis der Mengen Endraffinatlösung und Endextraktlösung getrennt, die als Endergebnis der mehrstufigen Zerlegung des Ausgangsöles mit den sich aus dem Schnittpunkt auf der Startlinie ergebenden Mengen Gesamtlösungsmittel und Ausgangsöl erhalten werden.

Auf der Abb. 2 ist schematisch dargestellt, wie eine Konzentrierung der Extrakte erreicht werden kann. Die Raffinat- und Extraktlösungen R 1 und E 1, welche der obersten Konode zugehören, zeigen, daß mit viel Lösungsmittel immer ein gutes Raffinat (mit niedriger Dichte) erhalten wird, das bei Anwendung von mehr Lösungsmittel unter Umständen, d. h. immer dann, wenn die Konode nicht mit der Winkelteilenden des Punktes R 1 zusammenfällt, noch verbessert werden kann. Zu dem Raffinat R 1 gehört der Extrakt E 1, der noch nicht genügend ausraffiniert ist und entsprechend seiner Dichte noch viel Raffinatbestandteile enthält; mit mehr Lösungsmittel ist eine weitere Zerlegung dieses Extraktes E 1 nicht zu erreichen, da vom Punkte E 1 an mit steigendem Lösungsmittelgehalt der Lösungen nur homogene Lösungen entstehen. Durch Verminderung des Gehalts der Lösung von E 1 an Lösungsmittel tritt aber eine Verschiebung

des Punktes E 1 auf seiner Winkelteilenden in das Phasengebiet ein, und es findet ein erneuter Zerfall des Extraktes E 1 in ein neues Raffinat und einen neuen — konzentrierten — Extrakt statt. So zerfällt die Extraktlösung E 1 auf der Abbildung durch Verringerung des SO_2-Gehalts der Lösung — sei es isotherm oder bei höherer Temperatur und Wiederabkühlen auf die isotherme Arbeitstemperatur — von etwa 75 vH auf 67 vH in die neue Raffinatlösung R 2 und die neue Extraktlösung E 2 mit höherer Extraktdichte als E 1. Die Extraktlösung E 2 kann durch weiteren Entzug von Lösungsmittel weiter zerlegt werden durch Verminderung des SO_2-Gehalts von etwa 62 vH auf etwa 57 vH (siehe Abb. 2) zerfällt die Extraktlösung E 2 in die neue Raffinatlösung R 3 und die neue Extraktlösung E 3. Mit E 3 ist man am Ende der Extraktlösungszerlegung durch Verminderung des Lösungsmittelgehalts, da E 3 dem Berührungspunkt der von der Dreieckspitze an die Kurve gelegten Tangente entspricht und den für dieses Ausgangsöl bei der betreffenden Arbeitstemperatur dichtesten Extrakt darstellt. Die Raffinatlösungen R 3 und R 2 können umgekehrt stufenweise durch weitere Verdünnung mit Lösungsmittel ebenfalls weiter in neue Raffinat- und Extraktlösungen zerlegt werden, deren Endraffinatlösung schließlich R 1 bzw. eine mit noch niedrigerer Dichte wäre. Man kann also durch stufenweise Verminderung des Lösungsmittelgehalts der Extraktlösungen und stufenweise Verdünnung der Raffinatlösungen eine Zerlegung des Ausgangsöles in die gewünschte Endraffinat- und Endextraktlösung durchführen. Von dieser Zerlegung der Extraktlösung durch Lösungsmittelentzug macht z. B. die Praxis beim Backwash-Verfahren Gebrauch, bei dem auf der Extraktseite im Gebiet konzentrierter Extrakte eine weitere Steigerung der Extraktdichte und eine neue Abscheidung einer Raffinatphase dadurch erzwungen wird, daß ein Teil des Extraktes aus dem Extraktionssystem herausgenommen, ein Teil des Lösungsmittels daraus verdampft und nach Abkühlung auf die Temperatur des Extraktionssystems wieder in dieses zurückgeführt wird. Aber auch der üblichen Arbeitsweise bei der Extraktion liegen diese Zusammenhänge zugrunde; man dampft zwar in der Praxis das Lösungsmittel nicht teilweise aus, wie es oben geschildert wurde, sondern man setzt den Lösungsmittelgehalt herunter durch Zumischung lösungsmittelfreien Ausgangsöles oder lösungsmittelärmerer Raffinatlösungen zu den lösungsmittelreicheren Extraktlösungen. Man arbeitet in der Praxis, um bei Abb. 2 zu bleiben, wie folgt: Das Ausgangsöl wird mit Extraktlösung E 2 mit etwa 60 Gew.-Proz. SO_2 gemischt, wobei ein isothermer Zerfall in Extraktlösung E 3 (61 Gew.-Proz. SO_2) und eine Raffinatlösung R 3 eintritt; die Raffinatlösung R 3 mit etwa 25 Gew.-Proz. SO_2 (nach Abbildung) wird mit der Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO_2 gemischt und zerfällt in die Raffinatlösung R 2 und die Extraktlösung E 2; die Raffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel in die Raffinatlösung R 1 und die Extraktlösung E 1 mit etwa 75 Gew.-Proz. SO_2 zerlegt.

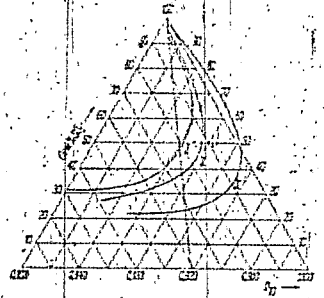


Abb. 2. SO_2-Extraktionen. Isothermen bei + 40 °C.
I Braunkohlenschwelteerdestillat, II Schieferölraffinat, III Schwerölraffinat (Persian Wax Oil).

Die auf die weiter oben geschilderte Weise für bestimmte Ausgangsöle aufgestellten Binodalen sind charakteristisch für das betreffende Öl und das betreffende Lösungsmittel. Die Abb. 3 zeigt drei verschiedene Binodalen, eingezeichnet in dasselbe Koordinatendreieck. Die Kurve links (I) entspricht einem Braunkohlenschwelteerdestillat, die mittlere (II) einem Schieferölraffinat und die dritte rechts (III) einem langen Schnitt eines paraffinischen Schmieröles. Alle drei Ausgangsöle haben die gleiche Dichte von 0,918, und die Kurven sind vergleichbar.

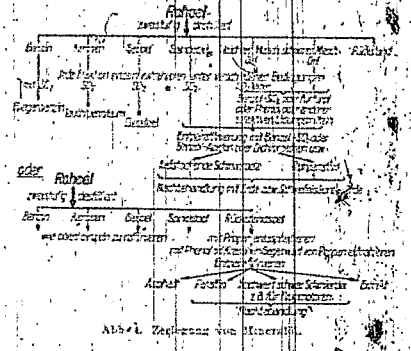


Abb. 3. Zerlegung von Mineralöl.

Die drei Öle unterscheiden sich dadurch, daß das Phasengebiet wächst von Schwelteer zum Mineralöl, d. h. also der paraffinische Anteil in derselben Reihenfolge größer wird und gleichzeitig auch die Extrakt-Kohlenwasserstoffe in der Dichte beim Schieferöl und in noch höherem Maße beim Mineralöl ansteigen. Dementsprechend sind auch die Aufarbeitung dieser Ausgangsöle und die daraus gewinnbaren Produkte sehr verschieden.

Aufarbeitungsschemen für Mineralöl, Schieferöl und Braunkohlenschwelteer

Auf den Abb. 4, 5 u. 6 sieht man in vereinfachter Form das Aufarbeitungsschema für jeden dieser drei Ausgangsstoffe.

Zunächst die Aufarbeitung für Mineralöl (Abb. 4). Jedes Mineralöl wird destillativ in der atmosphärischen und anschließend in der Vakuumstufe in Fraktionen aufgeteilt. Jede dieser Fraktionen bedarf einer Raffination. Bei den Benzinen ist der Extrakt der wertvollere Teil; Extrakte mit etwa 95 vH Aromaten haben Oktanzahlen von etwa 92 bis 98 und werden als Komponente bei der Herstellung von Flugerbenzin oder zur Gewinnung von Benzol und Homologen verwandt. Diese hohe Konzentration der Extrakte wird durch Tieftemperaturextraktion der Benzinfraktion mit SO_2 allein oder zusammen mit einem Hilfslösungsmittel (z. B. Kyppan) bis zu —60 °C herunter oder durch Benutzung der SO_2-Extrakte (von

— 10 bis — 20° C) der Benzinfraktion als Extraktionsmittel höher siedender Fraktionen, z. B. von Schmieröl, und destillative Trennung des leichten Benzinextraktes vom schweren Schmierölextrakt erhalten. Bei den nächsten Fraktionen ist das Raffinat das wertvollere Produkt. Bis zum mittelschweren Maschinenöl etwa genügt flüssige SO_2 als Extraktionsmittel und ist sogar beim Kerosen und Gasöl durch kein anderes wirtschaftlich zu ersetzen. Bei den viskoseren Fraktionen ist das Lösungsvermögen von SO_2 nicht mehr ausreichend, und die Extraktion wird mit Benzol-SO_2 oder Furfurol oder Phenol usw., d. h. mit Lösungsmitteln geringerer Selektivität, aber größerem Lösungsvermögen für die zu entfernenden Stoffe, durchgeführt. Außerdem sind bei allen paraffin- oder gemischtbasischen Ölen diese höheren Fraktionen zu entparaffinieren zur Gewinnung von tiefstockenden Ölen sowie Rohparaffin. Alle Produkte erfordern je nach den Ansprüchen an Farbe und Stabilität eine mehr oder weniger starke Nachbehandlung mit Schwefelsäure und Erde oder eines davon.

Oder man arbeitet bei der Destillation des Mineralrohöles auf ein längeres oder kürzeres Rückstandsöl, das dann entasphaltiert, extrahiert, entparaffiniert und nachbehandelt werden muß, um z. B. ein Flugmotorenöl zu erhalten.

Die Abb. 5 zeigt die Aufarbeitung von Schieferöl, bestehend aus einer destillativen Zerlegung des Rohöles in zwei Stufen in Benzin, eine paraffinfreie Fraktion, eine paraffinhaltige Fraktion und einen Rückstand. Die paraffinfreie Fraktion ist tiefstockend und praktisch fertiges Dieselöl. Die paraffinhaltige Fraktion wird selektiv behandelt, und zwar mit SO_2 in ein paraffinisches SO_2-Raffinat und einen paraffinfreien SO_2-Extrakt zerlegt; letzterer ist nach Entfernung des Lösungsmittels fertiges Heizöl. Das SO_2-Raffinat wird von SO_2 befreit, in Dichloräthan gelöst, bei etwa + 5° Tafelparaffin und aus dem Filtrat von diesem bei etwa — 20° nach Zusatz von etwas SO_2 Weichparaffin abgeschieden. Das paraffinfreie Filtrat wird durch Fraktionierung im Vakuum in Dieselöl und je nach Wunsch beliebig viele bzw. beliebig schwere Schmieröl-fraktionen zerlegt, wobei die schwerste Fraktion als Rückstand erhalten wird. Auch hier sind die Produkte Dieselöl, Schmieröle, Hart- und Weichparaffin verschieden stark nachzubehandeln.

Die Abb. 6 veranschaulicht die Braunkohlenschwelteerzerlegung. Bis nach der SO_2-Extraktion ist die Behandlung derjenigen des Schieferöles vollkommen gleich; auch die Entparaffinierung des SO_2-Raffinats ist dieselbe, nur daß das hier anfallende paraffinfreie Filtrat eine Dieselölkomponente darstellt. Eine zweite Dieselölkomponente wird aus dem SO_2-Extrakt ohne Ausdampfung der SO_2 nach Zumischung der paraffinfreien Mittelölfraktion durch Extraktion mit einem leichten Benzinschnitt gewonnen; der in dieser Benzinwäsche anfallende Endextrakt ist nach Entfernung der Lösungsmittel fertiges Heizöl. In diesem Zerlegungsschema ist außerdem noch die Verarbeitung des Destillationsrückstands auf Elektrodenkoks vorgesehen.

Die Selektivbehandlung des Schwelteeres umfaßt also drei Phasen:

1. die Extraktion der paraffinhaltigen Fraktion mit SO_2;
2. die Extraktion des hierbei anfallenden SO_2-Extraktes nach Zumischung der paraffinfreien Fraktion mittels Benzins, und
3. die fraktionierte Abscheidung von Tafel- und Weichparaffin mit Dichloräthan aus dem SO_2-Raffinat nach Entfernung der SO_2.

Diese drei Phasen wollen wir jetzt im einzelnen betrachten.

Die Zerlegung von Braunkohlenschwelteer in ein SO_2-Raffinat und in einen SO_2-Extrakt.

Kehren wir zu diesem Zweck zu der Binode für Schwelteerdestillat zurück. Die in Abb. 7 dargestellte Kurve ist bei 40° C aufgenommen worden. Wir haben bereits gelernt, daraus die Ausgangsmischung Öl—Lösungsmittel, die Mengen der zusammengehörigen Extrakt- und Raffinatlösungen sowie die Qualität der lösungsmittelfreien Raffinate und Extrakte zu entnehmen. Man kann aber noch mehr daraus ableiten.

Das Ziel der Extraktion ist, das Ausgangsöl unter den angewandten Bedingungen in das beste Raffinat (auf dem

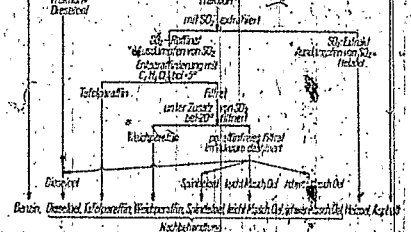


Abb. 5. Zerlegung von Schieferöl.

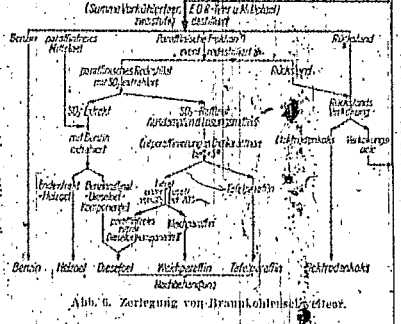


Abb. 6. Zerlegung von Braunkohlenschwelteer.

unteren Kurvenast links außen) und den Extrakt mit höchster Dichte zu zerlegen. Verbindet man diese zwei Punkte, so gibt uns der Schnittpunkt dieser Linie mit der Startlinie, wie wir bereits gesehen haben, die für diese Zerlegung des Ausgangsöles notwendige und ausreichende Menge Lösungsmittel, in diesem Fall rund 100 Gewichtsteile Öl + 250 Gewichtsteile Lösungsmittel. Wir wissen bereits, daß diese Zerlegung in das genannte Raffinat und den Extrakt höchster Dichte nur in mehreren Stufen zu erreichen ist. Wir können nun weiter die für diese Zerlegung erforderliche Anzahl Stufen theoretisch ermitteln sowie die Zusammensetzung von Extrakt- und Raffinatlösung in jeder Stufe. Die zu diesen Feststellungen erforderlichen Unterlagen können wir konstruktiv ermitteln.

Benzins, und

3. die fraktionierte Abscheidung von Tafel- und Weichparaffin mit Diekhorathan aus dem SO_2-Raffinat nach Entfernung der SO_2.

Diese drei Phasen wollen wir jetzt im einzelnen betrachten.

Es ist klar, daß der Summe Ausgangsöl + Lösungsmittel gleich E ist der Summe Raffinatlösung + Extraktlösung, denn die letzteren entstehen aus den ersteren beiden oder, anders ausgedrückt, die in der Zeiteinheit aus dem Extraktionssystem austretenden Mengen Raffinatlösung und Extraktlösung sind gleich den eintretenden Mengen Ausgangsöl und Lösungsmittel.

Es stehen aber auch weiter die sich in der Zeiteinheit im Gegenstrom bewegenden Flüssigkeitsmengen der einzelnen Querschnitte des Extraktionssystems miteinander in einer einfachen geradlinigen Beziehung.

Auf der Extraktseite tritt die Endextraktlösung aus und das Ausgangsöl tritt auf der Raffinatseite in das Endraffinatlösung aus und das reine Lösungsmittel ein.

Es gehören also zusammen die Endraffinatlösung (auf dem linken Kurvenast) und das reine Lösungsmittel (Spitze des Dreiecks) sowie das lösungsmittelfreie Ausgangsöl (Schnittpunkt der Startlinie mit der Dreiecksbasis) und die Endextraktlösung (Tangentenberührung an der Binodal). Verbindet man diese Punkte miteinander, so erhält man zwei Geraden, die sich außerhalb des Dreieckes in dem Punkt S schneiden. Dies trifft aber nicht nur für die Endstufen, sondern auch für jede Zwischenstufe der Extraktion zu.

Bestimmt man für die Zwischenstufen experimentell die Werte der in diese Stufe eintretenden und dort mit der Extraktlösung der Vorstufe zur Zerlegung kommenden Zwischenraffinatlösung und ebenso den hierbei entstehenden Extrakt und verbindet die Punkte Zwischenraffinat und den in dieser Stufe entstehenden Extrakt durch eine Gerade, so geht auch diese Gerade durch den Punkt S. Diese Tatsache läßt sich mathematisch begründen, und man kann beweisen, daß es so sein muß. Für uns genügt es, zu wissen, daß es so ist. Wir können also den Punkt S mehrer ermitteln aus den Punkten für Endraffinatlösung und der Dreieckspitze, der Endextraktlösung und dem Schnittpunkt der Startlinie mit der Dreiecksbasis. Weiter können wir dann mit dem Punkt S die Anzahl Stufen ermitteln, die theoretisch notwendig sind, um aus einer bestimmten Ausgangsöl und einer bestimmten Menge Lösungsmittel das gewünschte Endraffinat und den gewünschten Endextrakt zu erhalten.

Die Extraktion geht wie folgt im Gegenstrom vor sich: Das isolierte Extrakt E 2 und das Ausgangsöl werden in der ersten Stufe gemischt und in Endextrakt E 1 und ein Zwischenraffinat R 1 getrennt. Dieses Zwischenraffinat R 1 wird durch die durch den Endextrakt gegebene Kurve festgelegt. Dieses Zwischenraffinat R 1 wird in der zweiten Stufe mit dem Zwischenextrakt aus der ersten Stufe[1]) gemischt und ebenso in ein Raffinat und einen Extrakt (nämlich obigen vorletzten Extrakt) zerlegt. Der Lagepunkt dieser Extrakten auf der Binode ist zunächst unbekannt; man weiß aber, daß er den Schnittpunkt der Verbindungslinie des genannten Zwischenraffinates mit Punkt S auf der Binode sein muß. Ermittelt man so auf diese Weise, so gibt die Konode dieses Punktes wieder das angehörige Raffinat, und man kann man in gleicher Weise die nächste Stufe ermitteln usf.

Man sieht, daß die fortlaufende Zerlegung des Schwefeldestillats bei 40° C bei gegebenem Verhältnis Ausgangsöl und Lösungsmittel in das bestmögliche Raffinat und den spezifisch schwersten Extrakt in zwei Stufen geschieht. Das läßt sich auch schon aus der Neigung der Kurven

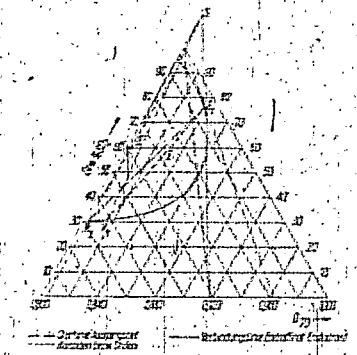


Abb. 7. Braunkohlenschwelteerdestillat, SO_2-Extraktion in zwei Stufen bei + 40° C.

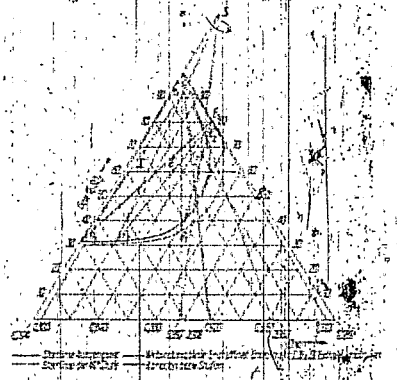


Abb. 8. Braunkohlenschwelteer, SO_2-Extraktion im Temperaturgradienten in drei Stufen bei — 10°, + 40° und — 75°.

vorbersehen. Je stärker die Konoden divergieren, um so größer ist die Extraktionswirkung jeder Stufe und um so weniger Stufen sind zur bestmöglichen Zerlegung erforderlich. Bei Mineralschmierölen sind meistens drei bis vier und sogar mehr Stufen zur Zerlegung in Endraffinat und Endextrakt erforderlich.

In der Praxis führt man die Extraktion jedoch mit einem Temperaturgradienten durch. So kann man den Endextrakt von 40° weiter zerlegen durch Abkühlen auf tiefere Temperatur. Das zeigt die Abb. 8. Das Schwefeldestillat wird bei 40° C und bei — 10° C zerlegt. Dann ist die — 10°-Binode aufzustellen. Der spezifisch schwerste Extrakt ergibt sich wieder aus der Berührungspunkt der von der Dreieckspitze an die Binode gelegten Tangente.

Die Schwefelzerlegung hat demnach in drei Stufen zu erfolgen: in der — 10°-Stufe als erster Stufe, in der der Endextrakt gewonnen wird und das Ausgangsöl eintritt[2]).

[1]) Was für den Weiterverlauf hervorgehoben werden muß, ist, daß nicht dieses Extrakt, sondern das Zwischenraffinat R 1 wird gleich mit einem Lösungsmittel, das gegebenenfalls zerlegt in E 2 und R 2.

[2]) Wie man sieht, kann man auf zwei Stufen den Extrakt bei — 10° C gewinnen, mit einer durch Verdünnung des Extraktes der 40°-Stufe, wobei durch gleichzeitige Anfüllung des Ausgangsöles in die zweite Stufe [illegible] mit dem Extrakt der 40°-Stufe in [illegible] ein Zwischenraffinat erzielt wird.

und durch Zumischen der Endextraktlösung der 40°-Stufe zerlegt wird, und aus zwei weiteren Stufen bei + 40° C. Dabei wird erst in der dritten Stufe, aus der die Endraffinatlösung austritt, das reine Lösungsmittel zugeführt.

Es wird also in der ersten Stufe das Ausgangsöl D_{20} = 0,918 gemischt mit Endextrakt E 2 der 40°-Stufe (Extraktdichte D_{20} = 0,962, SO_2-Gehalt der Extraktlösung rund 77 Gew.-Proz.) und bei — 10° in die Endextraktlösung E 1 (Extraktdichte D_{20} = 1,009; SO_2-Konzentration der Lösung rund 89 Gew.-Proz.) und eine Zwischenraffinatlösung R 1 (Raffinatdichte D_{20} = 0,897 mit einem SO_2-Gehalt der Lösung von rund 36 Gew.-Proz.) zerlegt. Letztere Zwischenraffinatlösung R 1 ist der Ausgangsstoff für die 40°-Stufe. Sie wird hier in der zweiten Stufe mit der Extraktlösung der dritten Stufe E 3 (Extraktdichte D_{20} = 0,878 mit einem SO_2-Gehalt dieser Lösung von rund 93 Gew.-Proz.) gemischt, wodurch sie in die Extraktlösung E 2 (Extraktdichte D_{20} = 0,962 = Extrakt der zweiten Stufe) und eine zweite Zwischenraffinatlösung R 2 (Raffinatdichte D_{20} = 0,820 und einem SO_2-Gehalt der Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerfällt. Diese Zwischenraffinatlösung R 2 wird dann mit reinem Lösungsmittel gemischt und in die Extraktlösung E 3 (Extraktdichte D_{20} = 0,878) und die Endraffinatlösung R 3 (Raffinatdichte D_{20} = 0,794 und einem SO_2-Gehalt dieser Lösung von rund 32 Gew.-Proz.) zerlegt. Diese beiden 40°-Stufen werden in ein und demselben Turmmischer, der entsprechend dimensioniert ist, ohne Unterteilung in die einzelnen Stufen durchgeführt.

Vergleichen wir nun die bei diesen Behandlungen erhaltenen Dichten für Raffinat und Extrakt als Maßstab für den Extraktionseffekt.

Bei ausschließlich isothermer Behandlung bei 40° waren aus dem Ausgangsöl mit der Dichte D_{20} = 0,918 ein Endraffinat von 0,802 und ein Endextrakt von 0,962 erhalten worden. Bei nachgeschalteter — 10°-Stufe ist das Endraffinat auf 0,794 verbessert worden dadurch, daß das im Endextrakt bei + 40° noch enthaltene Weichparaffin bei der Tieftemperaturstufe nun ebenfalls ins Raffinat überging, wobei der — 10°-Endextrakt in der Dichte anwächst auf D_{20} = 1,009.

Aus diesen Werten läßt sich die Mehrausbeute an Raffinat durch Hinzufügung der — 10°-Stufe berechnen.

Bei rein isothermer Behandlung bei + 40° in zwei Stufen sind erhalten worden: 27,5 vH Raffinat mit der Dichte D_{20} = 0,802 und ein Extrakt mit einem Stockpunkt von + 20° C.

Bei zweistufiger Behandlung bei + 40° und nachgeschalteter einstufiger Behandlung bei — 10° sind erhalten worden als Endergebnis: 40,4 vH Endraffinat mit der Dichte D_{20} = 0,794, d. h. rund 13 vH mehr Raffinat als bei rein isothermer Behandlung bei + 40°; dabei haben die beiden 40°-Stufen 24,7 vH (infolge der eingetretenen Verschiebung in der Dichte des Endraffinats) und die — 10°-Stufe weitere 15,7 vH gebracht. Der Extrakt mit 1,009 Dichte (D_{20}) hatte nun einen Stockpunkt von — 30° C.

Damit haben wir alles erreicht, was mit flüssigem Schwefeldioxyd als selektivem Lösungsmittel bei diesem Schwelteer zu erreichen ist, es sei denn, daß man noch eine weitere Stufe mit noch tieferer Behandlungstemperatur, z. B. — 25° oder — 30° oder tieferer Temperatur, nachschaltet. Ob dieser Weg zweckmäßig ist oder nicht, hängt von dem dadurch zusätzlich erreichbaren Extraktionseffekt ab und ist vor allem eine wirtschaftliche Frage.

Die Zerlegung des SO_2-Extraktes aus Braunkohlenschwelteer mit Benzin.

Der restliche Teil Raffinat, der noch in dem Extrakt von — 10° C verblieben ist, wird in der Benzinwäsche dieses Extraktes herausgenommen. Im technischen Betrieb wird in dieser Benzinwäsche das destillativ abgetrennte, paraffinfreie Mittelöl mitextrahiert und ebenfalls in Raffinat und Extrakt zerlegt; hierdurch gestalten sich die Extraktionsverhältnisse in der Benzinwäsche etwas günstiger. Bei unseren jetzigen Betrachtungen sehen wir hiervon ab und extrahieren nur den — 10° C-Endextrakt ohne Ausdampfung des Lösungsmittels (SO_2) direkt mit einer leicht siedenden Benzinfraktion. Auch für diese Phase der Gesamtzerlegung haben wir die entsprechende Binode aufgestellt, allerdings nicht bei — 10° C, sondern bei 0° C; dadurch ist die Dichte ($D_{\frac{0}{4}}$) des Endextraktes etwas niedriger, d. h. 1,045 gegenüber etwa 1,060 bei — 10° C.

Abb. 9 zeigt die Binode der Benzinwäsche. Diese Kurve liegt mit dem Phasengebiet nach rechts, und der Raffinatanteil der Kurve liegt oben. Die Dreiecksbasis stellt die Dichte ($D_{\frac{0}{4}}$) der SO_2-haltigen Lösungen und die Dreiecksspitze das reine Lösungsmittel — in diesem Fall Benzin — dar. Bei diesem Extraktionsvorgang handelt es sich um

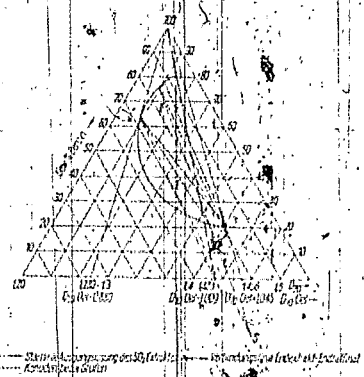


Abb. 9. Braunkohlenschwelteer-Raffinat-Binode-Kurve des SO_2-Extraktes in zwei Stufen bei + 40° C.

die Restauswaschung der Raffinatbestandteile aus dem SO_2-Extrakt.

Diese Benzinextraktion unterscheidet sich von der oben besprochenen SO_2-Extraktion dadurch, daß das Lösungsmittel Benzin in das Raffinat geht, und dann dadurch, daß der Ausgangsstoff, d. h. der End-SO_2-Extrakt in SO_2-Lösung, in einem Turmmischer von oben nach unten dem aufsteigenden leichteren Benzin entgegengeführt wird; am unteren Ende des Extraktionssystems tritt also der Extrakt der Benzinwäsche aus und so Gegensatz zur SO_2-Extraktion das Lösungsmittel (Benzin) ein, und am oberen Ende tritt die Raffinatlösung der Benzinwäsche aus und der Ausgangsstoff ein. Der obere Kurventeil der Binode stellt die Raffinatlösungen und der untere Kurventeil die Extraktlösungen dar. Das Raffinat mit der niedrigsten Dichte wird hier durch die von der Dreiecksspitze an die Binode gelegte Tangente gefunden, während der Extrakt höchster Dichte auf dem äußersten Ende des unteren Kurvenastes rechts außen liegt. Mit viel Lösungsmittel erhält man hier im Gegensatz zur SO_2-Extraktion immer einen Extrakt von hoher Dichte, aber ein Raffinat, das noch viel Extraktbestandteile enthält; mit wenig Lösungsmittel erhält man ein Raffinat von niedriger Dichte und einen Extrakt mit viel Raffinatbestandteilen. Aus

einer gegebenen Raffinatlösung kann man hier im Gegensatz zur weiter oben besprochenen SO_2-Extraktion durch Entfernung von Lösungsmittel einen Zerfall in eine neue Raffinatlösung (eines Raffinats von niedrigerer Dichte als das der Ausgangslösung) und eine zugehörige Extraktlösung (eines Extraktes entsprechender Dichte), und dementsprechend kann man durch Behandlung eines Extraktes mit steigenden Mengen Lösungsmittel die Dichte des Extraktes erhöhen. Diesen Besonderheiten trägt Lage und Gestalt der Binode Rechnung. Es kommen bei dieser Extraktion Endextrakt und reines Lösungsmittel in der untersten Stufe zusammen, und am anderen Ende des Extraktionssystems (oberer Teil des Turmmischers) verläßt das Endraffinat in Benzinlösung das System im Gegenstrom mit der eintretenden SO_2-Lösung des Extraktes aus der SO_2-Extraktionsphase, d. i. der Ausgangslösung. Zur Ermittlung des Punktes S sind daher hier zu verbinden der Schnittpunkt der Winkelteilenden mit der Dreiecksbasis (Ausgangslösung) mit dem Berührungspunkt der Tangente auf der Binode, d. i. das Endraffinat, und der Lagepunkt des Endextraktes mit dem reinen Lösungsmittel (Dreiecksspitze). Diese beiden Geraden schneiden sich im Punkt S.

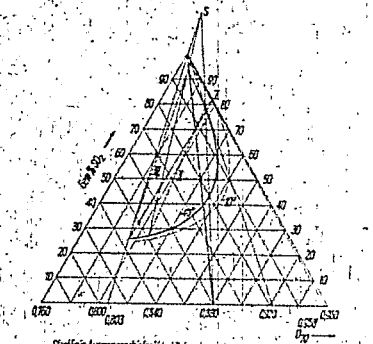


Abb. 10. Schieferöldestillat, SO_2-Extraktion der Hauptfraktion in drei Stufen bei + 40°, + 10° und — 10° C.

Der Schnittpunkt der Verbindungslinie Endextrakt und Endraffinat gibt wiederum die Mengen Ausgangs-SO_2-Extrakt (aus der — 10°-Stufe der SO_2-Extraktion) und Benzin, die in den Prozeß eingeführt werden, und gleichzeitig wird diese Verbindungslinie durch die Startlinie in dem Verhältnis Raffinatlösung : Extraktlösung geteilt. Mit Hilfe des Punktes S läßt sich feststellen, daß diese Benzinwäsche ebenfalls in zwei Stufen durchzuführen ist.

Das Endraffinat wird hierbei erhalten mit einer Dichte D_{20} = 0,880, und der Endextrakt mit einer Dichte D_{20} = 1,045. Der Startextrakt hatte eine Dichte D_{20} = 1,009. Hieraus läßt sich berechnen, daß in dieser Benzinwäsche eine Auftellung stattfindet von 21,8 vH Raffinat und 78,2 vH Endextrakt. Da der in diese Benzinwäsche eingeführte Ausgangsextrakt 59,6 vH des Ausgangsschwelteerdestillats betrug, kommen zu den in der SO_2-Extraktion erhaltenen 40,4 vH Raffinat noch weitere 1,3 vH Teile hinzu. Dieses Benzinraffinat ist die andere, und zwar schwerere Dieselölkomponente. Diese Dieselölkomponente wird im folgenden mit I bezeichnet. Bei Mitextraktion des Mittelöles in dieser Benzinwäsche und Senkung der Extraktionstemperatur auf — 10° wird die Benzinraffinatdichte erniedrigt und die anfallende Menge Raffinat erhöht. Bei Mitverwendung von Mittelöl kommen noch leichter siedende Bestandteile in das Benzinraffinat.

Die Zerlegung von Schieferöldestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd.

Ehe wir zur Betrachtung der Entparaffinierungsphase übergehen, die bei Schwelteer und Schieferöl dieselbe ist, wollen wir auch noch kurz die Binode für die SO_2-Extraktion von Schieferöl (Abb. 10) vornehmen. Diese Extraktion wird ebenfalls in zwei Stufen bei + 10° durchgeführt. Es wird dabei ein Endraffinat mit der Dichte D_{20} = 0,803 und ein Endextrakt von der Dichte D_{20} = 0,958 erhalten. Das entspricht einer Raffinatausbeute von 50,3 vH aus der paraffinhaltigen Fraktion. Das Gesamtergebnis der Schieferölzerlegung folgt später.

Die Abscheidung von Tafelparaffin und Weichparaffin aus den paraffinischen SO_2-Raffinaten.

Wir kommen nun zur Entparaffinierungsphase.

Das SO_2-Raffinat wird zunächst durch Ausdampfen vom Lösungsmittel, d. i. dem Schwefeldioxyd, befreit. Es besteht dann aus praktisch 50 und sogar mehr Gew.-Proz. Gesamtparaffin; es stellt also eigentlich einen sehr ölhaltigen Gatsch dar, und man kann ebensogut von einer Entölung wie von einer Entparaffinierung sprechen. Da wird nun gleichzeitig bei der Paraffinabscheidung eine Unterteilung in Tafelparaffin von 50/53° C oder 52/54° C Stockp. je nach Wunsch noch höherem Schmelzpunkt und in Weichparaffin von 25 bis 30° C oder auch höherem Schmelzpunkt durchgeführt, wobei gleichzeitig ein tiefstockendes Ölfiltrat erhalten wird. Als Lösungsmittel wird Dichloräthan mit oder ohne Schwefeldioxyd in der Weichparaffinstufe benutzt. Die Tafelparaffinabscheidung wird je nach dem gewünschten Schmelzpunkt bei + 5 oder + 10° und die Weichparaffinabscheidung bei etwa — 20° durchgeführt. Der Stockpunkt des Endfiltrates liegt dann bei — 15° C und darunter. Das Tafelparaffin ist praktisch ölfrei; die Paraffinbestimmung nach Holde ergibt 98 bis 99 vH; das Weichparaffin enthält zwischen 10 bis 14 vH Stoffe mit höherer Dichte, als den rein paraffinischen Kohlenwasserstoffen zukommt. Der Punkt der Ölfreiheit ist hier ungenau, da zwischen den leicht schmelzenden Weichparaffinen und den flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffen ein kontinuierlicher Übergang besteht.

Die Anforderungen, die die neuen Verwendungszwecke — die Schmierölsynthese und die Oxydation zu Fettsäure — an Paraffin stellen, weichen von der bisherigen Beurteilung des Paraffins in einigen Punkten wesentlich ab. Zur Feststellung der Kennzeichnung der für die genannten Synthesen in Frage kommenden Paraffineigenschaften haben wir mit den Norddeutschen Mineralölwerken Stettin G. m. b. H., Stettin-Pölitz, und dem I.-G.-Laboratorium in Ludwigshafen in Austausch gestanden und in langwierigen Versuchen die Aufarbeitungsbedingungen und Eigenschaften der erhaltenen Paraffine geändert, bis die erhaltenen Proben den gestellten Anforderungen entsprachen.

Das Tafelparaffin entspricht ohne weiteres diesen Anforderungen, und zwar in bezug auf Ölfreiheit, Dichte, Molekülgröße, Siedebereich, Siederückstand und Anilinpunkt. Etwas anders verhält es sich beim Gesamtparaffin und beim Weichparaffin. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Paraffins sind folgende Kennzeichen als Richtlinie gewonnen worden:

Siedebeginn nicht unter 150° C bei 1 mm Druck (d. s. etwa 300° C bei 760 mm);

Siedeende nicht wesentlich über 300° C bei 1 mm Druck;

Dichte (D_{20}) des Destillationsrückstandes, der bei 300° und 1 mm Druck bleibt, nicht über 0,80.

Anilinpunkt bei Gesamtparaffin im Mittel 109—110 °C; Anilinpunkt bei Weichparaffin nicht unter 102 °; Abwesenheit von ringförmigen Kohlenwasserstoffen für die Fettsäuresynthese.

Durch entsprechende Anpassung der Arbeitsbedingungen bei der Paraffinabscheidung und durch Ausbildung besonderer Filter ist es gelungen, diese Anforderungen in vollem Umfang zu erfüllen. Es hat sich gezeigt, daß sowohl die leicht siedenden Anteile, d. h. die unter 150 °C bei 1 mm siedenden, als auch diejenigen mit zu hoher Dichte, die den Destillationsrückstand bei 300 ° und 1 mm Druck bilden, bei einer Entölung bei etwa — 10 ° in das erste Entölungsfiltrat gehen bzw. bei der Entparaffinierung bei dieser Temperatur in Lösung bleiben. Man hat es in der Hand, durch entsprechende Wahl der Entparaffinierungstemperatur die unerwünschten Bestandteile des Gesamtparaffins und Weichparaffins im Filtrat zurückzuhalten. Läuft man Gefahr, daß der Stockpunkt des Filtrats dabei zu hoch wird und damit je nach der Menge der in der Benzinwäsche anfallenden anderen Dieselölkomponente mit dem tieferen Stockpunkt auch der Stockpunkt der Mischung beider Dieselölkomponenten über den zulässigen Wert ansteigt, so muß das Paraffin mit Lösungsmittel bei der gewünschten Temperatur für sich ein zweites Mal entölt werden, wobei das anfallende Filtrat in das Heizöl gegeben werden kann.

Die Abtrennung der Paraffinanteile durch Entparaffinierung des SO_2-Raffinats bzw. Nachbehandlung des Gesamt- oder Weichparaffins aus Braunkohlenschwelteer bei verschiedenen Temperaturen mit Dichloräthan erfolgt bei einigermaßen einheitlichen Stoffen, wie z. B. den Braunkohlenparaffinen, ziemlich scharf nach dem Schmelzpunkt der Paraffinkomponenten, d. h. in diesem Fall auch nach Molekülgröße. Bei Paraffingemischen aus geradkettigen Paraffinen, Isoparaffinen und zyklischen Verbindungen ist für die Trennung ebenfalls in erster Linie der Schmelzpunkt bestimmend, weshalb zyklische Verbindungen mit gleichen Schmelzpunkten, aber anderen Molekulargewichten als die Paraffine, mit diesen gemeinsam in demselben Filtrat abgeschieden werden. So kommt es, daß, wie wir später sehen werden, bei der Nachbehandlung von Paraffin, das bei — 20 ° C gewonnen worden war, mit Dichloräthan bei — 10 ° die niedrig siedenden (Paraffinkohlenwasserstoffe) und die höchst siedenden (meist zyklischen) Anteile gemeinsam in dasselbe Filtrat gehen. So werden aus einem Gesamtparaffin, das z. B. durch Entparaffinierung bei — 20 ° C gewonnen wurde, durch Nachbehandlung bei — 10 ° C nur Weichparaffinanteile, und zwar die niedrig schmelzenden bis zu dem 20 °-Schmelzpunkt, in Lösung gebracht; durch Nachbehandlung bei — 5 ° C werden alle Anteile Weichparaffin mit Schmelzpunkten bis zu etwa 25 ° C abgetrennt, oder falls die Entparaffinierungstemperatur von vornherein auf diese Nachbehandlungstemperaturen eingestellt wird, bleiben diese Weichparaffinanteile in Lösung.

In sorgfältigen systematischen Versuchen der fraktionierten Zerlegung der Paraffinproben mit Dichloräthan als Lösungsmittel haben wir uns zunächst einen Einblick in die Zusammensetzung und Natur der Braunkohlenteerparaffine verschafft als Grundlage für die Führung des Entparaffinierungsprozesses. Inzwischen ist auch auf Anregung von F. Schick, von H. Groß und C. H. Grodde im Laboratorium der Deutschen Erdöl-AG. eine sehr gute Arbeit mit ähnlicher Fragestellung durchgeführt worden und in „Öl und Kohle" erschienen, die sich besonders mit Mineralölparaffinen befaßt und interessante Einblicke in die Natur der Paraffine gibt [5]. Unsere Untersuchungen, die ich hier bringe, betreffen nur Braunkohlenparaffine und Schieferölparaffin. Mineralölparaffine verschiedener Mineralöle, die wir untersucht haben, verhalten sich abweichend und bestehen — je nach Herkunft der Öle — nur zum kleineren Teil aus geradkettigen und verzweigten Paraffinen. Bei diesen Mineralölparaffinen zeigt die Fraktionierung mit Dichloräthan nicht den gleichmäßigen Gang in bezug auf Schmelzpunkt, Molekulargewicht, Dichte usw. wie die einheitlicheren Braunkohlenparaffine.

Nachstehend bringe ich Ihnen eine fraktionierte Zerlegung dieser Art für ein Gesamtparaffin und ein Weichparaffin aus Braunkohlenschwelteeren.

Die Zahlentafel 1 bezieht sich auf ein Gesamtparaffin eines hessischen Braunkohlenteeres, das nur bei — 15 ° C abgeschieden wurde und dementsprechend den niedrig schmelzenden Teil des Weichparaffins nicht mehr enthielt.

Das hier gezeigte Gesamtparaffin ist in sieben Fraktionen plus einen Rückstand zerlegt worden. Die jeweils als Filtrat gewonnenen Fraktionen bestehen fast nur aus geradkettigen Paraffinen, und wie man sieht, läßt sich durch Zerlegung in verschiedenen Temperaturstufen zwischen — 10 ° und + 40 ° bei diesem ziemlich einheitlichen Material eine Aufteilung nach Molekülgröße erreichen. Die Isoparaffine haben sich im Rückstand angereichert. Dieses Gesamtparaffin besteht zu 87,4 vH aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen, und sicher könnte der 12,6 prozentige Rückstand noch weiter zerlegt werden. Die geradkettigen Kohlenwasserstoffe umfassen die Molekülgrößen von C_{17} bis C_{28}.

[5] „Öl und Kohle" 1942, S. 419 ff.

Zahlentafel 1.

Fraktionierte Zerlegung eines Gesamtparaffins aus einem Braunkohlenschwelteer-Rohdestillat mit Dichloräthan.

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol.-Proz. $C_{17}H_{36}$	Ausgangsparaffin	E.P. °C	D_{20}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n_D	Bemerkung		E.P. °C	D_{20}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n_D	Bemerkung
	100 Gew.-Proz.	+ 49,0	0,776$_5$	108,7	345	1,432$_5$								
	Gew.-Proz. Rückstand							Gew.-Proz. Filtrat						
bei — 10 °C	86,0	+ 50,5	0,775$_5$	+ 109,3	(383)	—		4,0	+ 26,5	0,793$_5$	+ 91,3	264	1,440$_0$	C_{17} C_{18}
bei 0 °C	86,0	+ 51,5	0,775$_5$	+ 110,5	(392)	—		9,4	+ 34,0	0,780$_5$	+ 95,3	292	1,436$_0$	C_{18} C_{19}
bei + 10 °C	71,5	+ 53,5	0,774$_5$	+ 113,3	(418)	—		15,1	+ 40,5	0,778$_5$	+ 98,3	312	1,433$_5$	C_{19} C_{20}
bei + 20 °C	49,2	+ 56,0	0,774$_5$	+ 116 8	(439)	1,433$_5$		22,3	+ 46,5	0,775$_5$	+ 105,0	323	1,432$_0$	C_{20} C_{21}
bei + 25 °C	34,3	+ 58,0	0,775$_5$	+ 119,1	(470)	1,434$_0$		14,9	+ 50,3	0,774$_5$	+ 110,7	347	1,433$_5$	C_{21} C_{22}
bei + 30 °C	25,2	+ 60,0	0,776$_0$	+ 120,2	(552)	1,433$_0$		9,1	+ 53,5	0,774$_5$	+ 113,7	360	1,433$_5$	~ C_{23}
bei + 40 °C	12,0	+ 63,3	0,777$_5$	+ 121,5	(675)	1,434$_0$		12,0	+ 57,0	0,774$_5$	+ 117,1	380	1,434$_0$	~ C_{28}

Zahlentafel 2.

Weichparaffinzerlegung eines Braunkohlenteers mit Dichloräthan.

Zerlegung des Weichparaffins, entfällt auf 400 + 200 Vol.-Proz. $C_5H_5Cl_2$	100 Gew.-Proz. Weichparaffin	E.P. °C	D_{20}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n_{D20}	Bemerkung		Stockpunkt °C	D_{20}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n_D	Bemerkung
	Paraffin Gew.-Proz.	+ 50,9	0,7994	+ 101,3	222	1,435$_2$		Filtrat Gew.-Proz.						
bei — 20°C	85,3	+ 31,5	0,768$_8$	+ 101,5	(294)	—		4,7	+ 12	0,790$_0$	+ 87,3	256	1,442$_0$	
bei — 10°C	87,9	+ 32,3	0,768$_8$	+ 102,2	(294)	—		7,4	+ 26	0,774$_5$	+ 92,4	296	1,434$_4$	
bei 0°C	71,0	+ 33,8	0,768$_5$	+ 103,2	(285)	—		16,3	+ 25	0,771$_8$	+ 95,8	310	1,432$_9$	
bei + 10°C	43,5	+ 36,7	0,768$_4$	+ 105,6	(294)	—	C_{21}/C_{22}	28,1	+ 29	0,766$_2$	+ 99,8	283	1,431	~ C_{21}
bei + 15°C	20,5	+ 43,5	0,769$_2$	+ 108,9	(310)	1,432$_0$	C_{21}	29,0	+ 32	0,766$_2$	+ 102,5	288	0,430$_1$	~ C_{21}

Die Bestimmung der Molekulargewichte ist bei Paraffinen außerordentlich schwierig und gelingt in der Regel nur bei verhältnismäßig chemisch-eindeutigen Stoffen und solchen Gemischen, die nicht weit über 30° schmelzen; nur bei einheitlichen Stoffen sind auch bei höherem Schmelzpunkt bei sorgfältigem Arbeiten noch zuverlässige Werte zu erhalten. Am besten eignet sich hierzu die Gefrierpunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel. Die Siedepunktsmethode gibt auch bei einheitlichen Stoffen leicht größere Streuungen. Bei Paraffingemischen aus Paraffinen verschiedener Molekülgröße und damit verschiedenen Schmelzpunktes und verschiedener Löslichkeit tritt bei der Gefrierpunktsmethode leicht ein Auskristallisieren von Paraffin ein und fälscht die Bestimmung; bei der Siedepunktsmethode ist die Siedepunktserhöhung

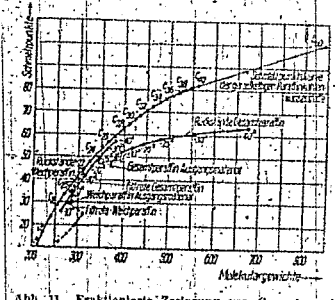


Abb. 11. Fraktionierte Zerlegung von Gesamt- und Weichparaffin aus Braunkohlenschwelteerdestillat.

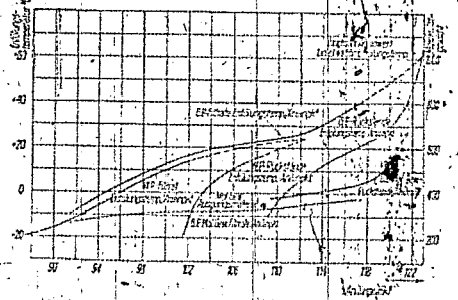


Abb. 12. Entflammungstemperatur und Molekulargewicht über Anilinpunkt bei Gesamt- und Weichparaffin.

niedrig, da man von diesen Stoffen hoher Molekulargewichte im Verhältnis zum Molekulargewicht nur wenig lösen kann, um in dem Gültigkeitsbereich der verdünnten Lösungen zu bleiben, und dementsprechend sind die Streuungen größer. Wir sind in der Regel so vorgegangen, daß wir nur von den Filtraten die Molekulargewichte bestimmten und die für die Rückstände berechneten. Aber auch diese Bestimmungen dürfen keine größere Genauigkeit als ± 5 vH beanspruchen und sind jeweils Mittelwerte einer größeren Zahl Bestimmungen mit geringer Streuung. Bei Mineralölparaffinen geben diese Molekulargewichtsbestimmungsmethoden Werte, die sich bei dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis der Zusammensetzung dieser Paraffine noch nicht eindeutig auswerten lassen; man kann infolgedessen auch nicht sagen, daß diese Bestimmungen bei Mineralölparaffinen unzuverlässig und über die annehmbaren Grenzen ungenau seien.

Die Zahlentafel 2 enthält die Ergebnisse, die mit einem Weichparaffin aus einem Braunkohlenteerdestillat des mitteldeutschen Reviers erhalten wurden. Es ist in fünf Temperaturstufen zwischen — 20° und + 15° in fünf Filtratfraktionen und einen Rückstand zerlegt worden. Die erste Fraktion ist zweifellos noch ölhaltig. Aber auch die zweite und dritte Fraktion haben niedrigere Schmelzpunkte als den Molekulargewichten von geradkettigen Paraffinen entsprechen, und dürften Paraffine mit verzweigten Ketten sein. Dagegen entsprechen die beiden letzten Fraktionen sowie der Rückstand mit großer Annäherung den geradkettigen Kohlenwasserstoffen C_{21}, C_{19} und C_{22}.

Diese Zusammenhänge zeigen sich noch deutlicher in den nachfolgenden graphischen Darstellungen.

Abb. 11 zeigt die Schmelzpunktskurve für die geradkettigen Paraffine von C_{15} bis C_{29} als Funktion der Molekulargewichte. Die parallel damit verlaufende ausgezogene Linie stellt die verschiedenen Filtratfraktionen aus dem untersuchten Gesamtparaffin dar; die punktierte Linie zwischen beiden gibt die Rückständefraktionen des Weichparaffins, die in ihrem oberen Teil gut an der Kurve der reinen Paraffine liegen, während die beiden letzten Filtratfraktionen desselben weiter ablegen. Die zu den Filtratfraktionen des Gesamtparaffins gehörigen Rückstände weichen in ihren Schmelzpunkten mit fortschreitender Extraktion immer mehr von der Kurve der reinen Paraffinkohlenwasserstoffe ab. Man sieht, daß auch ein verhältnismäßig geringer Gehalt an Isoparaffin den Schmelzpunkt überraschend stark drückt, denn dieser Gehalt wird in der Größenordnung von nur 10 vH liegen. Die Schmelzpunkte der Ausgangsstoffe sind als Kreise

Zahlentafel 3. Fraktionierung des Gesamtparaffins aus Schieferöldestillat.

Zerlegung des Ausgangsmaterials und jeder Fraktion mit 400 + 200 Vol.-Proz. $C_2H_4Cl_2$	Gesamtparaffin	E. P. °C	D_{20}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n_D	Bemerkung		E. P. °C	D_{20}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	n_D	Bemerkung
	100 Gew.-Proz.	+ 45	0,778	+ 100,9	344	1,435								
	Rückstand Gew.-Proz.							Filtrat Gew.-Proz.						
bei — 10 °C	96,6	+ 46	0,779	+ 111,3	(344)	1,434		9,4	+ 22	0,785	+ 96,8	335	1,429	
bei 0 °C	81,1	+ 47	0,779	+ 112,5	(344)	1,433		9,5	+ 27,5	0,780	+ 100,8	336	1,434	
bei + 10 °C	63,7	+ 50	0,779	+ 115,2	(344)	1,433		17,4	+ 34	0,779	+ 105,3	340	1,434	
bei + 20 °C	43,8	+ 53,5	0,780	+ 117,2	(342)	1,434		19,9	+ 40	0,778	+ 107,9	349	1,434	
bei + 30 °C	12,9	+ 62	0,785	+ 119,0	(305)	1,437		30,9	+ 50	0,779	+ 113,8	357	1,433	

ebenfalls eingetragen; auffallend ist, daß der Schmelzpunkt des Gesamtparaffins in der Kurve der Filtratfraktionen liegt, während nach Herausnahme von nur 4 vH Filtrat derjenige des ersten Rückstandes weit von der Schmelzpunktskurve der Paraffine abrückt. Der Schmelzpunkt des Ausgangsweichparaffins liegt dagegen entsprechend seinem höheren Gehalt an nicht geradkettigen paraffinischen Stoffen wesentlich weiter von der Kurve der geradkettigen Paraffine ab.

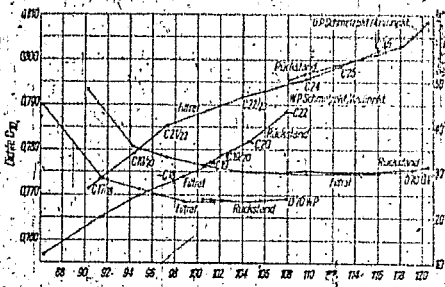


Abb. 13. Schmelzpunkt und Dichte (D_{20}) über Anilinpunkt bei Gesamt- und Weichparaffin.

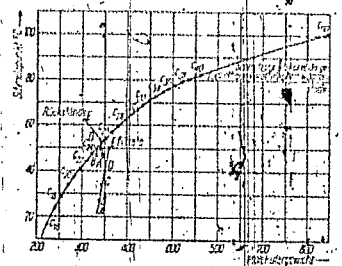


Abb. 14. Fraktionierte Zerlegung des Gesamtparaffins aus Schieferöldestillat.

Die Abb. 12 zeigt die Anilinpunkte der verschiedenen Filtrat- und Rückstandsfraktionen bei den einzelnen Entölungstemperaturen. Beide Kurven des Gesamtparaffins streben mit fortschreitender Entölung und steigenden Anilinpunkten einem Schnittpunkt zu, der bei etwa 65° Entölungstemperatur erreicht würde, und besagt, daß der höchste erreichbare Anilinpunkt der Restfraktion 122,8 °C betragen würde. Die entsprechenden Kurven des Weichparaffins zeigen dieselbe Tendenz, und der Schnittpunkt beider Kurven dürfte bei etwa 24 °C Entölungstemperatur liegen mit einem Anilinpunkt der letzten Fraktion mit etwa 112,5 °C.

Ein zweites Kurvenpaar zeigt die Beziehung Molekulargewicht—Anilinpunkt für das Gesamtparaffin. Hier zeigt sich deutlich in der Richtungsänderung der Rückstandskurve die Anreicherung an Isoparaffinen in den Restfraktionen, während die Filtratkurve entsprechend den fast reinen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen, die sie sind, kontinuierlich gleichmäßig ansteigt. Die Kurven zeigen aber weiter, daß der Anilinpunkt keinen Rückschluß auf die Molekülgröße erlaubt, da ein und derselbe Anilinpunkt verschiedenen Molekulargewichten entsprechen kann. (Das tritt in der nächsten Abb. 13 noch deutlicher in Erscheinung.) Beim Weichparaffin gehen die Molekulargewichte der Filtratfraktionen als Funktion des Anilinpunktes durch ein schwaches Maximum und diejenigen der Rückstandsfraktionen durch ein schwaches Minimum, und es ist deshalb auf eine Auswertung im Rahmen dieses Vortrages verzichtet worden.

Aus Abb. 13 ist die Beziehung Schmelzpunkt zu Anilinpunkt zu ersehen. Bei den Ausgangsölen schließen sich die Kurven der Filtratfraktionen an diejenigen der Rückstandsfraktionen an. Auch hier haben die Kohlenwasserstoffe, die in den einzelnen Fraktionen zum Teil ziemlich rein vorliegen, trotz der Verschiedenheit in ihren Schmelzpunkten gleiche Anilinpunkte.

Interessant sind auf derselben Abbildung die Kurven, die die Beziehung Dichte zu Anilinpunkt darstellen. Man sieht, daß die Dichten der Anfangsfraktionen bei beiden Ausgangsparaffinen für Paraffine zu hoch liegen, und die beiden ersten Filtratfraktionen, d. h. etwa 12—14 vH des Ausgangsmaterials, müssen aus beiden durch entsprechende Einstellung der Entölungstemperatur entfernt werden, damit diese Paraffine den früher erwähnten Anforderungen genügen. Für die Praxis ist es von besonderer Bedeutung, daß bei niedriger Temperatur durch Selektivbehandlung mit Dichloräthan der nicht erwünschte Anteil an zu leicht siedenden als auch derjenige an zu hoch siedenden Komponenten der Paraffine gemeinsam entfernt werden, d. h. alle Komponenten mit zu hoher Dichte (d. s. Olanteile und zyklische Verbindungen) bleiben bei etwa —10 °C in Lösung.

Das Paraffin des Schieferöles zeigt in mancher Beziehung ... charakter hin, während die letzte Filtratfraktion allein

Das Paraffin des Schieferöles zeigt in mancher Beziehung ein ähnliches Verhalten wie Braunkohlenparaffin, obwohl es im allgemeinen dem Verhalten von Mineralölparaffinen

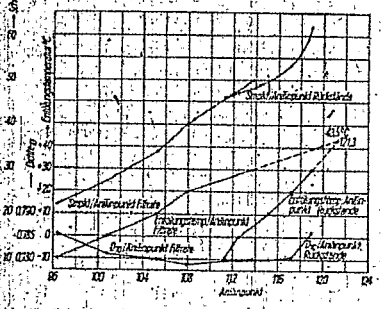


Abb. 15. Schmelzpunkt, Entölungstemperatur und Dichte über Anilinpunkt bei Gesamtparaffin des Schieferöles.

charakter hin, während die letzte Filtratfraktion allein offenbar geradkettiger Natur ist und sich dem Paraffinkohlenwasserstoff C_{31} nähert. Bei den Rückstandsfraktionen rücken die ersten vier Rückstände immer näher an die Schmelzpunktskurve der reinen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe, aber die Filtratkurve einerseits sowie die Lage des letzten Rückstandes andererseits verbieten, daraus auf geradkettige Paraffine zu schließen. Der hohe Schmelzpunkt des letzten Rückstandes von 62° C und das niedrige Molekulargewicht von 305 sind überraschend und deuten auf zyklische Struktur; hierfür spricht auch das Ansteigen von Dichte und Brechungsindex.

Auch für dieses Schieferölparaffin sind die Beziehungen Schmelzpunkt—Anilinpunkt, Entölungstemperatur—Anilinpunkt und Dichte—Anilinpunkt in Abb. 15 graphisch dargestellt. Sie zeigen im wesentlichen dieselben Beziehungen wie die entsprechenden Kurven der Braunkohlenparaffine.

Aus diesen Paraffinzerlegungen ergibt sich, daß die Braunkohlenparaffine infolge ihres hohen Gehaltes an geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen für die Oxydation zu Fettsäure das geeignetere Ausgangsmaterial darstellen, während das Braunkohlenweichparaffin und die Mineralölparaffine infolge ihres höheren Gehaltes an Isoparaffinen und bei letzteren infolge ihres Gehaltes an zyklischen Kohlenwasserstoffen sich besser als Ausgangsmaterial für die Schmierölsynthesen eignen sollten. Hierzu ist meines Wissens, offenbar als Folge der bisherigen Unkenntnis der Zusammensetzung von Paraffinen dieser verschiedenen Ausgangsmaterialien, noch nicht hingewiesen worden.

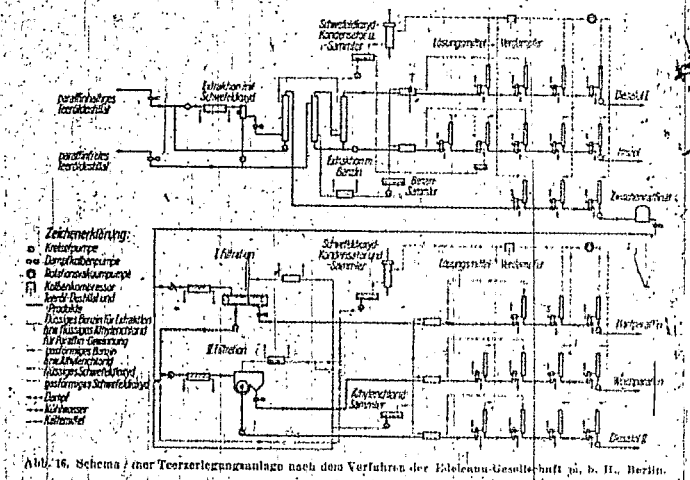


Abb. 16. Schema einer Teerzerlegungsanlage nach dem Verfahren der Edeleanu-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

entspricht; das Schieferöl gehört auch ohne Zweifel zu den Mineralölen. Die doppelte Destillation (einmal beim Schwelvorgang und dann die Destillation des Schieferöles selbst) hat eine größere Gleichmäßigkeit in den Gang der Kurven gebracht, als es bei Mineralölparaffinen gewöhnlich der Fall ist; wie Abb. 14 zeigt, welchen die einzelnen Fraktionen auch trotz dieser zweifachen Destillation noch sehr von denen der Braunkohlenparaffine ab. Die vier ersten Filtratfraktionen (Zahlentafel 3 und Abb. 14) haben zu niedrige Schmelzpunkte und weisen auf Isoparaffin-

Fließschema der Zerlegung von Braunkohlenschwelteer mit Ausbeutezahlen der einzelnen Zerlegungsprodukte.

Wir wollen nun zum technischen Teil übergehen. Abb. 16 zeigt ein vereinfachtes Fließschema der Schwelteerzerlegung, das aber das Wesentliche der Arbeitsweise veranschaulicht.

bei etwa —10 °C

ersten Filtratfraktionen (Zahlentafel 3 und Abb. 14) haben zu niedrige Schmelzpunkte und weisen auf Isoparaffin-

teerzerlegung, das aber das Wesentliche der Arbeitsweise veranschaulicht.

Das paraffinhaltige Teerdestillat wird mit einer Kolbenpumpe in die Anlage gedrückt und mit der vorletzten Extraktlösung der SO_2-Extraktion in einer Kreiselpumpe gemischt. Das Gemisch wird in einem Kühler auf etwa —10 °C gekühlt, wobei Phasenbildung eintritt und Paraffin auskristallisiert. Die Phasen werden in einer Zentrifuge getrennt, wobei der Endextrakt der SO_2-Extraktion anfällt, der anschließend der Benzinwäsche zugeführt wird, während die paraffinhaltige Raffinatphase in einem Turmmischer, der die früher erwähnten zwei Stufen darstellt, isotherm bei 40° mit flüssigem Schwefeldioxyd weiter extrahiert wird. Die hier anfallende Extraktlösung dient zur Erstextraktion des Ausgangsdestillats, wie bereits erwähnt. Die Raffinatlösung mit den paraffinischen Bestandteilen geht zur Verdampferstation, wo dreistufig das Schwefeldioxyd abgetrieben wird. Dieses SO_2-Raffinat wird in einem Tank gespeichert und geht von da zur Entparaffinierung.

Die Extraktlösung aus der Zentrifuge, also der Endextrakt der SO_2-Extraktion, geht ohne Ausdampfung der SO_2 mit Zentrifugentemperatur gemeinsam mit der paraffinfreien Mittelölfraktion zur Benzinwäsche. Das Gemisch fließt im Gegenstrom dem Benzin von —10° von oben nach unten in einem Turmmischer entgegen. Die vorzugsweise das Benzin enthaltende Raffinatlösung tritt oben aus dem Turmmischer aus und wird in einem zweiten Turmmischer zur Entfernung der letzten Reste von Kreosol mit SO_2 nachgewaschen. Diese Raffinatlösung der Benzinwäsche, die die Dieselölkomponente I darstellt, geht zur Verdampferstation. In einem Vorwärmer wird sie durch kondensierende Benzindämpfe aufgewärmt und in vier Stufen von SO_2 und Benzin befreit.

Die in den beiden Turmmischern der Benzinwäsche anfallenden Extraktlösungen, die wenig Benzin und viel SO_2 enthalten, werden vereinigt und in ähnlicher Weise wie die Raffinatlösung zum Austreiben von Benzin und SO_2 der Verdampferstation zugeführt, die in diesem Fall fünfstufig arbeitet. Bemerkenswert ist hierbei, daß die im ersten Verdampfer anfallenden SO_2-Brüden zum Heizen des zweiten Kondensatordruckverdampfers benutzt werden. Der vom Lösungsmittel befreite Extrakt ist fertiges Heizöl.

Die Raffinat-Verdampferstationen haben je einen Kondensatordruckverdampfer, die Extrakt-Verdampferstation dagegen einen Hochdruck- und einen Kondensatordruckverdampfer. Das Benzin der benzinhaltigen Lösungen wird in dem nächstfolgenden Verdampfer ausgedampft und bei Ausnutzung der Kondensationswärme und eines Teiles seiner fühlbaren Wärme zur Vorwärmung in den Vorwärmern kondensiert und in einem Benzinsammler gesammelt, um von neuem seinen Weg in die Anlage anzutreten. Es folgen dann die SO_2-Verdampfer bei Niederdruck, deren SO_2-Dämpfe in Kompressoren auf Kondensatordruck gebracht werden und ebenso wie die SO_2-Dämpfe aus den Vakuumverdampfern, die mittels Rotationsvakuumpumpen und Kompressoren ebenfalls auf Kondensatordruck gebracht werden, in Kondensatoren verflüssigt und im SO_2-Sammler zur Rückkehr in die Anlage gesammelt werden.

Das bei der SO_2-Extraktion erhaltene und gespeicherte paraffinhaltige SO_2-Raffinat wird der Entparaffinierungsanlage zugeführt, mit Dichloräthan verdünnt und in Kratzkühlern auf die Filtrationstemperatur des Tafelparaffins gekühlt. Die Abtrennung dieses Tafelparaffins geschieht in besonders ausgebildeten Bandzellenfiltern, in denen der Filterkuchen mit reinem Lösungsmittel öfters gewaschen wird. Das hier anfallende Tafelparaffin wird in einer dreistufigen Verdampferstation von Dichloräthan befreit. Die aus dem Bandzellenfilter abfließende Filtratlösung enthält einen geringen Zusatz flüssiges SO_2, fließt durch einen Trefkühler einem Trommelzellenfilter zu, in welchem die Abtrennung des Weichparaffins bei etwa —20 °C vorgenommen wird. Als Waschmittel dient das kalte Lösungsmittelgemisch gleicher Zusammensetzung; das gebrauchte Waschmittel geht zur Vorverdünnung des SO_2-Raffinats in den Betrieb zurück. Das Weichparaffin wird einer vier-

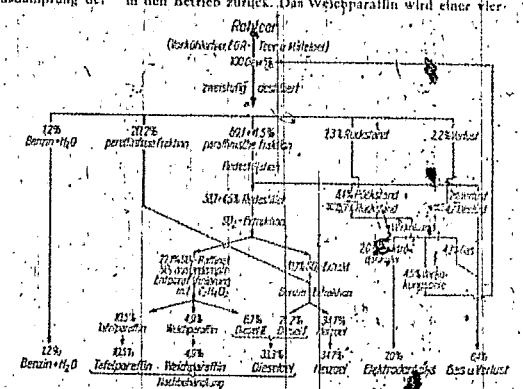


Abb. 17. Zerlegung von Braunkohlenschwelteer durch Destillation und Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.

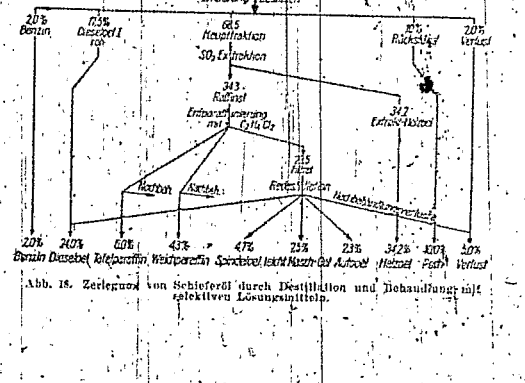


Abb. 18. Zerlegung von Schieferöl durch Destillation und Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln.

Zahlentafel 4.

	Mitteldeutsche Teere				Rheinische Teere	Nordostdeutsche Teere	Braunkohlenschwelkoks
	I	II	III	IV			
Rohteer zerlegt in							
Benzin	2,0	2,5	1,5	1,8	2,7	1,5	gelöscht
Tafelparaffin	11,5	7,7	12,3	14,0	7,6	3,5	5,9
Weichparaffin		6,0	6,4	6,8	3,8	2,0	
Dieselöl	47,6	36,5	29,2	32,7	29,8	25,1	19,2
Heizöl	17,4	24,3	34,0	30,0	29,3	37,0	63,4
Rückstand	16,5	18,0	12,6	10,2	19,1	27,7	9,4
Destillationsverluste	5,0	5,0	4,0	4,5	6,1	8,3	2,1

stufigen Verdampferstation zugeführt, in der es von den Lösungsmitteln befreit wird. Die vom Trommelfilter abfließende paraffinfreie Filtratlösung wird ebenfalls in einer vierstufigen Verdampferstation von den Lösungsmitteln befreit und stellt dann die Dieselölkomponente II dar.

Die Ausdampfung des Dichloräthan-SO_2-Gemisches geschieht in analoger Weise wie die der Benzin-SO_2-Gemische im Extraktionsteil.

Die Produkte, die die Anlage verlassen, werden mit Ausnahme des Heizöles einer Nachbehandlung unterworfen, und zwar die Dieselölkomponenten und das Weichparaffin einer Bleicherdebehandlung und das Tafelparaffin einer Schwefelsäure- und Bleicherdebehandlung, um es auf weiße Farbe zu bringen.

Ich zeige nun noch je eine Aufarbeitung von Braunkohlenschwelteer und von Schieferöl mit Angabe der Zerlegungsprodukte und der Ausbeutezahlen.

Aus Abb. 17 geht die Zerlegung eines mitteldeutschen Braunkohlenschwelteers hervor. Der Rohteer, bestehend aus dem Vorkühlerteer, EGR-Teer*) und Mittelöl, wird in einer zweistufigen Destillationsanlage atmosphärisch und im Vakuum destillativ zerlegt in die geringen Anteile Benzin und Wasser, ein paraffinfreies Mittelöl, eine paraffinhaltige Fraktion und einen Destillationsrückstand. Die paraffinhaltige Fraktion wird einer Redestillation unterworfen, um weißes Tafelparaffin erzeugen zu können. Die beiden Destillationsrückstände — der Erstdestillation und der Redestillation — werden auf Elektrodenkoks verkokt, wobei die hierbei anfallenden gefärbten Verkokungsöle mit dem Rohteer gemeinsam destilliert werden.

Die paraffinfreien und die paraffinhaltigen Fraktionen werden, wie vorhin geschildert, mit selektiven Lösungsmitteln in Dieselöl, Heizöl, Tafelparaffin und Weichparaffin zerlegt.

Aus 100 kg Rohteer entstehen bei dieser Aufarbeitung:

1,2 kg Benzin und Wasser,
10,5 kg Tafelparaffin,
4,9 kg Weichparaffin,
33,3 kg Dieselöl,
34,7 kg Heizöl,
7,0 kg Elektrodenkoks,
8,4 kg Gas- und Verlust.

Die Aufarbeitung von Schieferöl.

Abb. 18 bringt die entsprechende Aufarbeitung von Schieferöl. Es ist hierfür das Schieferöl des Puertollano-Ölschiefers aus Spanien ausgewählt, das besonders eingehend untersucht worden ist; aber das hier gebrachte Ergebnis gilt im Prinzip auch für Schwelteer aus Ölschiefer anderer Vorkommen.

Der Rohteer wird ebenfalls zweistufig destilliert; das dabei erhaltene Destillat läßt sich leichter aufarbeiten als Schwelteerdestillate aus Braunkohle. Das Arbeitsschema ist früher schon besprochen worden.

*) Elektro-Gasreinigungsteer.

Das destillativ anfallende Dieselöl entspricht in Stockpunkt und seinen anderen Eigenschaften einem guten Dieselöl. Nur die Hauptfraktion von 68,5 Gew.-Proz. wird mit flüssigem Schwefeldioxyd etwa zur Hälfte in Raffinat und Extrakt getrennt, und dieses Ergebnis von Versuchen in größerem Maßstab entspricht vollkommen den Schlußfolgerungen aus den Bimodex-Das Filtrat der Raffinatentparaffinierung enthält außer Dieselöl nur Schieferöl der verschiedensten Viskosität vom Spindelöl bis zum Flugmotorenöl. Diese Gewinnung von Schmierölen ist der grundlegende Unterschied gegenüber Braunkohlenteer. Das Autoöl hat 12° E/50 und kann weiter in ein 6°E/50 und ein 18° E/50 im Verhältnis 2 : 1 zerlegt werden.

Die Gesamtzerlegung gibt zahlenmäßig folgendes Bild: 100 kg Rohschwelöl gaben:

Benzin	2,0 Gew.-Proz.
Dieselöl	24,0 „
Tafelparaffin	6,0 „
Weichparaffin	3,3 „
Spindelöl	4,7 „
leichtes Schmieröl	7,5 „
Autoöl	2,25 „
Heizöl	34,2 „
Pech	10,0 „
Destillat- und Nachbehandlungsverluste	5,05 „

Zahlenangaben über die Zerlegung verschiedener Braunkohlenschwelteere und Eigenschaften der daraus gewonnenen Diesel- und Heizöle.

Die Zahlentafel 4 zeigt die Ergebnisse einiger Schwelteere von Braunkohlen verschiedener Provenienz.

Es gibt aber die erste Kolonne zeigt, mitteldeutsche Schwelteere, die bis zu 50 vH und mehr Dieselöl und entsprechend weniger Heizöl liefern, aber es gibt auch wenige Braunkohlenvorkommen, die solche Schwelteere geben, bei dem Teer I hätte das Heizöl noch weiter raffiniert werden können, wodurch die Ausbeute an Dieselöl noch hätte erhöht und die Dichte des Heizöles über 1,0 gebracht worden wäre. Allgemein ist zu diesen Rohteerzerlegungen zu sagen, daß die destillative Zerlegung in einer Versuchsapparatur durchgeführt wurde, die gegenüber dem Großbetrieb zu hohe Destillationsverluste und auch zu hohe Werte für die Destillationsrückstände lieferte. Wie Vergleiche mit Großversuchen zeigten, sind günstigere Ergebnisse im Großbetrieb zu erwarten.

Nun noch ein Wort über die Eigenschaften der verschiedenen bei dieser Art der Schwelteerzerlegung erhaltenen Produkte.

Nach dem Verarbeitungsschema entstehen zwei Dieselölkomponenten, die eine aus der Entölung des SO_2-Raffinats, die andere aus der Benzinwäsche des SO_2-Extraktes. Die erstere weist Cetenzahlen, im Motor gemessen, zwischen 60 bis 75 auf, je nach der Beschaffenheit des Teerdestillats, das zur Verarbeitung kommt. Die Dieselölkomponente aus der Benzinwäsche ist niedriger und liegt

Zahlentafel 5.

		Aus mitteldeutschen Schwelteeren				Rheinisches Gebiet	Sudetendeutsches Gebiet	Druckvergasungsteer
		I	II	III	IV			
D_{20}		0,815	0,837	0,857	0,868	0,850	0,870	0,845
Viskosität	°E/20	1,7	1,57	1,71	2,07	1,9	2,9	1,64
Stockpunkt	°C	— 15	— 17	— 16	— 21	— 18	— 22	— 10
Kreosotgehalt		0,5	0	0,5	0	0,5	—	—
Cetenzahl (Motor)		58	55	55	48	46,5	40	59
Oberer Heizwert	kcal/kg	10 800	10 580	10 640	—	10 690	10 700	—
Hierzu gehören folgende Heizöle:								
D_{20}		0,990	1,020	1,025	1,029	1,000	1,030	1,020
Viskosität	°E/50	3,5	2,57	3,1	3,18	1,97	5,97	1,85
Stockpunkt	°C	— 25	— 25	— 27	< — 25	— 20	— 13	< — 30
Kreosotgehalt		20	~ 50	30	28	55	34	53
Unterer Heizwert	kcal/kg	8 750	8 560	8 660	8 700	8 580	8 660	—

zwischen 35 und 45. Die Cetenzahlen des Gemisches aus beiden liegen bei mitteldeutschen Schwelteeren zwischen 48 bis 55 durchschnittlich, bei sudetendeutschen Teeren um 40. Die mittlere Dichte (D_{20}) der Dieselölmischungen liegt zwischen 0,800 und 0,850 und die Viskosität bei 20°, unterhalb 2° E/20. Man kann die selektive Zerlegung auch so leiten, daß ein 4° E/20-Dieselöl dann mit höherer Gesamtausbeute erhalten wird. Der obere Heizwert dieser Dieselöle liegt um 10 600 bis 10 800 und der untere Heizwert um etwa 10 00 kcal/kg. Die Anforderungen, die vom Reichswirtschaftsministerium und vom Oberkommando des Heeres und der Marine gestellt werden, werden in allen Einzelheiten gehalten.

Zahlentafel 5 gibt eine Zusammenstellung der fertigen Dieselöle aus Schwelteeren der der Zahlentafel 4 entsprechenden verschiedenen Braunkohlenvorkommen.

Das Heizöl nach unserer Arbeitsweise findet als Marineheizöl Verwendung und entspricht den an dieses gestellten Anforderungen. Vor allen Dingen wird der Forderung entsprochen, daß die Dichte über 1 liegt und der untere Heizwert 8500 kcal/kg nicht unterschreitet. Die Verkokungszahl liegt zwischen 1,4 und 2,5 und bleibt unter dem festgesetzten Höchstwert von 3,0. Der Stockpunkt ist ohne Schwierigkeit unter — 20 °C zu senken, obwohl nur ein Stockpunkt von 0 °C vorgeschrieben ist. Der Kreosotgehalt richtet sich nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres; eine Begrenzung des Kreosotgehaltes des fertigen Heizöles ist in den gestellten Anforderungen nicht vorgesehen.

Schlußbetrachtung.

Es sei hier nicht verschwiegen, daß die Übertragung des geschilderten Zerlegungsverfahrens in den technischen Maßstab nicht ohne Schwierigkeiten abgegangen ist. Es sind nicht nur Braunkohlenschwelteere sehr verschieden vom Mineralöl, sondern sie sind auch unter sich verschieden. Hinzu kommt zum Teil eine große Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, der leicht Ausscheidungen hervorrufen kann. Diese Schwierigkeiten sind nach und nach überwunden worden. Das SO_2-Raffinat ist heute ein überraschend helles Produkt und leicht zu entparaffinieren. Das Heizöl, in dem sich die gesamten Kreosote anreichern und je nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres im Endextrakt 30—60 vH ausmachen, wird hierdurch besonders stabil und mischt sich in jedem Verhältnis mit anderen Heizölen.

Die Eigenschaften entsprechen den Vorschriften der Marine. Apparatur war neben einigen anderen neuen Apparaturteilen ganz neu die Anwendung des geschlossenen Bandzellenfilters. Auch hier waren erst erhebliche Schwierigkeiten im Betrieb, die in gemeinsamer Arbeit mit dem Erbauer, der Maschinenfabrik Buckau-R. Wolf AG., die auch die Trommelzellenfilter, früher mit uns entwickelt hatte, überwunden wurden. Heute ist die Filtration auf dem Bandzellenfilter wohl der demonstrativste Teil der gesamten Apparatur und verursacht praktisch überhaupt keine Störung mehr.

Die Paraffine, besonders das Tafelparaffin, werden ölfrei erhalten und fallen in höherer Ausbeute an als bei der alten Arbeitsweise; sie sind trotzdem diesen in allen Eigenschaften vollkommen gleichwertig, besonders in der Farbe bei wesentlich kleinerem Verbrauch an Schwefelsäure und Erde bei der Nachbehandlung. Dabei können je nach Einstellung der Filtriertemperaturen die Anforderungen an die Schmelzpunkte weitgehend variiert und dadurch jede Anpassung an den Markt und an Spezialverwendungszwecke erreicht werden.

Ich bin damit am Ende meiner Darlegungen. Ich habe versucht, in großen Zügen einen Überblick in das reichlich verwickelte Gebiet der Raffination mit selektiven Lösungsmitteln zu geben, insbesondere in ihrer Anwendung auf die Zerlegung der Schwelteere. Obwohl ich aus einem reichlichen Material nur das Wesentliche ausgewählt habe, konnte ich leider nicht mehr einschränken, ohne Gefahr zu laufen, dem Überblick seine Vollständigkeit zu nehmen.

Diese Arbeiten und Entwicklungen sind eine Gemeinschaftsarbeit des größeren Teiles des chemischen und technischen Stabes meiner Gesellschaft. Wenn ich auch nicht alle Beteiligten hier nennen kann, so seien doch die besonderen Leistungen hervorgehoben der Herren Dr. Karl Fischer für den chemischen Teil und Dipl.-Ing. Alfred Hoppe für den technischen Teil. Die Deutsche Erdöl-AG. hat unter Aufwand erheblicher Mittel eine Großversuchsanlage von 50 t Tagesleistung auf ihrem Werk Rositz erstellt, und die Durchführung der Versuche ist durch die großzügige Unterstützung, durch die Werksleitung im besonderen Maße gefördert worden. Allen beteiligten Kreisen sei hier für ihre Mitarbeit und Förderung aufrichtig gedankt.

je nach dem Kreosotgehalt des Ausgangsteeres im Endextrakt 40-60 vH ausmachen, wird hierdurch besonders stabil und mischt sich in jedem Verhältnis mit anderen Heizölen.

die Werksleitung im besonderen Maße gefördert worden. Allen beteiligten Kreisen sei hier für ihre Mitarbeit und Förderung aufrichtig gedankt.

TITLE PAGE

XII. Documents obtained from Deutsche Erdöl - Aktiengesellschaft, Berlin.

1. Verarbeitung in der Raffinerie Rositz in den Jahren 1942/43.
   Production at the Rositz Refinery in 1942-1943.

   Frame No. 755

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft,
Berlin - Schöneberg

Gesamtübersicht.

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft,
Berlin-Schöneberg

Gesamtübersicht.

Verarbeitung in der Raffinerie Rositz in den Jahren 1942/1943.

	1943 t	1942 t
Verarbeitung von Teerprodukten:		
Teer der Schwelwerke und Fremdteer ...	254 884,1	252 768,7
Waschteer ...	33 518,8	31 836,1
Teeröl ...	652,2	349,1
Öl vom Rückstandsschweler ...	330,1	310,2
verschmutztes Paraffin ...	4,7	5,2
Asphalt von der Nova ...	17,3	-
Halbfabrikate vom Bestand ...	557,5	3 552,1
	289 964,7	288 821,4
Verarbeitung von Erdölprodukten:		
Gatsch von Wilhelmsburg ...	-	45,5
	289 964,7	288 866,9
Einsatz von:		
Mittelteer zum Heizöl ...	16 027,3	18 757,2
Teeröl zum Heizöl ...	436,7	286,8
Nova-Heizöl zum Heizöl ...	-	44,8
Nova-Benzinrückstände zum Heizöl ...	-	185,2
	16 464,-	19 274,-
Gesamt-Einsatz: +) ...	306 428,7	308 140,9
Hergestellte Fertigfabrikate:		
Heizöl ...	161 229,1	161 530,5
Dieselkraftstoff ...	30 585,8	26 748,4
Paraffin ...	19 873,5	19 915,6
Braunkohlenteerpech ...	10 838,4	12 642,5
Brennkoks ...	8 660,4	7 640,2
Elektrodenkoks ...	18 537,3	18 754,6
Elektrodenkoks II.Sorte ...	-	1.160,3
Holztränkungsöl ...	1 968,1	2 741,5
Benzin ...	17 929,-	18 157,5
Traktorentreibstoff ... ./.	3,9	56,2
Verschied.Fertigfabrikate ...	-	./. 0,6
Halbfabrikate-Versand und Waschöl ...	4 169,5	4 098,2
	273 787,2	275 444,9

+) Der Gesamt-Einsatz von rd.300.000 t/Jahr verteilt sich auf:

Anlage 1.)	Destillation (Paraffingewinnung)	rd. 150.000 t
" 2.)	Spaltung (Treibstoffgewinnung)	" 80.000 t
" 3.)	Waschteer-Verarbeitung	" 33.000 t
4.)	Mittelteer (unverarbeitet zum Heizöl)	" 17.000 t
		rd. 280.000 t
5.)	Selektiv-Anlage u.Edeleanu-Anlage (Anlagen, die zum Teil nicht mehr bestehen)	" 20.000 t
		rd. 300.000 t

TITLE PAGE

2. Verarbeitung von Schwelteer auf Paraffin.
Production of paraffin from low-temperature tar with drawing SA 327 and description thereof.

Frame Nos. 756 - 759

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft
Berlin-Schöneberg.
Abschr.

8/VI.

Anlage 1.

Verarbeitung von Schwelteer auf Paraffin.

Erklärung zu dem Schema SK. 327.

A. Destillation.

Der Schwelteer wird durch Destillation in

Rohbenzin,
Heizöl,
Paraffinöl
und Asphalt

aufgeteilt.

B. Redestillation des Paraffinöles I roh.

Die Redestillation des Paraffinöles I roh bezweckt die Gewinnung restlicher Heizölanteile, Ausscheidung von Asphaltstoffen und Überführung in eine gut kristallisierbare Form.

C. Warm-Entparaffinierung des Paraffinöls I red.

Das Paraffinöl I red. wird durch Kühlung und Filtration bei 18°C in einen hartparaffinhaltigen Kuchen, den "Warmgatsch I" und ein weichparaffinhaltiges Ablauföl "Warmpreßöl I" getrennt.

D. Kalt-Entparaffinierung.

Das Warmpreßöl I wird durch Kühlung und Filtration bei -2°C in einen weichparaffinhaltigen Kuchen "Kaltgatsch I" und "Kaltpreßöl I" mit Heizölqualität getrennt. Der Kaltgatsch I geht zum "Paraffinöl II roh" (siehe später).

E. Entkreosotierung des Warmgatsches I.

Der Warmgatsch I wird durch eine Natronlauge- und Wasserwäsche von phenolartigen Körpern befreit. Die aus der verbrauchten Natronlauge mit Kohlensäure ausgeschiedenen Öle gehen zu dem "Heizöl".

F. Schwitzen des gelaugten Warmgatsches I.

Der gelaugte Warmgatsch wird durch den Schwitzvorgang in

Vorlauf, ölreich, paraffinarm,
Rückschwitzgut, ziemlich ölfrei, paraffinreich,
Schwitzgut, absolut ölfreies Paraffin,

getrennt.

Der "Vorlauf" geht zum "Paraffinöl II roh" (siehe später). Das Rückschwitzgut wird durch wiederholte Schwitzung in Vorlauf und Schwitzgut aufgeteilt.

G. Raffination des Schwitzgutes.

Das Schwitzgut wird mit Schwefelsäure raffiniert. Die gebildete Säurekohle wird durch Zentrifugieren vom "raffinierten Schwitzgut" abgetrennt. Die paraffinhaltigen "Säurerückstände" gehen zur "Rückgewinnung" (siehe später).

Das gefilterte "Paraffin" wird in Kühlpressen in Plattenform gebracht.

H. Paraffin-Rückgewinnung.

Die paraffinhaltigen Bleicherde- und Säurerückstände werden mit Benzin extrahiert und durch Filtration von den "extrahierten Rückständen" getrennt. In Abtreibekesseln wird aus der paraffinhaltigen Benzinlösung das Benzin abgetrieben. Das zurückbleibende Rohparaffin geht in die Entkreosotierung (siehe unter E) zu dem "ungelaugten Warmgatsch" zurück.

J. Verarbeitung des Asphaltes.

Der bei der Destillation des Teeres und Redestillation der Paraffinöle anfallende paraffinhaltige Asphalt wird in der Asphaltdestillation auf "Elektrodenkoks (E-Koks)" verkokt. Das paraffinhaltige Destillat geht zum "Paraffinöl II roh".

K. Entstehung und Verarbeitung von Paraffinöl II roh.

Das "Paraffinöl II roh" setzt sich, wie oben beschrieben, aus den Asphaltdestillaten und Rückläufen der Paraffinverarbeitung zusammen (siehe unter A - J).

Das "Paraffinöl II roh" wird genau wie bei Paraffinöl I roh unter B beschrieben, der Redestillation unterzogen. Es fallen an:

"Paraffinöl II red.",
"Heizöl",
und "Asphalt".

Die Verarbeitung des "Paraffinöles II red." erfolgt in der gleichen Weise wie für das Paraffinöl I red. von Abschnitt C - J beschrieben. Es ist sinngemäß für die Entstehungsbezeichnung "I" eine "II" zu setzen, wie es aus dem Schema ersichtlich ist.

Rositz/Thür., im Juni 1939.

Verarbeitung von Schwelteer auf Paraffin (durch Destillation).

Einsatzmenge: rd. 150.000 t/Jahr (in den Jahren 1942/1943)

Ausbeute:

Heizöl	65,0 % =	97.500 t
Paraffin	13,0 % =	19.500 t
Elektrodenkoks	8,5 % =	12.750 t
Brennkoks	2,5 % =	3.750 t
Gas und Verlust	11,0 % =	16.500 t
	100,0 % =	150.000 t

Verarbeitungsschema von Schweißer auf Paraffin

Schweißer

Destillation

Rohöl

Paraffinöl roh

Redestillation

Paraffinöl fein

Asphalt

Paraffinöl fein

Asphalt

Kompressor

Kompressor

Kompressor

759
VORSTANDS-ABTEILUNG
Nr. 01039 * 31/12/1939
Deutsche Reichsbahn
Parallelschaltung

TITLE PAGE

3. Verarbeitungschema von Schwelteer auf Treibstoffe (durch Spaltung).
   Procedure for making motor fuel from low temperature tar (by cracking).

   Frame Nos. 760 - 762

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft
Berlin - Schöneberg

Abschr.

Anlage 2.

9/71.

Verarbeitungsschema von Schwelteer auf Treibstoffe (durch Spaltung).

Erklärung zu dem Schema SK.326.

A. Toppung.

Die Toppung des Teeres dient der Gewinnung von "Heizöl" und gleichzeitig zur Qualitätsverbesserung der Spaltprodukte.

B. Verarbeitung des getoppten Teeres.

Durch Druckwärmebehandlung bei 430-450°C und 40-60 atü wird der getoppte Teer auf rohes Druckbenzin, Druckgasöl, Asphalt (siehe unter E) und Spaltgas gespalten. Letzteres dient zu Heizzwecken.

C. Verarbeitung von Druckbenzin roh.

Das Druckbenzin roh wird mit Natronlauge und Schwefelsäure raffiniert und durch Rektifikation in Benzin und Gasöl aufgeteilt, deren Nachbehandlung Fertigprodukte ergibt.

D. Verarbeitung des Druckgasöles roh.

Das Druckgasöl roh wird mit Natronlauge und Schwefelsäure raffiniert und redestilliert. Das Destillat wird mit Natronlauge und Bleicherde nachbehandelt und ergibt fertiges "Gasöl" oder "Dieselöl".

E. Verarbeitung des Spaltasphaltes, der Raffinations- und Destillationsrückstände.

Die Raffinations- und Destillationsrückstände werden mit dem Spaltasphalt in der Asphaltdestillation auf festen Rückstand destilliert, der je nach Aschegehalt als "Brennkoks" oder "Elektrodenkoks" angesprochen wird. Das Asphaltdestillat wird der Paraffinerzeugung zugeführt.

Rositz/Th., im Juni 1939.

Verarbeitung von Schwelteer auf Treibstoffe (durch Spaltung).

Einsatzmenge: rd. 80.000 t/Jahr (in den Jahren 1942/1943).

Ausbeute:

Heizöl	47,0 % =	37.600 t
Benzin -150°	3,0 % =	2.400 t
" 150 - 185°	1,0 % =	800 t
Dieselkraftstoff	20,0 % =	16.000 t
Elektrodenkoks	7,0 % =	5.600 t
Brennkoks	3,0 % =	2.400 t
Braunkohlenteerpech	6,0 % =	4.800 t
Gas u. Verlust	13,0 % =	10.400 t
	100,0 % =	80.000 t

Verarbeitungsschema von Schweißer auf Transistor mit Schaltung

Eingang 220 Volt

Schweißer

Transistor

Ausgang 70 Volt

Schweißer

Transistor

Ausgang 70 Volt

Schweißer

Transistor

Ausgang 70

Ferr

Vorstands-Abteilung
Nr. 01.0.30 × 31.12.1939

762

TITLE PAGE

4. Verarbeitung des Waschteers.
The processing of the wash-oil residues ("wash tar").

Frame Nos. 763 - 764

Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft
Berlin - Schöneberg

Abschr.

Anlage 3.

8/Wi.

Verarbeitung des Waschteeres.

Das Schwelgas enthält auch nach der Kühlung noch wertvolle Benzine, die durch Behandeln mit einem Waschöl gewonnen werden. Nach der Beladung werden diese Benzine aus dem Waschöl als Waschteer abgetrieben und dienen zur Gewinnung von hochklopffestem Benzin, Dieseltreibstoffen und Phenolen.

Aus dem Waschteer werden durch Behandeln mit Natronlauge die phenolartigen Verbindungen (Kreosote) herausgenommen. Die entstandene "Kreosotlauge" (s.u.) ist Ausgangsmaterial für die Phenolgewinnung. Der gelaugte Waschteer wird mit Schwefelsäure raffiniert und durch Rektifikation in Benzin, Traktorentreibstoff und Treiböl aufgeteilt. Benzin und Traktorentreibstoff werden einer Nachbehandlung mit dem Doktor-Prozeß unterworfen und ergeben fertiges "Gasbenzin" und Traktorentreibstoff".

Das "Treiböl" ist nach einfacher Nachbehandlung mit Natronlauge Fertigprodukt.

Die Kreosotlauge wird durch gasförmige Kohlensäure in "rohes Kreosotöl" und Sodalösung getrennt. Letztere wird durch Kaustisieren in bekannter Weise wieder in Natronlauge verwandelt.

Das rohe Kreosotöl wird in einer Vordestillation von Wasser und teerartigen Rückständen befreit, in der Hauptdestillation in Phenol-Kresol-Gemisch, Kresol D.A.B.4 und Xylenol aufgeteilt.

Das Phenol-Kresol-Gemisch und Kresol D.A.B.4 wird durch Nachbehandlung mit aktiver Kohle von Neutralölen befreit und durch erneute Rektifikation in "Phenol", "ortho-Kresol" und "Kresol D.A.B.4" aufgeteilt, bei gleichzeitigem Zusatz von Formaldehyd zur Geruchsverbesserung der Fertigprodukte.

Das "Xylenol" geht bis auf weiteres zum "Heizöl".

Rositz/Thür., im Juni 1939.

Waschteer-Verarbeitung.

Einsatzmenge: rd. 33.000 t/Jahr (in den Jahren 1942/1943).

Ausbeute:

Heizöl	14,5 % =	4.785 t
Benzin -150°	24,0 % =	7.920 t
" 150-185°	18,0 % =	5.940 t
Dieselkraftstoff	22,5 % =	7.425 t
Rohkreosot	11,0 % =	3.630 t
Gas u. Verlust	10,0 % =	3.300 t
	100,0 % =	33.000 t

TITLE PAGE

XIII. 1. Document and drawing from Schwelwerk Offleben (distillation plant Offleben) of Braunschweigische Kohlen Bergwerke, Helmstadt.

Frame Nos. 765 - 773

Schwelwerk Offleben
(Distillation plant Offleben)

Offleben, the 5th of May 1945.

The raw brown coal reduced in the mines is sent on by means of electric railways to the distillation plant where it is accumulated in a low bunker with a capacity of 5.000 tons; this bunker guarantees continuous work even in case of interruptions of the coal production and on sundays and holidays. From the low bunker the coal is lifted by means of bucket excavators; these are fitted with a special device which at the same time loads the coal on a transport band forwarding it to the s.c. "Naßdienst"-plant ("Naßdienst" means the place where the water containing raw coal is worked up).

In the "Naßdienst"-plant coal is transformed into fine coal with a grain diameter ranging from 0 - 20 mm. For this purpose coal arriving from the low bunker is firstly sent over a roller grate separating fine grain from rough grain; roughly grained coal which passes further on over the roller grate is crushed by means of "Ehar"-breakers and is sent on by another transport band, together with the sifted fine coal, to the s.c. "Trockendienst". ("Trockendienst" means the particular plant where the water-contents of the raw coal is reduced to a suitable percentage).

Die aus dem Tagebau nach dem Schwelwerk auf der Bandbahn beförderte Kohle wird zunächst in zwei Tiefbunker verstürzt, welche Fassungsvermögen von 5.000 t bei grubenseitigen Betriebsunterbrechungen sowie an Sonn- und Feiertagen einen stetigen Zufluß garantieren, somit der Gesamtanlage gewährleisten soll. Die Rückförderung aus den Tiefbunkern erfolgt mittels eines Eimerkettenbaggers, der mit einer besonderen Austragsvorrichtung versehen ist und die Kohle auf ein zu dem Bunker horizontal und später stark verlaufendes Band nach dem Naßdienst gibt.

In dem Naßdienst erfolgt die Umwandlung der grobstückigen Rohkohle in Feinkohle von 0 - 20 mm Körnung, indem der aus den Tiefbunkern entnommene Kohlenstrom zunächst über einen Rollrost geleitet wird, auf dem die Trennung der Feinkohle von der Grobkörnung stattfindet. Die über den Rollrost laufende Grobkohle wird in den Ehar-Brechern zermahlen und mit der abgesiebten Feinkohle auf ein gemeinsames Band zusammengeführt, das die Kohle nach dem Trockendienst befördert.

The total distillation plant Offleben is subdivided in the briquet plant where raw brown coal is refined by drying and pressing into briquets

Die Gesamtanlage des Schwelwerkes Offleben unterteilt sich in die Brikettfabrik, in welcher die Vorveredelung durch Trocknung und Zerkleine-

The total distillation plant Offleben is subdivided in the briquet plant where raw brown coal is refined by drying and pressing into briquette form and the proper distillation plant where the briquets are distilled. In Offleben the "Lurgi - spulgas distilling process" is employed, characterised by so called direct heating, using high temperature washgas to carry out distillation. Heat required for distilling is directly induced by high temperature combustion gas. The direct heating requires a certain granulation of the material to be distilled and a sufficient penetrability for the wash gas. This is the reason why coal has to be worked up to briquette before distilling takes place. In addition to that a very great advantage results from manufacturing briquets in as far equally granulated coke is produced which occurs in very suitable for generating gas in generators; this coke makes also an excellent fuel for central heating plants.

Briquets manufactured in the briquett works are sent on by means of a transportation band to the distillation plant where they are distributed by conveyors to the different retort furnaces, numbering al together 10.

The Lurgi-retort furnace consists out of two main parts: the drying apparatus and the proper distilling retort, both of them being separately operated.

Die Gesamtanlage des Schwelwerkes Offleben unterteilt sich in die Brikettfabrik, in welcher die Vorveredelung durch Trocknung und Brikettierung der Kohle zu Briketts stattfindet, und in die eigentliche Schwelerei, in welcher die Verschwelung der Briketts vorgenommen wird. Zur Anwendung kommt in Offleben das Lurgi-Spülgasschwelverfahren, das für die Durchführung der Schwelung die sogenannte direkte Beheizung mittels heißer Spülgase benutzt. Die für die Schwelung erforderliche Wärmezufuhr erfolgt direkt durch heiße Verbrennungsgase. Die direkte Beheizung setzt eine gewisse Körnung des Schwelgutes und eine ausreichende Durchlässigkeit für die Spülgase voraus; aus diesem Grunde ist die Brikettierung der Kohle zu Briketts vor der Schwelung erforderlich. Außerdem ergibt sich durch die Brikettierung der Kohle der große Vorteil, daß ein gleichkörniger Koks erzeugt wird, der für die Vergasung im Generatoren und als Brennstoff für Zentralheizungen usw. verwendet werden kann.

Die in der Brikettfabrik hergestellten Briketts werden auf einer Transportbandanlage nach der Schwelerei gefördert und dort durch Schwoyer auf die einzelnen Schwelöfen verteilt; es sind insgesamt 10 Schwelöfen vorhanden.

Der Lurgi-Schwelofen besteht aus 2 Hauptteilen, nämlich dem Vortrockner und dem eigentlichen Schweler, die beide getrennt voneinander arbeiten.

They are connected by connection-channels. Each distilling retort

Sie stehen durch Verbindungskanäle miteinander in Verbindung. Jeder Schwel-

ratus and the proper distilling retort, both of them being separately operated.

They are connected by connecting channels. Each distilling retort is constructed as a vertical double furnace, between the two parts combustion chambers and channels being arranged. Each half-furnace pit is constructed as a cylinder out of sheet-iron, covered on the inside by a fire-proof stone (asbeston) and measuring 3 by 4 meters. The light of the furnace retort amounts to ... meters. The water contents of the briquettes are reduced in the drying apparatus from 15 % to 0. Heating-gas required for drying is generated there in the combustion chamber (gas-producer) by burning up distillation gas with air. By adding of so called circulation gas, gas temperature is kept constant at a maximum of 300°C., in order to evaporate in the drying apparatus water only out of the briquettes. By means of iron constructions (channels) gas is equally distributed.

Die Öfen durch Verbindungskanäle miteinander in Verbindung. Jeder Schwelofen ist als Doppelschachtofen gebaut, zwischen den beiden Halbschächten sind die Brennkammern und die Kanäle für die Gasverteilung eingebaut. Jeder Halbschacht besteht aus einem einfachen Blechmantel mit Chamottesteinauskleidung und hat einen Querschnitt von 3 x 4 m. Die Höhe des Schwelofens beträgt ... m. Im Vortrockner werden die Briketts von einem Anfangswassergehalt von 15 % auf 0 % Restwasser nachgetrocknet. Die zum Trocknen benötigten Heizgase werden in der Brennkammer (Generator) des Trocknerz durch Verbrennung von Schwelgas mit Luft erzeugt. Durch Zumischung von Kreislaufgasen wird eine max. Gastemperatur von 300° eingehalten, damit im Vortrockner nur das Wasser aus den Briketts verdampft wird. Durch einfache Einbauten (Kanäle) werden die Gase gleichmäßig verteilt.

High temperature combustion gas is brought directly in touch with the briquettes, causing the water to evaporate. The heating gas together with water evaporating from the briquettes is blown into the open air through chimney-stacks.

Die heißen Feuer-Gase kommen direkt mit den Briketts in Berührung und bringen das Wasser zur Verdampfung. Die Heizgase mit dem aus den Briketts verdampften Wasser werden durch Schlote in die freie Luft ausgeblasen.

In the distilling chamber (furnace pit) the briquettes are distilled by washgas at a temperature ranging from 600 - 700° C., the washgas being in steady circulation bet-

Im Schwelschacht werden die Briketts durch Spülgase mit einer Temperatur von 600 - 700°, welche im Kreislauf durch die Briketts geführt werden, geschwelt. Zur Erzeugung der Heizgase

ween the briquette. For generating of heating gas the distillation gas is used, origin ting from distilling of briquette and being burned up with air. Heating gas must be absolutely free from oxygen, so that only heating of briquette takes place (in the distilling chamber) while combustion is (entirely) prevented. The distilling chamber contains the distilling zone and the s.c. coke-cooling zone arranged underneath; in the coke-cooling zone the coke is cooled down by means of low temperature gas.

By heating briquettes in the distilling chamber at a temperature ranging from 600 - 700° C, while air is cut off, distilling gas charged with evaporated tar, middle-oil and gasoline escapes from the briquette; when leaving the retort furnace, distillation gas has a temperature of about 240°C. Evaporated tar is condensed by means of an electric filter system, following the electrostatic method. The tar is pumped to the tar container (tank units); this is followed by cooling down the distillation gas in the condensers (gas-cooling units), middle-oil and distilling water this may being extracted from the distillation gas. Therefore evaporated gasoline is washed out of the distillation gas by means of special gasoline washers. For this purpose washoil is sprayed within the distillation gas. This way washoil is brought closely in touch with distillation gas containing gasoline and absorbs gasoline particals, wash-oil charged with gasoline being the resulting product.

- 6 -

dient das bei der Schwelung der Briketts entstehende Schwelgas, welches mit Luft vermischt wird. Das Heizgas muß vollkommen frei von Sauerstoff sein, damit in den Schwelofen nur eine Erhitzung der Briketts, jedoch keine Verbrennung stattfindet. Die Schwelkammer besteht aus der Schwelzone und aus der darunter liegenden Kokskühlzone; in der Kokskühlzone wird dem Koks durch Kaltes Gas Wärme entzogen und dadurch gekühlt.

Durch die Erhitzung der Briketts in der Schwelkammer auf 600 - 700° unter Luftabschluß entweichen aus den Briketts Schwelgase, beladen mit Dämpfen von Teer, Mittelöl und Benzin. Die Schwelgase haben beim Austritt aus dem Schwelofen eine Temperatur von ca. 240°. In einem Elektrofilter werden auf elektrostatischem Wege die Teerdämpfe niedergeschlagen. Der Teer wird nach der Teerbehälteranlage gepumpt, anschließend erfolgt eine Kühlung der Schwelgase in Gaskühlern. Hierdurch wird das Mittelöl und das Schwelwasser aus den Schwelgasen ausgeschieden; im Anschluß hieran erfolgt die Auswaschung der Benzindämpfe aus den Schwelgasen in besonderen Benzinwäschern. Zu diesem Zweck wird das Schwelgas mit Waschöl berieselt. Das Waschöl kommt mit den benzinhaltigen Schwelgasen in innige Berührung und nimmt die Benzinteilchen auf, sodaß ein benzinhaltiges Waschöl abläuft.

- 6 -

- 6 -

Gasoline is extracted out of the wash-oil containing gasoline by

Aus dem benzinhaltigen Waschöl wird

wash-oil charged with gasoline being the resulting product.

Gasoline is extracted out of the wash-oil containing gasoline by distilling in special unit. The separation of wash-oil from raw gasoline contains therein is performed in such a way that gasoline, which is easier to evaporate, escapes out of the wash-oil within steam-heated distilling apparatus. Evaporated gasoline is condensed by cooling. In those oil-heating units, mentioned above, the mixture of oil and gasoline is heated up by steam; in the following apparatus the gasoline particals are evaporated by direct steam.

The gasoline is collected in a container measuring 500 m^3, as well as middle-oil is caught up in a special container of the size 500 m^3. By heating of briquettes, followed by extraction of gas, tar and gasoline, a residue remains which is called distillation coke; this coke, after being removed out of the retort furnaces by means of special locks, is sent on to a cooling plant. This cooling plant for coke consists out of 4 large drums constructed out of sheet-iron; there, low temperature air being sucked in by means of a ventilator, the coke is cooled down. The cooled down coke is sent on to a coke container with a capacity of 2,500 tons. By means of sieves, coke is divided into three different classes of grain, i.e., fine coke with a grain diameter ranging from 0 - 10 mm, middle coke from 10 - 20 mm and roughly grained coke with a grain diameter larger than 20 mm. Fine coke is burned in combustion plants for generating of steam- and

Aus dem Waschölbenzin-Gemisch wird das Benzin durch Destillation in einer besonderen Anlage gewonnen. Die Trennung des Waschöles und des darin enthaltenen Rohbenzins erfolgt in der Weise, daß das leichter zu verdampfende Benzin in dampfbeheizten Destillierapparaten aus dem Waschöl verdampft wird. Die Benzindämpfe werden durch Kühlung kondensiert. In diesen Destillierapparaten wird das Gemisch von Öl und Benzin durch Dampf erhitzt und in den nachfolgenden Apparaten werden die Benzinanteile durch direkten Wasserdampf verdampft.

Das Rohbenzin wird in einem Tank - 500 m^3 Inhalt - gesammelt, desgleichen in einem besonderen Tank - 500 m^3 Inhalt - das Mittelöl. Durch die Erhitzung der Brikette und die dadurch erfolgte Austreibung von Gas, Teer, Öl und Benzin bleibt ein Rückstand zurück, der als Schwelkoks bezeichnet wird, er wird aus den Schwelöfen durch Schleusen ausgetragen und nach einer Kühlanlage transportiert. Die Kühlanlage für den Koks besteht aus 4 großen Trommeln aus Blech eingebauten Kalt- und aufgespritzten Wasser kühlen während des Laufs. Der gekühlte Koks wird mit Kippwagen mit einem Fassungsvermögen von 2500 t gefördert. Durch Siebung wird der in 3 Kornklassen verlegt und zwar in den feinkoks in der Körnung 0 - 10 mm, in den Mittelkoks von 10 - 20 mm und in den Grobkoks mit einer Körnung über 20 mm; der Feinkoks wird in Feuerungsanlagen verbrannt zur Dampf- und Heißwassererzeugung in besonderen Öfen, wobei er auch zur Beheizung von Generatoren verwendet werden.

electric energy. It also can be used for generating of so called water-gas

electric energy. It also can be used for generating of so called water-gas in special generators.

Middle coke with the grain diameter 10 - 20 mm is mainly used for producing of generator gas suitable to heat industrial plants. Roughly crained coke is employed for central heating systems. Distillation coke - if not containing water - has a heating value of 6.800 calories, its percentage of ash being 15 %, when it passed it should not have more than 4 % of water. Under this condition (containing 15 % water) it still has a heating value of about 5.300 calories. Each retort furnace has a capacity of 300 - 400 t of briquets a day which amounts to a total capacity of about 3.600 - 3.800 t of briquets a day when operating 9 retorts, respectively 1.200.000 t of briquets a year corresp. to 2.100.000 t of raw brown coal. Briquets are containing a percentage of tar from 10 - 12 %. The yearly production of tar, oil and gasoline runs up to about 120.000 tons, subdivided in about 84.000 tons of brown coal t.w., 18.000 tons of brown coal middle oil, and 18.000 tons of brown coal raw gasoline. In addition to these yearly 600.000 tons of distillation coke are produced.

Tar, oil and gasoline produced in the Erlaben plant are sent on to the Braunkohle-Benzin A.G. to be worked up for end products, as gasoline and Diesel oil. During the last period tar was used in the Coke oven plant of the Reichswerke in Watenstedt for gene-

Der Mittelkoks mit einer Körnung von 10 - 20 mm dient in der Hauptsache zur Erzeugung von Generatorgas zur Beheizung von Industrieanlagen. Der Grobkoks wird für Zentralheizungen verwendet. Der Schwelkoks hat im reinen trockenen Zustande einen Heizwert von 6 800 cal; er hat einen Aschegehalt von 15 % und wird durch Berieselung mit Wasser ebenfalls rd. 15 % Wasser auf. In diesem Zustand hat er 15 % Wasser hat er noch einen Heizwert von etwa 5300 Wärmecalorien. Jeder Kokeloefen hat eine Kapazität von 300 - 400 t Briketts pro Tag, das sind bei 9 betriebenen Öfen ca. 3600 - 3800 t Briketts je Tag bzw. im Jahr rd. 1 200 000 t Briketts entsprechend 2 100 000 t Rohkohle, die Briketts weisen einen Teergehalt von 10 - 12 % auf. Die jährliche Erzeugung an Teer, Öl und Benzin beträgt rd. 120 000 t im Jahr, die sich aus rd. 84 000 t Braunkohlen-Teer, 18 000 t Braunkohlen-Mittelöl und 18 000 t Braunkohlen-Benzin zusammensetzen. Außerdem werden jährlich rd. 600000 - 650000 t Schwelkoks gewonnen.

Der in Offleben gewonnene Teer, das Öl und das Benzin werden von der Braunkohle-Benzin A.G., in Magdeburg, zu Endprodukte weiter verarbeitet, und zwar auf Benzin und Dieselöl. In der letzten Zeit wurde der Teer in der Kokerei der Reichswerke Watenstedt zur

rating of gas. Middle oil can be used up to Diesel oil and fuel oil. Out of raw gasoline, gasoline can be made if

work-Erzeugung von Gas verwendet. Das Öl kann auf Dieselöl und Heiz-

verarbeitet werden; aus dem Rohben-

rating of gas. Middle oil can be worked up to Diesel oil and fuel oil. Out of raw gasoline, gasoline can be made by refining.

Distillation gas originating from the distilling of briquets is partly used for heating of the drying apparatuses and of the distillation retort and partly for drying up raw brown coal within the drying plant of the briquet factory. A small quantity of this distillation gas is sent on to the power plant Trebitz for the purpose of generating steam.

Distillation gas has a heating value of 2.200 cal.

Electric energy which is required in the distillation plant - at plain capacity amounting from 55.000.000 - 60.000.000 kwh per year - is supplied by the power plant Merbitz. For cooling purposes appr. 200 m³/h make-up-water is required and is later on cooled down in the cooling towers designed for this purpose.

The distillation works comprise additional plants as following:
Entrance house with first aid (ambulance room) and fire brigade room, garages, office building, lavatory and breakfast hall for appr. 500 workmen and 50 employees, chemical laboratory, switching station for distributing of electric energy, electric workshop, repair shop, storage house, pumping station with water-cleaning plant (Kläranlage) and tower-cooling system.

Trocknung von Gas verwendet. Das Mittelöl kann auf Dieselöl und Heizöl verarbeitet werden; aus dem Rohbenzin lässt sich durch Destillation und Raffination Benzin herstellen.

Das bei der Schwelung der Briketts anfallende Schwelgas wird zu einem Teil zur Beheizung der Vortrockner und des Schwelofenbetriebes verwendet und zum anderen Teil zur Trocknung der Rohbraunkohle in der Trockenanlage. Eine kleine Menge Schwelgas wird an das Kesselhaus Trebitz zur Dampferzeugung geliefert.

Das Schwelgas hat einen Heizwert von 2.200 cal/m³.

Der in der Schwelerei benötigte Strom - 55 000 000 bis 60 000 000 kWh pro Jahr - bei voller Kapazität - wird vom Kraftwerk Merbitz bezogen. Für Kühlzwecke werden rd. 200 m³/h Zusatzwasser gebraucht, das in den vorhandenen Kühltürmen rückgekühlt wird.

Das Schwelwerk besitzen noch folgende Nebenanlagen:
Das Pförtnerhaus mit Sanitäts- und Feuerwehrräumen, die Garagen, das Verwaltungsgebäude, die Werkküche und der Frühstücksraum für die Gefolgschaft - rd. 500 Arbeiter und 50 Angestellte -, das chemische Laboratorium, das Schalthaus für die Stromverteilung und die elektrische Werkstatt, die Apparatewerkstatt und das Magazin sowie das Pumpenhaus mit der Wasseraufbereitung und den Kühltürmen.

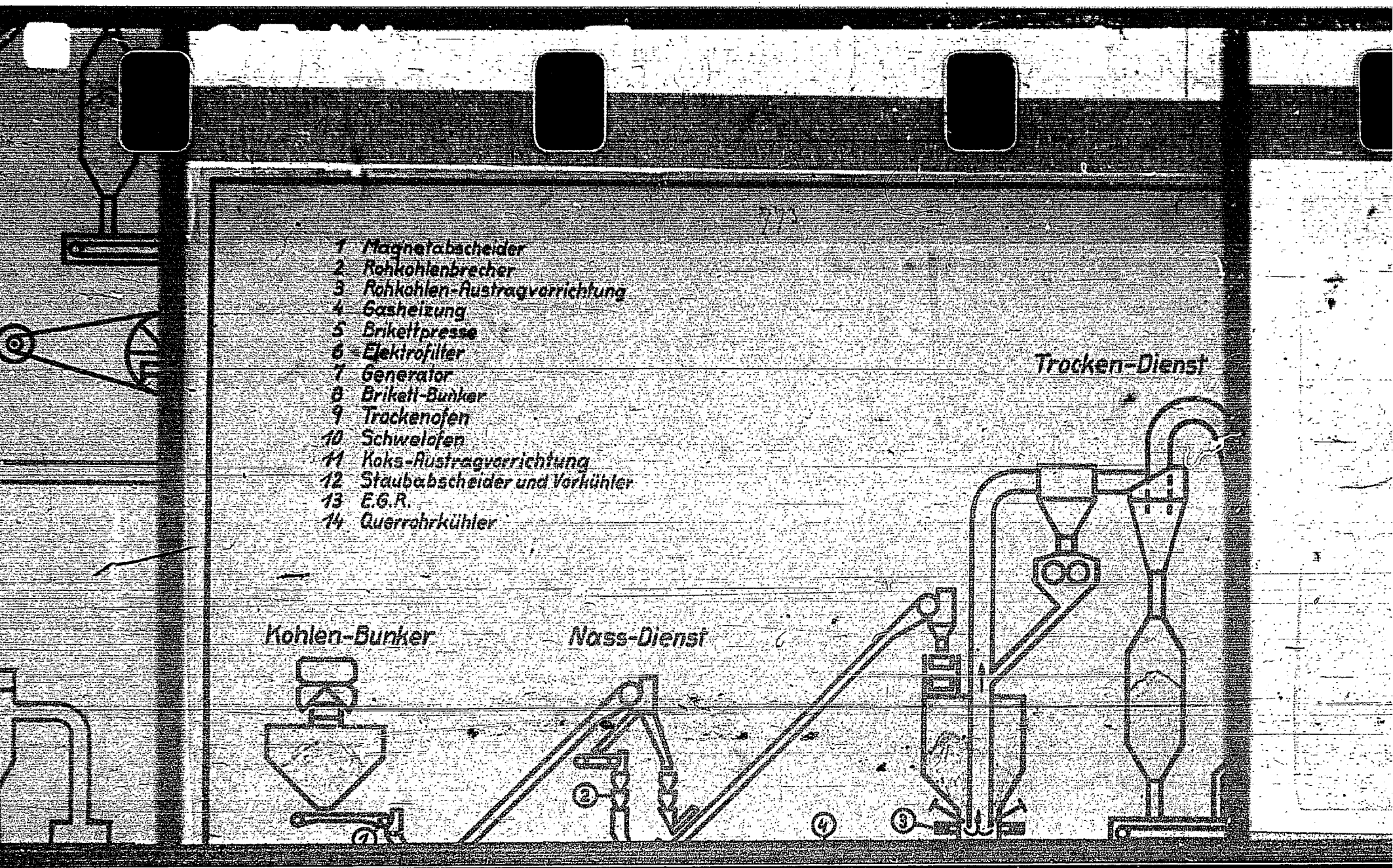
There are 6 containers of tar with a total capacity of 7.000 m^3 and 2 containers for raw gasoline and middle-oil, measuring 500 m^3 each.

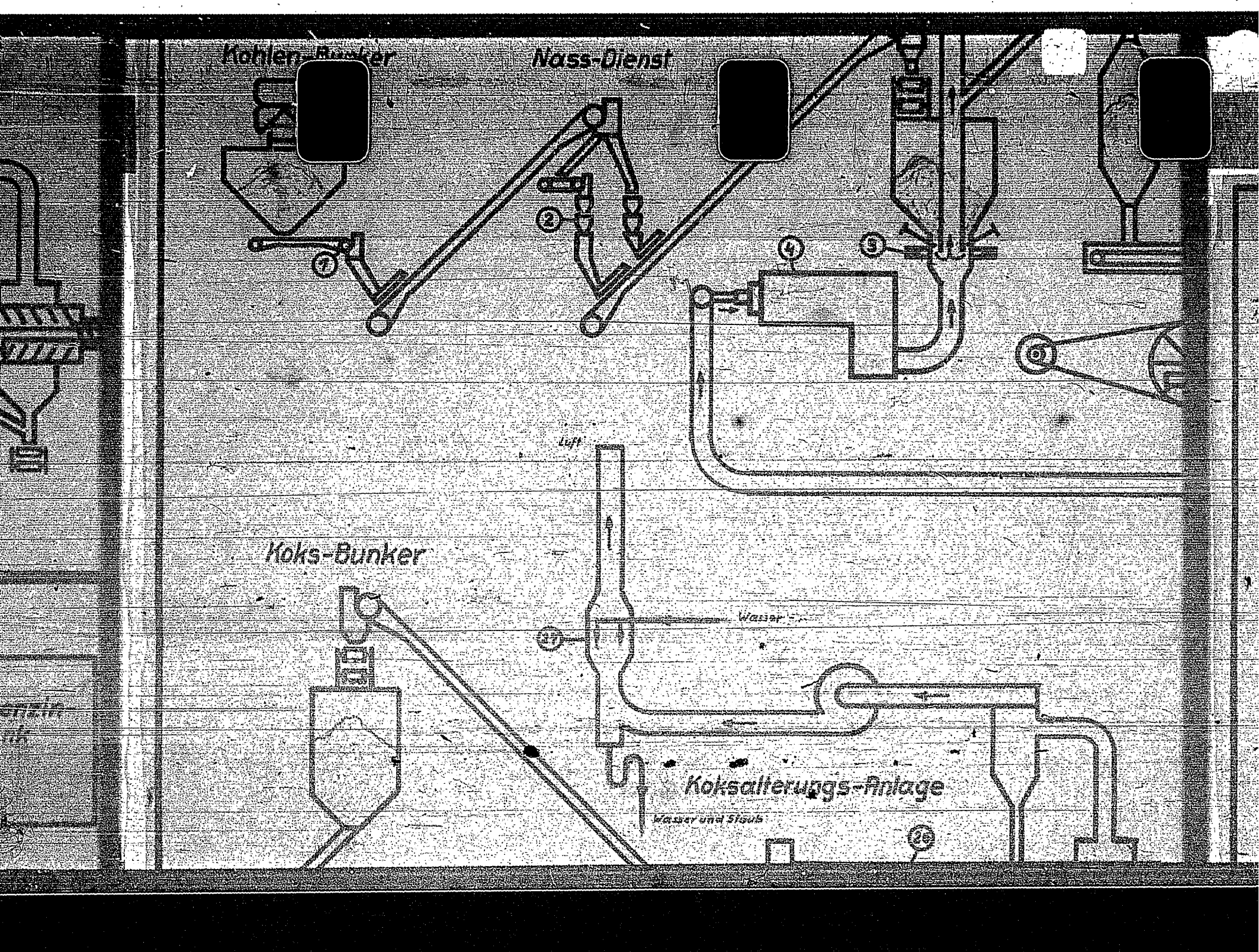
The products tar, oil and gasoline are taken on from the terminal Offleben by rail.

Vorhanden sind 6 Tanks für Teer mit zusammen 7.000 m^3 Inhalt sowie 2 Tanks von je 500 m^3 für Rohbenzin und Mittelöl.

Die Produkte Teer, Öl, Benzin und Koks werden vom Bahnhof Offleben durch die Eisenbahn abtransportiert.

Foto-Archiv Bergbau-Archiv Bochum


1 Magnetabscheider
2 Rohkohlenbrecher
3 Rohkohlen-Austragvorrichtung
4 Gasheizung
5 Brikettpresse
6 = Elektrofilter
7 Generator
8 Brikett-Bunker
9 Trockenofen
10 Schwelofen
11 Koks-Austragvorrichtung
12 Staubabscheider und Vorkühler
13 E.G.R.
14 Querrohrkühler
Trocken-Dienst
Kohlen-Bunker
Nass-Dienst


Kohlen-Bunker
Nass-Dienst
Luft
Koks-Bunker
Wasser
Koksalterungs-Anlage
Wasser und Staub