08308

Literaturangaben.

1.) W.Lindner — Die Beurteilung der Kraftstoffe nach ihren Zünd-und Brenneigenschaften. Vorberichte zur öffentlichen Sitzung der Deutschen Akademie für Luftfahrtforschung 1939.

2.) A.W.Schmidt — Probleme um Dieselkraftstoffe. Brennstoff und Wärmewirtschaft 1938, S.20.

3.) T.B.Hetzel — The development of Diesel fuel testing. The Pensylvania state college, Bulletin 45.

4.) H.Ernst — Zündverzug und Bewertung des Kraftstoffes. Deutsche Kraftfahrtforschung, Heft 63

5.) A.W.Schmidt — Prüfung von Dieselkraftstoffen. Öl und Kohle, 1941, S.705

6.) A.Schmid — Motorische Bewertung von Dieselkraftstoffen. Dissertation T.H.München, 1941

7.) W.Wilke — Untersuchungen über den Verbrennungsablauf von Dieselkraftstoffen. Motortechnische Zeitschrift, 1939, Heft 2.

8.) A.W.Schmidt u. F.Kneule — Über die Entwicklung neuer Prüfmethoden für Leichtkraftstoffe. Forschungsbericht v.26.3.40 an die Deutsche Forschungsgemeinschaft.(unveröffentlicht)

9.) F.Kneule — Beitrag zur Erforschung des Verbrennungsvorganges im schnellaufenden Dieselmotor. Dissertation T.H.München, 1937

10.) [illegible] — Zündverzug und Ausbreitung der Verbrennung im Dieselmotor mit Strahleinspritzung. Dissertation T.H.München, 1938

11.) E.Jantsch — Kraftstoff-Handbuch.

POOR COPY 6

08309

Fahrversuche mit Personenwagen verschiedenster Bauart

Dr.-Ing. Herbert Funck

Inhalt:

a) Fahrzeuge
b) Das Versuch
c) Die Rollpri
d) Die Fahrve
e) Ergebnisse
f) Zusammenfa

POOR
COPY

08310

Inhalt:

a) Fahrzeuge und Apparatureinbau
b) Das Versuchsprogramm
c) Die Rollprüfstandversuche
d) Die Fahrversuche
e) Ergebnisse und Auswertung der Diagramme
f) Zusammenfassung und Ausblick

a) Fahrzeuge

Im folgenden
ner Bauart im
Das Ergebnis
Diagramme, di
leistung eine
ten nun, eine
Kraftstoff un
den gesamten
verhaltens zu

Für die Versu
ler, 2,5 l) u
2,7 l, Peugeo
tigsten Konst
lentafel 5 zu

Zylinderzahl	
Bohrung mm d	
Hub mm s	
s/d	
Verdichtung 1	
Hubraum l	
Leistung PS	
Literleistung PS	
Drehzahl U/min	3
Ventilanordn.	s
Zündfolge	1 5-3-
Höchstgeschw.	
Wagengewicht kg	1
Leistungsgew.	
Gangzahl vorw.	

POOR COPY

POOR COPY

08311

a) Fahrzeuge und Apparatureinbau

Im folgenden werden Klopfversuche an Kraftfahrzeugen verschiedener Bauart im Fahrbetrieb auf der Landstraße beschrieben. Das Ergebnis dieser Versuche war die Aufstellung neuartiger Diagramme, die eine Kombination von Klopfverhalten und Fahrleistung eines Fahrzeuges darstellen. Diese Diagramme gestatten nun, einen guten Einblick in die Wechselwirkung zwischen Kraftstoff und Fahrzeugmotor zu erhalten. Es ist somit möglich, den gesamten Fahrbetrieb eines Fahrzeuges hinsichtlich des Klopfverhaltens zu beurteilen.

Für die Versuche standen ein deutscher Personenkraftwagen (Adler, 2,5 l) und drei französische Personenkraftwagen (Renault 2,7 l, Peugeot 2,1 l, Citroen 2,8 l) zur Verfügung. Die wichtigsten Konstruktionsmerkmale der vier Kraftwagen sind in Zahlentafel 5 zusammengestellt.

Zahlentafel 1

	Adler	Renault	Peugeot	Citroen
Zylinderzahl	6	4	4	6
Bohrung mm d	71	85	68	78
Hub mm s	105	105	78	100
s/d	1,48	1,24	1,14	1,28
Verdichtung 1	6,25	6,2	6,7	6,2
Hubraum l	2,5	2,7	2,1	2,9
Leistung PS	58	45	62	63
Literleistung PS	123,2	19	29,5	21,8
Drehzahl U/min	3800	3800	4500	3800
Ventilanordn.	stehend	stehend	hängend	hängend
Zündfolge	1-5-3-6-2-4	1-3-4-2	1-3-4-2	1-5-3-6-2-4
Höchstgeschw.	110	124	120	145
Wagengewicht kg	1580	1100	1243	1297
Leistungsgew.	27,5	24	20	21
Gangzahl vorw.	4	3	3	3

POOR COPY

POOR COPY

08312

Zur Klopfanzeige für die Versuche wurde die elektroakustische Klopfmeßmethode verwendet. Als Geräuschgeber dienten ein Quarz- und ein Kristallmikrophon. Um eine gute Klopfanzeige zu erhalten, muß der Geräuschgeber an einer möglichst günstigen Stelle des Motors angebracht werden, an einer Stelle, an der die Klopfgeräusche besonders gut auf den Geber übertragen werden. Erfahrungsgemäß hat es sich gezeigt, daß bei seitengesteuerten Motoren eine Zylinderkopfschraube sich am günstigsten erwies.

Besondere Schwierigkeiten bei der Klopfanzeige bereiteten die kopfgesteuerten Motoren. Zwei Hauptumstände sind für diese Schwierigkeiten verantwortlich: einmal liegen die Zylinderkopfschrauben unzugänglich unter dem Zylinderkopfdeckel, was durch die Motorkonstruktion bedingt ist, zum anderen sind die zu Störausschlägen Anlaß gebenden Ventile und Kipphebel im Zylinderkopf selbst untergebracht, an dem die Schallaufnahme am günstigsten erfolgt.

Die Anbringung des Mikrophons erfolgte bei den kopfgesteuerten Motoren nun so, daß durch Abtasten des Motors mit dem Geräuschgeber die für die Schallübertragung günstigste Stelle am Zylinderkopf aufgesucht wurde. An dieser Stelle wurde damm im Zylinderkopf ein Gewindebolzen angebracht, an dem der Quarzgeber mit Hilfe einer Zwischenmutter aufgeschraubt wurde.

Die Anbringung des Kristallmikrophons erfolgte nach derselben oben beschriebenen Gesichtspunkten. In einigen Vorversuchsfahrten wurde dann noch die Klopfanzeige bei den einzelnen Wagentypen geprüft und die günstigste Siebstellung ermittelt.

Zur Durchführung der Versuche wurden die einzelnen Wagen mit einer Handgasverstellung versehen, so daß die einzelnen Drosselstellungen vom Wageninnern aus auf die gewünschten Werte eingestellt werden konnten. Prinzipiell sollten alle Fahrzeuge mit den von den Herstellerfirmen vorgesehenen Zündeinstellungen gefahren werden.

POOR COPY

POOR COPY

08313

b) Das Versuchsprogramm

Der Hauptgedanke für die Durchführung der Hauptversuche war der, den gesamten Fahrbetrieb eines Fahrzeuges möglichst vollständig in einem Diagramm zu erfassen. Wenn ein solches Fahrleistungsdiagramm vorhanden war, konnten dann leicht die im Fahrzeug ermittelten Klopfzustände eines Motors an den zugehörigen Stellen im Diagramm angebracht werden. Auf diese Weise kann dann ein vollständiges und umfassendes Bild vom Verhalten dieses Fahrzeuges im Fahrbetrieb geschaffen werden.

Ausgehend von der Tatsache, daß im Fahrbetrieb die verschiedensten Motorzustände auftreten, niedrige und hohe Belastung bei jeweils niedrigen und hohen Drehzahlen entsprechend langsamer und rascher Fahrt in der Ebene und auf mehr oder weniger steilen Bergen, mußte versucht werden, alle diese Zustände in einem Diagramm zu erfassen. Hierfür erschien ein Rollprüfstand, auf dem der fahrfertige Wagen leistungs-und verbrauchsmäßig untersucht werden konnte, die einzige und gegebene Möglichkeit. Ähnlich wie auf dem Motorenprüfstand sollte bei verschiedenen Drosselstellungen die Leistung über der Motordrehzahl, also auch über der Wagengeschwindigkeit aufgenommen werden. Gleichzeitig sollten wieder in jedem Versuchspunkt Aufnahmen vom jeweiligen Klopfzustand des Motors gemacht werden.

Die Fortführung der Versuche war nun so gedacht, daß, nachdem die Motorleistungskurven aufgenommen waren, durch Ausfahren des Wagens bei den genannten Drosselstellungen in der Ebene und an einem Berge konstanter und bekannter Steigung, weitere Punkte und Klopfbilder auf den oben beschriebenen Kurven im Straßenversuch ermittelt werden sollten. Zu diesen Versuchen sollte die Reichsautobahn München-Salzburg mit einem geraden ebenen Stück direkt hinter München und mit dem "Irschenberg" mit seiner Steigung von 6% benutzt werden.

Für alle Versuche sollten, wenn möglich drei verschiedene Kraftstoffe von der OZ 74, 65 und 50 verwendet werden, um die

POOR COPY 6

Reaktion der
stoffe festz

c) Die Rollp

Für die Aufs
selstellunge
Die Versuche
geführt, auf
Wasserbremse
den konnten.
der vorgeseh
nung die Bei
zahl aufgeno
im direkten
reihen aus p
zahl, die ei
abgebrochen
stungsmaximu
werden.

Die elektroal
Versuchsreihe
toren laufend

+) Der Rollpri
gruppenführ
und Geräte
dieser Stel

POOR COPY

08314

Reaktion der Motoren auf die verschiedenen Güten der Kraftstoffe festzustellen und zu charakterisieren.

c) Die Rollprüfstandversuche

Für die Aufstellung der Leistungskurven bei verschiedenen Drosselstellungen war der Rollprüfstand die gegebene Möglichkeit. Die Versuche wurden auf einem fahrbaren Rollprüfstand +) durchgeführt, auf dem die Fahrzeuge über Lauftrommeln mit einer Wasserbremse bei verschiedenen Motordrehzahlen abgebremst werden konnten. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß bei jeder vorgesehenen Drosselstellung 1/4, 1/2, 3/4 und voller Öffnung die Leistung und der Brennstoffverbrauch über der Drehzahl aufgenommen wurden. Alle Versuche wurden im größten, also im direkten Gang durchgeführt. Leider mussten alle Versuchsreihen aus prüfstandtechnischen Gründen bei einer Motordrehzahl, die einer Wagengeschwindigkeit von 80 km/st entsprach, abgebrochen werden. So konnte bei einigen Fahrzeugen das Leistungsmaximum bei voller Drosselklappenöffnung nicht erreicht werden.

Die elektroakustische Klopfmeßapparatur war während der ganzen Versuchsreihen angeschaltet, so daß das Klopfverhalten der Motoren laufend beobachtet werden konnte. In jedem der sich ein-

+) Der Rollprüfstand wurde uns freundlicherweise von Herrn Obergruppenführer Kraus, Inspekteur für technische Ausbildung und Geräte des NSKK, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

POOR COPY 6

08315

stellenden Meßpunkte auf den Leistungskurven wurden Aufnahmen des jeweiligen Klopfzustandes gemacht.+)

Die Prüfung der Wagen auf dem Rollprüfstand wurde gegenüber dem normalen Fahrbetrieb dadurch besonders verschärft, daß sich die Kühlung durch den vor dem Wagen aufgestellten Ventilator bei diesen langen Versuchsreihen als unzulänglich erwies. Die Kühlwassertemperatur stieg rasch auf den Siedepunkt, so daß auftretende gefährliche Klopfzustände des Motors durch leichtes Zurückstellen der Vorzündung vermieden werden mußten. Weiterhin mußte bei einigen Wagen aus denselben kühlungstechnischen Gründen Umlaufkühlung mit Frischwasser eingeführt werden. Die Verstellung der Vorzündung wurde im Protokoll vermerkt und dann bei den entsprechenden Fahrversuchen an den gleichen Stellen ebenfalls vorgenommen.

Bei allen Versuchsreihen auf dem Rollprüfstand wurde ein Kraftstoff von der OZ 65 verwendet.

+) Für die Aufnahmen wurde eine Kleinbildkamera "Robot II" gewählt, weil das eingebaute Förderwerk eine rasche Bildfolge ermöglicht. Für die Naheinstellung auf den Leuchtschirm der Braunschen Röhre wurde das Objektiv (Tessar 2,8, f=33/4 cm) über einen Zwischenring von 14 mm Breite befestigt.

POOR COPY

08316

d) Die Fahrversuche

Die Fahrversuche wurden auf der Reichsautobahn zwischen München und Rosenheim durchgeführt. Zur Erfassung eines umfangreichen Fahrbetriebes wurden zwei Versuchsstrecken ausgewählt. Erstens ein gerades ebenes Stück von km 16 bis km 26 und zweitens eine Steilstrecke von konstanter bekannter Steigung am "Irschenberg" von km 41 bis km 44. Die Steilstrecke hat eine Steigung von 6%.

Die Versuchsreihen wurden nun so durchgeführt, daß man zunächst in der Ebene den Wagen nacheinander mit den verschiedenen ausgewählten Drosselstellungen 1/4, 1/2, 3/4 und voller Öffnung fuhr. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewichtsgeschwindigkeitspunkt ein, bei dem die gesamte Fahrwiderstandsleistung der abgegebenen Motorleistung bei dieser Drosselstellung entspricht. Dieser Geschwindigkeitspunkt ist dann ein Punkt auf der am Rollprüfstand ermittelten Leistungskurve der gleichen Drosselstellung. Dasselbe gilt für die Bergfahrt, bei der sich ebenfalls eine bestimmte Geschwindigkeit bei einer bestimmten Drosselstellung einstellt.

Die Versuche in der Ebene wurden im Hin- und Herweg gefahren, um durch Bildung des Mittelwertes aus den beiden sich ergebenden Versuchsdaten die momentanen Windverhältnisse auszuschalten.

Bei den französischen Wagen wurden alle Versuche mit Kraftstoffen von der OZ 65 und OZ 50 gefahren, während bei den deutschen Wagen als unterste Grenze die OZ 65 gewählt werden mußte. Hier wurden dann die Versuche noch mit dem in Deutschland handelsüblichen Kraftstoff von der OZ 74 wiederholt.

Von den sich einstellenden Versuchspunkten wurden wiederum Aufnahmen vom jeweiligen Klopfbild gemacht.

e) Ergebniss

Zusammenstel

Als Ergebnis
vor:

1.) Leistung
genommen bei
ten

2.) Brennsto
lungen in Ab

3.) Gleichge
Drosselstell
und Berg).

4.) Aufnahme
dem der Vers

Es galt nun,
lichen Fahrl
diesem Zweck
Leistungs-un
alle Versuch
über der "ag
meßpunkte wu

Dann wurden
Fahrversuch

Da die in de
ten "erte üb
gingen, wurd
ne ihres Kur
schwindigkei

Die aufgenom
zugehörigen
Weise konnte
ermittelt un

POOR COPY

08317

e) Ergebnisse und Auswertung der Diagramme

Zusammenstellung der Ergebnisse:

Als Ergebnisse der gesamten Versuchsreihen lag nun folgendes vor:

1.) Leistungskurven bei verschiedenen Drosselstellungen, aufgenommen bei verschiedenen Drehzahlen und Wagengeschwindigkeiten

2.) Brennstoffverbrauchskurven bei verschiedenen Drosselstellungen in Abhängigkeit von der Motordrehzahl

3.) Gleichgewichtsgeschwindigkeitspunkte bei verschiedenen Drosselstellungen und zwei verschiedenen Fahrzuständen(Ebene und Berg).

4.) Aufnahmen des Klopfzustandes der einzelnen Motoren in jedem der Versuchspunkte

Es galt nun, alle diese Versuchsergebnisse in einem übersichtlichen Fahrleistungs-und Klopfschaubild zusammenzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die auf dem Rollprüfstand ermittelten Leistungs-und Verbrauchskurven über der Motordrehzahl und, da alle Versuche im direkten Gang gefahren wurden, gleichzeitig über der Wagengeschwindigkeit aufgetragen. Die Rollprüfstandsmeßpunkte wurden mit Kreisen dargestellt.

Dann wurden auf den einzelnen Drosselleistungskurven die im Fahrversuch ermittelten Meßwerte mit Kreuzen eingetragen.

Da die in der Ebene bei den großen Drosselstellungen ermittelten Werte über die Geschwindigkeit des Rollprüfstandes hinausgingen, wurden die Leistungskurven des Rollprüfstandes im Sinne ihres Kurvenzuges bis zu den im Fahrversuch gefundenen Geschwindigkeiten verlängert.

Die aufgenommenen Klopfbilder wurden ausgewertet und an den zugehörigen Punkten in den Diagrammen angebracht. Auf diese Weise konnten die sich auf den Kurven ergebenden Klopfgebiete ermittelt und durch eine Schraffur gekennzeichnet werden. Die

08318

Klopfbilder, die mit verschiedenen Kraftstoffen aufgenommen wurden, sind mit farbigen Ziffern gekennzeichnet worden.
Die auf dem Rollprüfstand aufgenommenen Bilder tragen einen großen Buchstaben vor der Bildziffer.

Vervollständigung der Liagramme durch Ebene-und Bergkurve:

Verbindet man die im Fahrbetrieb ermittelten Diagrammpunkte miteinander, so erhält man je einen Kurvenzug für Ebene-und Bergfahrt. Diese Kurvenzüge stellen die Fahrwiderstandsleistung der einzelnen Wagen in der Ebene und am 6%-Berg über der Motordrehzahl und der Wagengeschwindigkeit dar. Die Fahrwiderstandsleistung in der Ebene ist eine stark gekrümmte Kurve, die bei hohen Geschwindigkeiten sehr steil wird. Die Bergkurve verläuft insgesamt steiler, ist aber weniger stark gekrümmt als die Ebenenkurve.

Auswertung der Diagramme:

Die zusammengestellten Fahrbetrieb-Diagramme sind in Abb.1, 2, 3 und 4 wiedergegeben. Die Diagramme sind in dieser Zusammenstellung von Fahrleistung und Klopfverhalten vollkommen neu. Ihre Auswertung kann nun nach zwei Seiten hin geschehen. Einmal kann man, und das ist der wichtigste Teil der Aufgabenstellung des hiesigen Institutes, die Auswirkung und Brauchbarkeit der verschiedenen verwendeten Kraftstoffe im Fahrbetrieb beurteilen. Weiterhin ist es aber auch sehr interessant und aufschlußreich, die Reaktion der verschiedenen Fahrzeugtypen auf den vorhandenen Kraftstoff von der motortechnischen Seite aus kritisch zu betrachten.

Deutscher Wagen

Abb.1 stellt das Fahrleistungs-und Klopfschaubild des Adler 2,5 l dar. Zur Erklärung des Diagramms sei noch gesagt, daß man sich bei allen Werten links von der Ebenenkurve Fahrt an mehr oder weniger steilen Bergen vorzustellen hat. Das Gebiet rechts von der Ebenenkurve würde Fahrt bergab oder mit Rückenwind darstellen.

Auf dem Prüfstand zeigt der Adlerwagen nur bei einer Drosselstellung von 1/4 Öffnung und mit dem Benzin von der OZ 65 über

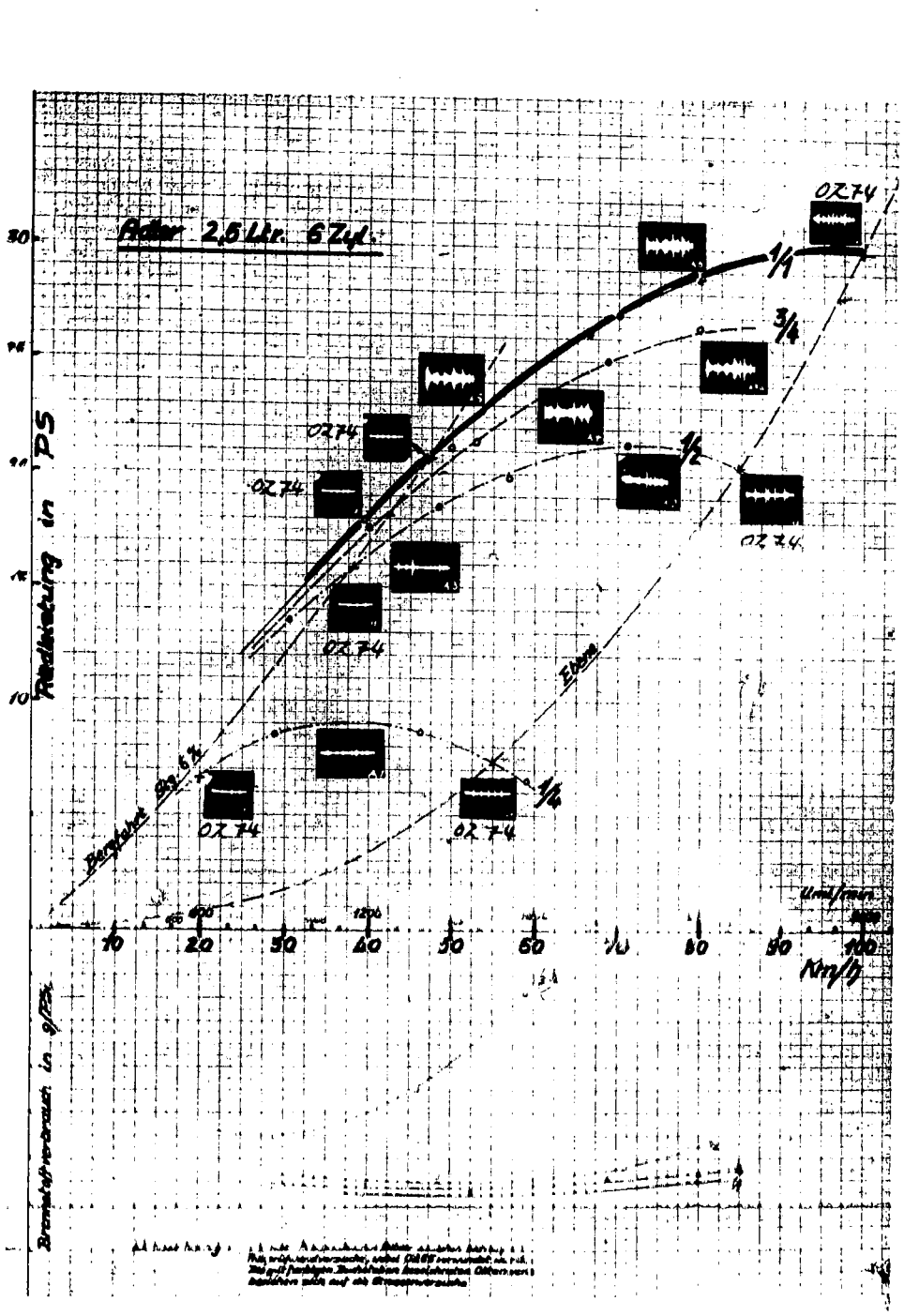
POOR COPY

08319

Abb.1

Fahrleistungs-und Klopfschaubild für

Adler 2,5 l



POOR COPY 6

den gesamten
auch im Fahrb
auf dem Prüfs
leichtes, nic
bedeuten, daß
Berg und in d
OZ 74 bekomme
15), während
nicht hörbare

Bei 3/4 Dross
hältnismäßig
stand bemerkb
raturen die V
scharf waren.
öffnet, Zusat
durchweg star
der Wagen mit
Motors betrie
deren Drehzah
also am Berg
heren Tourenz
zeigt sich le

Man kann also
sem Fahrzeug
ein Kraftstof
werden muß, u
ren wären, zu

Von der motor
daß es sich b
Motor um eine
hat den Ansch
empfindlichk
auf die Konst
nauer nachzup

08320

den gesamten Drehzahlbereich ruhigen Lauf. Desselbe Bild wurde auch im Fahrbetrieb gewonnen. Bei 1/2 Drosselöffnung haben wir auf dem Prüfstand über den ganzen möglichen Drehzahlbereich leichtes, nicht hörbares Klopfen (Bild A3 und A2). Das würde bedeuten, daß dieser Wagen mit einem Benzin von der OZ 65 am Berg und in der Ebene leichtes Klopfen zeigen würde. Mit der OZ 74 bekommen wir im Fahrbetrieb am Berg ruhigen Lauf (Bild 15), während bei hoher Drehzahl in der Ebene schon leichtes, nicht hörbares Klopfen auftritt (Bild 25).

Bei 3/4 Drosselöffnung bekommen wir durchweg mit der OZ 65 verhältnismäßig starkes Klopfen. Es macht sich hier auch der Umstand bemerkbar, daß durch die besonders hohen Kühlwassertemperaturen die Versuchsbedingungen auf dem Rollprüfstand besonders scharf waren. Bei voller Drosselöffnung (Hauptvergaser voll geöffnet, Zusatzvergaser geschlossen) erhält man mit der OZ 65 durchweg starkes Klopfen (Bild A5 und A6). Das bedeutet, daß der Wagen mit diesem Kraftstoff nicht mehr ohne Schädigung des Motors betrieben werden kann. Mit der OZ 74 erhält man im niederen Drehzahlbereich bis etwa 60 km/st Wagengeschwindigkeit, also am Berg ruhigen Lauf des Motors (Bild 19 und 23). Bei höheren Tourenzahlen und bei Endgeschwindigkeit in der Ebene zeigt sich leichtes, nicht hörbares Klopfen (Bild 28).

Man kann also von kraftstofftechnischer Seite sagen, daß diesem Fahrzeug zum einwandfreien Betrieb in der Ebene und am Berg ein Kraftstoff von der Mindestgüte mit einer OZ 74 zugeordnet werden muß, um Motorschäden, die auf das Klopfen zurückzuführen wären, zu vermeiden.

Von der motortechnischen Seite aus betrachtet kann man sagen, daß es sich bei diesem langsam laufenden, seitengesteuerten Motor um eine nicht sehr kraftstoffeste Maschine handelt. Es hat den Anschein, als ob bei dieser Motorkonstruktion die Klopfempfindlichkeit mit höherer Tourenzahl zunimmt. Inwieweit das auf die Konstruktionsmerkmale zurückzuführen ist, wäre noch genauer nachzuprüfen. Auch die Tatsache selbst müsste noch an

08321

Motoren ähnlicher oder gleicher Bauart nachgewiesen werden. Der Verbrauch des Wagens liegt mit seinem günstigsten Wert von 320 g/PS, st verhältnismäßig hoch. Die große Klopfempfindlichkeit des Wagens wird auch zum Teil auf das verhältnismäßig hohe Leistungsgewicht des Wagens von 27,5 kg/PS zurückzuführen sein.

Betrachtet man die einzelnen Zylinder auf ihr Klopfverhalten, so kann man feststellen, daß sie in ihrer Klopfstärke große Verschiedenheit aufweisen. Durch Kenntlichmachung des ersten Zylinders mit Hilfe seines Zündfunkens ist es aus der Zündfolge des Motors (1-5-3-6-2-4-) möglich, die Lage jedes Zylinders im Klopfbild zu bestimmen.

Im Bild 24 ist ein Geräuschbild gezeigt, das ruhigen Motorlauf darstellt.

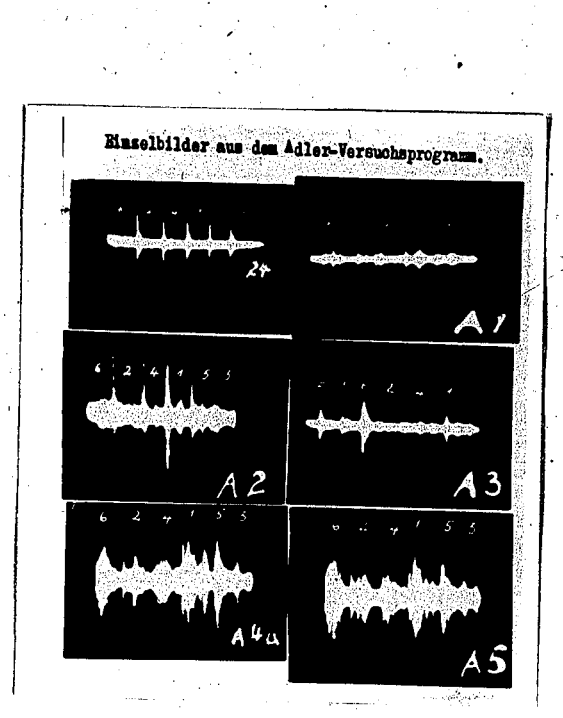
Bild A 1 zeigt ganz leichtes, nicht hörbares, beginnendes Klopfen, und zwar zeigt sich ein Klopfausschlag direkt hinter dem schmalen Zündfunken bei Zylinder 1. Alle anderen Zylinder sind ruhig.

Auch in Bild A 2 klopft wieder Zylinder 1, dessen Klopfausschlag hinter dem stark hervortretenden Zündfunken des 1.Zylinders zu sehen ist.

In Bild A 3 ist ebenfalls leichtes, nicht hörbares Klopfen zu sehen. Neben Zylinder 1 klopft nun auch Zylinder 6 sehr stark, Zylinder 5 und 3 klopfen etwas schwächer. Zylinder 2 und 4 sind ruhig.

08322

Einzelbilder aus dem Adler-Versuchsprogramm.



Bei stärker w
teiligen sich
Zylinder 1, 3

Man kann also
bezug auf Klo
stellen. Dies
gen auf dem P
wiesen worden
wenn man bede
in einem Moto
den Zylinder.

Französische

Das Fahrleistu
wagens ist in
zeichneten Dro
prüfstand aufg
nisse sind, ge
stellt. Als Br
Normalbenzin i
der OZ 50.

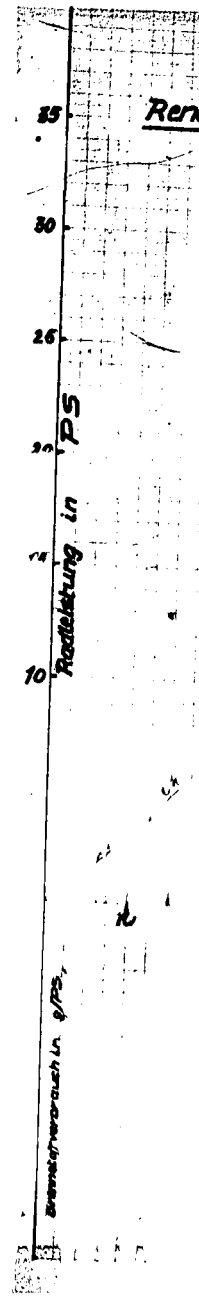
08323

Bei stärker werdendem hörbarem Klopfen in Bild A4a und A5 beteiligen sich alle Zylinder am Klopfen. Wieder sind es aber Zylinder 1, 3 und 6, die besonders hervortreten.

Man kann also einen Ungleichförmigkeitsgrad dieses Motors in bezug auf Klopfempfindlichkeit der einzelnen Zylinder feststellen. Diese Tatsache ist an anderen Motoren, vor allen Dingen auf dem Prüfstand im hiesigen Institut, schon oft nachgewiesen worden. Besondere Bedeutung gewinnt diese Tatsache, wenn man bedenkt, daß die Ausnutzbarkeit eines Kraftstoffes in einem Motor begrenzt ist durch den am stärksten klopfenden Zylinder.

Französische Wagen

Das Fahrleistungs-und Klopfschaubild de[r] französischen Renault wagens ist in Abb.2 wiedergegeben. Wiederum sind die aufgezeichneten Drosselleitungskurven mit der OZ 65 auf dem Rollprüfstand aufgenommen. Die im Fahrversuch ermittelten Ergebnisse sind, genau wie im ersten Bild beschrieben, zusammengestellt. Als Brennstoffe im Fahrbetrieb wurden benutzt: das Normalbenzin in OZ 65 und als unterste Grenze ein Benzin mit der OZ 50.



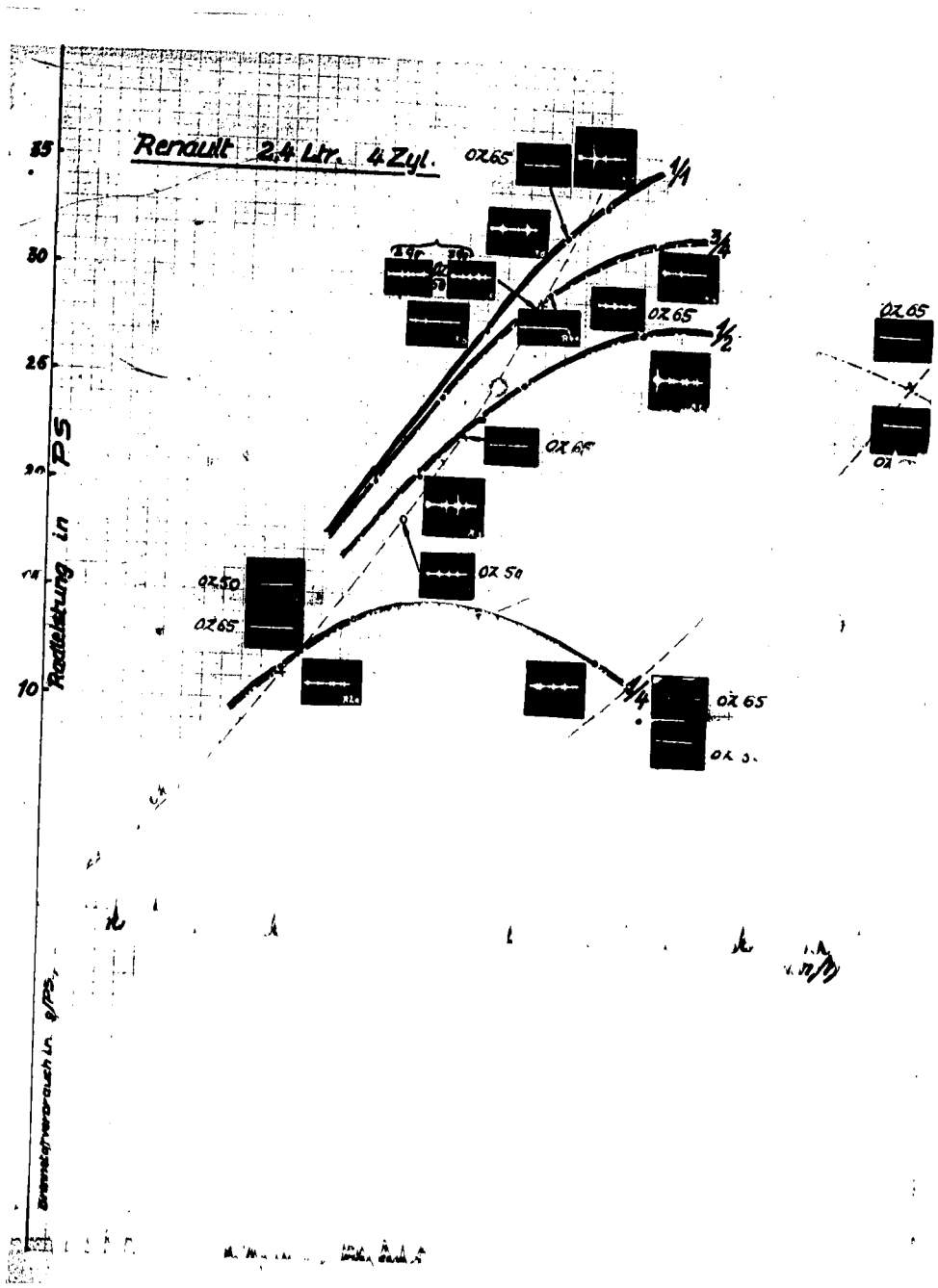
POOR
COPY

08324

Abb.2

Fahrleistungs-und Klopfschaubild für

Renault 2,7 l



Bei 1/4 Dr
Klopfen üb
zahl nimmt
Punkte für
zinen ruhi
sen Belast
OZ 50 gut
erwähnt, da
sind und d
erhalten w
den ganzen
man jetzt
OZ 50 ergi
3). In der
diesem nic
der OZ 50
ergibt sic
Am Berg zei
linders bei
schwindigke
selben Bere
2.Gang verm
ganz vermie
halten wir
Klopfen, da
R7). Am Ber
higer Lauf

Man kann al
mit Kraftst
Auch am Be
Schwierigke
zu verwende
betrachtet

POOR COPY

08325

Bei 1/4 Drosselöffnung zeigt sich auf dem Prüfstand leichtes Klopfen über den ganzen Drehzahlbereich. Bei steigender Drehzahl nimmt das Klopfen etwas zu (Bild R2a und R2). Die beiden Punkte für Berg und Ebene zeigen mit beiden verwendeten Benzinen ruhigen Lauf (Bild 38, 17 und 1,2). Man kann also in diesen Belastungszuständen den Wagen mit einer OZ 65 und einer OZ 50 gut betreiben. Weiterhin ist zu ersehen, wie schon oben erwähnt, daß die Rollprüfstandsbedingungen ungewöhnlich hart sind und dem Fahrbetrieb nicht entsprechen. Starkes Klopfen erhalten wir auf dem Prüfstand bei 1/2 Drosselöffnung über den ganzen Drehzahlbereich (Bild R3 und R1). Am Berg erhält man jetzt nur noch mit der OZ 65 ruhigen Lauf (Bild 21). Die OZ 50 ergibt leichtes Klopfen und einen Leistungsabfall (Bild 3). In der Ebene zeigen beide Kraftstoffe ruhigen Lauf. Bei diesem nicht klopfenden Betrieb sinkt auch die Leistung mit der OZ 50 nicht mehr ab (Bild 7 und 8). Bei 3/4 Drosselöffnung ergibt sich bei hohen Drehzahlen leichtes Klopfen (Bild R4). Am Berg zeigt die OZ 65 leichtes Klopfen eines einzigen Zylinders bei einer Drehzahl von 2000 U/min und einer Wagengeschwindigkeit von 62 km/st (Bild 25). Die OZ 50 zeigt in demselben Bereich starkes Klopfen (Bild 6). Bei Übergang auf den 2.Gang verminderte sich das Klopfen etwas, konnte aber nicht ganz vermieden werden (Bild 7). Bei voller Drosselöffnung erhalten wir erst von einer Drehzahl von 2000 U/min ab leichtes Klopfen, das mit steigender Drehzahl zunimmt (Bild R5, R6 und R7). Am Berg zeigt sich mit dem Benzin von der OZ 65 fast ruhiger Lauf (Bild 28).

Man kann also feststellen, daß sich dieser Wagen im Fahrbetrieb mit Kraftstoffen von der OZ 65 durchaus betreiben lassen wird. Auch am Berg macht der Betrieb mit diesem Kraftstoff keine Schwierigkeiten. Die OZ 50 ist für leichten Fahrbetrieb auch zu verwenden, muß aber im gebirgigen Gelände als unbrauchbar betrachtet werden.

Von motorischer Seite aus betrachtet kann man sagen, daß auch dieser Motor einen verhältnismäßig großen Ungleichförmigkeitsgrad im Klopfwert der einzelnen Zylinder aufweist. Es fallen immer einzelne Zylinder durch besonders große Klopflautstärke heraus. Bei diesem Motor sind es Zylinder 1 und 3, die besonders kraftstoffempfindlich sind. Siehe Bild R2a, R2, R3, 6 und 3:

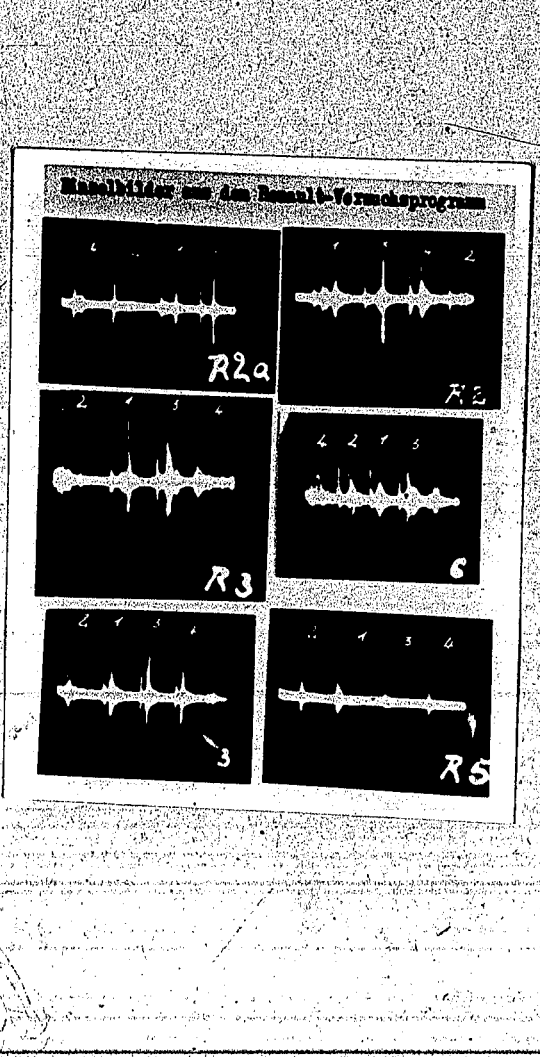


Bild R5 zeig

Weiterhin ko
in der Güte
50 bei ruhig
punkte Ebene
fendem Betri
klopffreudig
bei 1/2 Dros

Auch hier wu
die Klopfemp
nimmt. Es ha
langsam lauf
Klopfempfind
tionselement

Die sehr ger
seine sehr g
seinem gerin
was bedeutet
mäßig gering
gleichzeitig
geringe Arbe
bei dieser D
brauch von m

08327

Bild R5 zeigt den Motor bei vollkommen ruhigem Lauf.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß der Motor mit zwei in der Güte verschiedenen Benzinen von der OZ 65 und der OZ 50 bei ruhigem Lauf gleiche Leistung abgibt: siehe Diagrammpunkte Ebene bei 1/2 und 1/4 Drosselöffnung. Erst bei klopfendem Betrieb sinkt die Leistungsabgabe des Motors mit dem klopffreudigerem Kraftstoff ab: siehe Diagrammpunkt Bergfahrt bei 1/2 Drosselöffnung.

Auch hier wurde wie beim Adler 2,5 l-Wagen festgestellt, daß die Klopfempfindlichkeit des Motors mit steigender Drehzahl zunimmt. Es handelt sich auch hier wie beim Adler-Motor um eine langsam laufende, seitengesteuerte Maschine. Die Tatsache der Klopfempfindlichkeit bei hohen Drehzahlen bei diesen Konstruktionselementen wurde somit bestätigt.

Die sehr geringe Klopfempfindlichkeit dieses Wagens ist auf seine sehr geringe Literleistung von 19 PS/l, verbunden mit seinem geringen Leistungsgewicht von 24 kg/PS zurückzuführen, was bedeutet,daß der Kraftstoff in diesem Motor nur verhältnismäßig geringen thermischen Beanspruchungen unterworfen ist und gleichzeitig die abgegebene Leistung pro Gewichtseinheit nur geringe Arbeit zu leisten hat. Erstaunlich ist, daß der Motor bei dieser Überdimensionierung nur einen sehr geringen Verbrauch von minimal 260 g/PS,st aufweist.

POOR
COPY

08328

Das Fahrleistungs-und Klopfschaubild des französischen Citroën-Wagens ist in Abb.3 wiedergegeben. Wegen der hohen Leistung des Motors und der hohen Endgeschwindigkeit des Wagens konnten die Leistungskurven für 1/2 und volle Drosselöffnung auf dem Prüfstand nur unvollkommen ermittelt werden. Das Leistungsmaximum konnte bei diesen Drosselstellungen bei weitem nicht erreicht werden.

Bei 1/5 Drosselöffnung zeigt der Motor über den ganzen Drehzahlbereich auf dem Prüfstand mit dem Benzin der OZ 65 ruhigen Lauf. Auch im Fahrbetrieb, in der Ebene und am Berg, konnte mit diesem Benzin der Wagen ruhig betrieben werden (Bild 2 und 10). Mit einem Benzin von der OZ 50 zeigt sich am Berg leichtes Klopfen einiger Zylinder (Bild 21). In der Ebene läuft der Motor wieder ruhig und gibt mit diesem Kraftstoff eine wesentlich höhere Wagengeschwindigkeit ab, als mit dem Kraftstoff von der OZ 65 bei demselben Motorzustand (Bild 2). Hier ist zu bemerken, daß auf allen Bildern hinter dem ersten Zündfunken ein konstantes Störgeräusch auftritt. Wie später festgestellt wurde, ist es auf einen beschädigten Kolben zurückzuführen.

Bei 1/4 Drosselöffnung zeigt der Wagen auf dem Prüfstand ebenfalls ruhigen Lauf. Am Berg und in der Ebene geht der Wagen mit dem Benzin von der OZ 65 ruhig (Bild 4 und 13). Während am Berg der Motor mit der OZ 50 leichtes Klopfen zeigt, läuft er in der Ebene mit diesem Kraftstoff ruhig und gibt dem Wagen ebenfalls eine größere Geschwindigkeit (Bild 24 und 3).

Bei 1/2 Drosselöffnung zeigen sich auf dem Prüfstand im unteren Drehzahlbereich Klopferscheinungen, die aber mit steigender Drehzahl wieder verschwinden. Am Berg geht der Wagen mit der OZ 65 fast ruhig, während er mit der OZ 50 starkes Klopfen zeigt (Bild 7 und 26). Auch in der Ebene läuft der Motor mit der OZ 65 ruhig, während mit der OZ 50 zwei Zylinder leicht zu klopfen beginnen (Bild 14 und 5). Man kann feststellen, daß das Klopfen mit diesem Benzin gegenüber dem MeSpunkt bei nie-

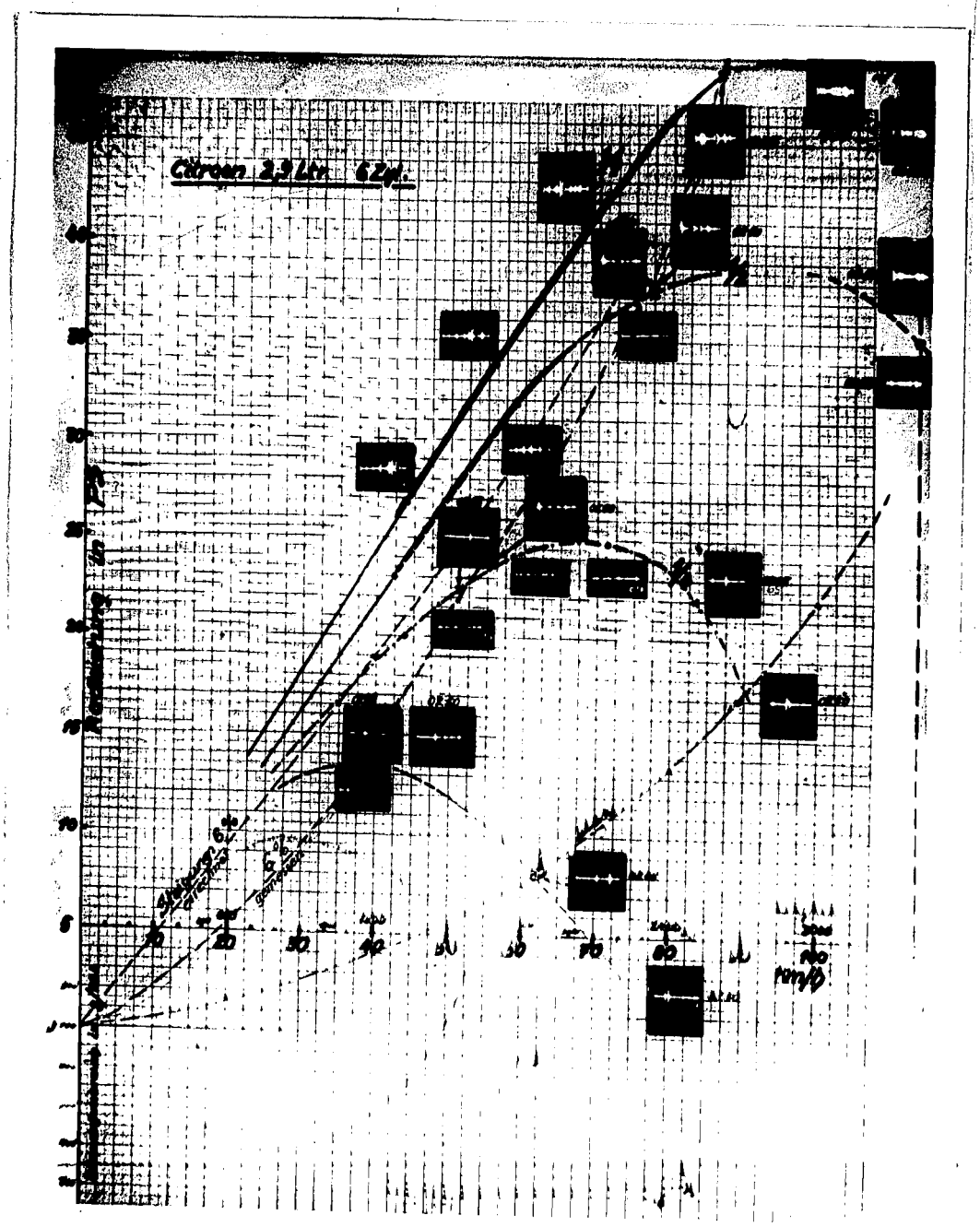
POOR COPY 6

08329

Abb.3

Fahrleistungs-und Klopfschaubild für

Citroen 2,9 l



POOR COPY 6

08330

derer Drehzahl wesentlich abgenommen hat.

Bei voller Drosselöffnung zeigt sich über dem ganzen auf dem Prüfstand erfaßbaren Drehzahlbereich starkes Klopfen einzelner Zylinder. Am Berg zeigt sich mit der OZ 65 leichtes Klopfen (Bild 13). In der Ebene zeigt sich bei dieser Drosselstellung mit beiden Benzinen leichtes Klopfen (Bild 17 und 7).

Man kann also in Bewertung dieser Maschine in bezug auf ihre Reaktion auf den Kraftstoff folgendes sagen: der Motor wird sich im allgemeinen mit einem Benzin von der OZ 65 gut betreiben lassen. Selbst ein Benzin von der OZ 50 wäre für leichteren Fahrbetrieb (also Fahrbetrieb vornehmlich in der Ebene) durchaus zu verwenden. Die geringe Gesamtklopfempfindlichkeit des Motors ist auf seine verhältnismäßig geringe Literleistung von 21/PS/l und sein günstiges Leistungsgewicht von 21 kg/PS zurückzuführen. Der Brennstoffverbrauch des Wagens ist mit minimal 300 g/PS, st normal.

Betrachtet man die Probleme von der motortechnischen Seite, so kann man wieder feststellen, daß sich im seltensten Falle alle Zylinder gleichzeitig und gleichmäßig am Klopfen beteiligen. Wieder fallen einzelne Zylinder durch besonders große Klopfneigung auf.

Bild 2 zeigt ruhigen Lauf des Motors.

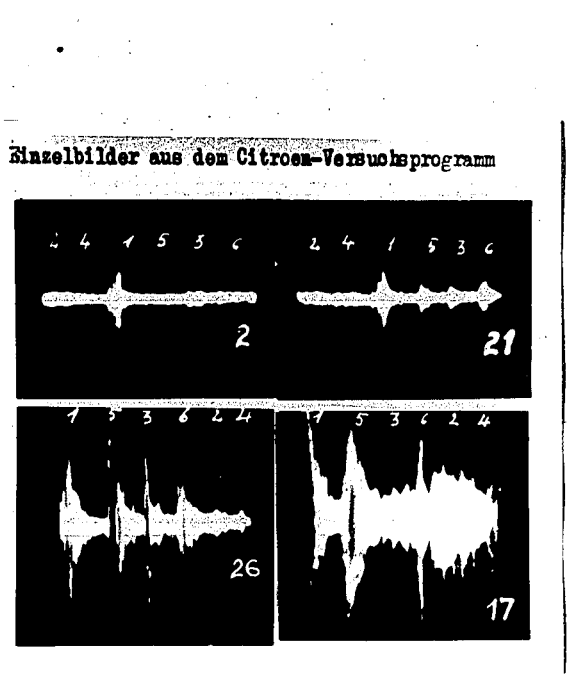
In Bild 21 ist sehr leichtes, nicht hörbares, beginnendes Klopfen dargestellt. Es ist aus der Zündfolge des Motors (1-5-3-6-2-4) zu entnehmen, daß Zylinder 5,3, und 6 klopfen. Ob Zylinder 1 klopft, ist nicht festzustellen, da sein möglicher Klopfausschlag durch das konstante Störgeräusch überdeckt wird.

Bild 26 zeigt sehr starkes Klopfen. Wieder sind Zylinder 5, 3 und 6 hauptsächlich am Klopfen beteiligt.

POOR COPY 6

08331

Einzelbilder aus dem Citroen-Versuchsprogramm



Auch in Bild
Nach Beendig
sches festge
der Kolben v
oberen Totpu
methode fest
hier eine ne
thode, die e
irgendwelche
wandfreien I

In bezug auf
diesem Motor
bei den vorh
dieses Motor
Tatsache muß
sein, als es
schine mit h
brennungsräu

In Abb.4 ist
sischen Peug

Bei 1/4 Dros
bereich auf
im Fahrbetri
OZ 50 in der

POOR
COPY

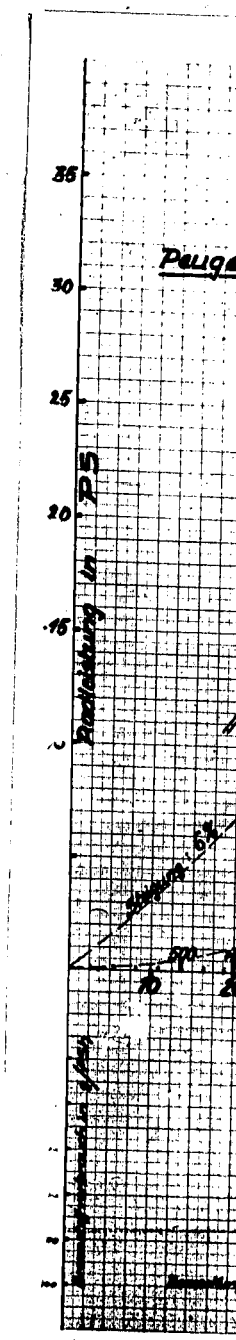
08332

Auch in Bild 17 ist Zylinder 5 der am stärksten klopfende. Nach Beendigung der Versuche wurde die Ursache des Störgeräusches festgestellt. Nach Ausbau der Kolben zeigte sich, daß der Kolben von Zylinder 2 beschädigt war und beim Kippen im oberen Totpunkt das mit Hilfe der elektroakustischen Klopfmeßmethode festgestellte Störgeräusch hervorrief. Man sieht auch hier eine neue Möglichkeit der elektroakustischen Klopfmeßmethode, die einen Motorschaden feststellen ließ, noch bevor sich irgendwelche mit normalen Mitteln wahrnehmbare Mängel im einwandfreien Lauf des Motors zeigten.

In bezug auf drehzahlabhängige Klopfempfindlichkeit wurde bei diesem Motor eine wesentlich andere Tendenz festgestellt, als bei den vorher untersuchten Motoren. Die Klopfempfindlichkeit dieses Motors nimmt nämlich mit steigendor Drehzahl ab. Diese Tatsache muß insofern auf die Motorkonstruktion zurückzuführen sein, als es sich bei diesem Modell um eine kopfgesteuerte Maschine mit hängenden Ventilen und günstigen geschlossenen Verbrennungsräumen handelt.

In Abb.4 ist das Fahrleistungs- und Klopfschaubild des französischen Peugeot 2,1 l-Wagens zusammengestellt.

Bei 1/4 Drosselöffnung zeigt der Motor über den ganzen Drehzahlbereich auf dem Prüfstand ruhigen Lauf. Ebenso geht der Motor im Fahrbetrieb mit den beiden Brennstoffen der OZ 65 und der OZ 50 in der Ebene und am Berg ruhig (Bild 20,2 und 11). Bei

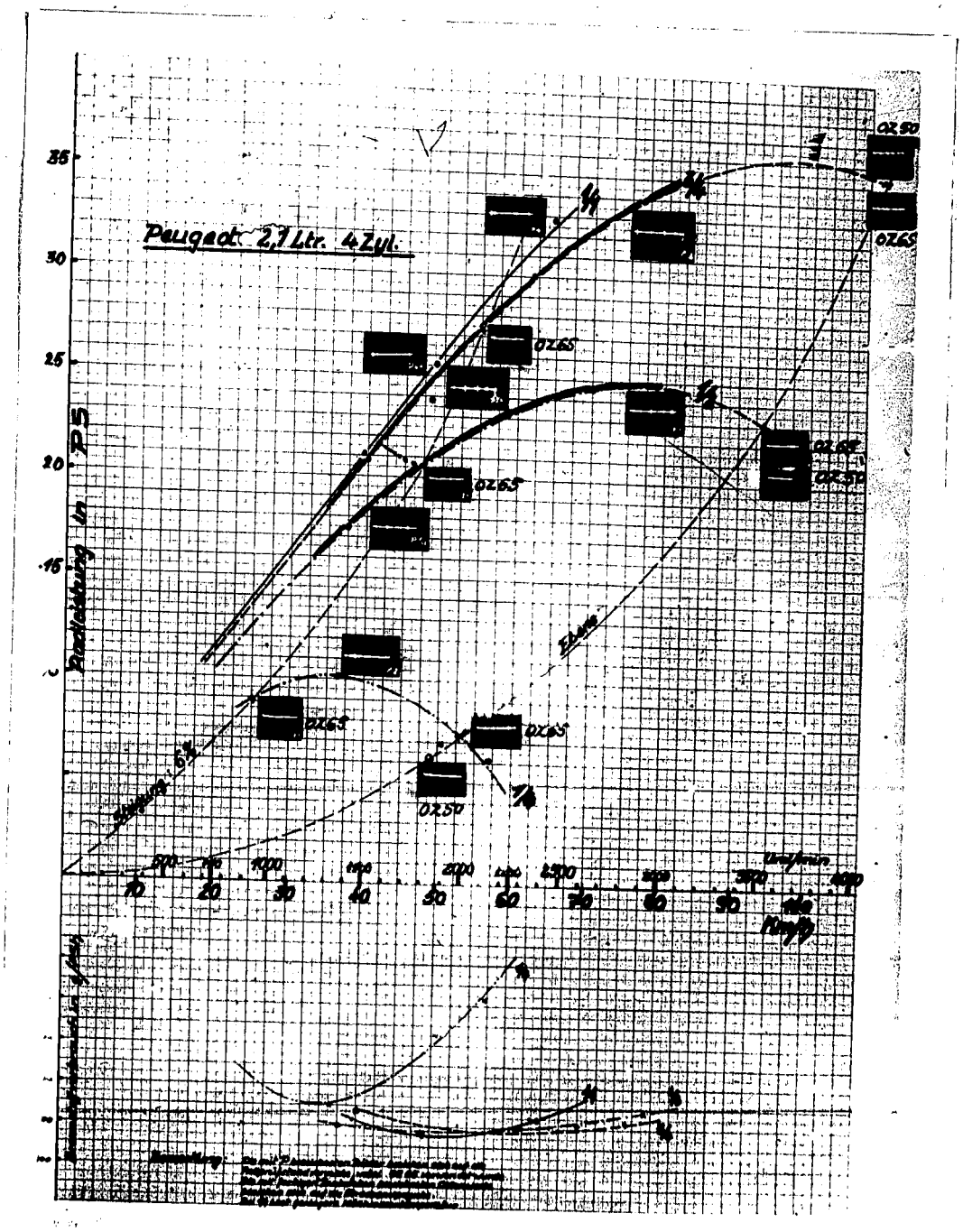


POOR
COPY

08333

Fahrleistungs-und Klopfschaubild für

Peugeot 2,1 l



1/2 Drosselöf
Klopfen auf.
mit steigende
zeigt der Mot
Lauf (Bild 24
Motor mittler
Drehzahl fast
die beiden ve
(Bild 27, 16
schied zwisch
gen. Die letz
schärft und b
stärker. Bei
Frischwasseru
wassertempera
ten Drehzahlb

In Gesamtbeur
hier um eine
Wagen ist in
65 einwandfre
den Betriebsa
stoff von der
trieb durchau
keit ist umso
diesem Motor
delt, in der
ε = 1:6,7 und
von 29,5 PS/l
se hohe Liter
Wagens mit 27

Betrachtet ma
so kann man s
grad der einz
nicht so groß

POOR COPY

1/2 Drosselöffnung weist der Motor auf dem Prüfstand leichtes Klopfen auf. Dieses Klopfen ist nicht hörbar und verschwindet mit steigender Drehzahl fast ganz. Mit der OZ 65 und der OZ 50 zeigt der Motor am Berg und in der Ebene vollkommen ruhigen Lauf (Bild 24,4 und 14). Erst bei 3/4 Drosselöffnung zeigt der Motor mittleres, hörbares Klopfen, das wiederum mit steigender Drehzahl fast vollkommen verschwindet. Im Fahrbetrieb gehen die beiden verwendeten Benzine am Berg und in der Ebene ruhig (Bild 27, 16 und 7). Man erkennt hier sehr deutlich den Unterschied zwischen Fahrbetriebsbedingungen und Prüfstandsbedingungen. Die letzteren sind gegenüber den ersten wesentlich verschärft und beanspruchen den Kraftstoff im Motor thermisch viel stärker. Bei voller Drosselöffnung wurde auf dem Rollprüfstand Frischwasserumlaufkühlung eingeführt. Hierdurch wurden die Kühlwassertemperaturen wieder normal, und der Motor ging im gesamten Drehzahlbereich wieder ruhig.

In Gesamtbeurteilung des Motors kann man nun sagen, daß es sich hier um eine besonders kraftstoffeste Konstruktion handelt. Der Wagen ist in normalem Fahrbetrieb mit einem Benzin von der OZ 65 einwandfrei zu betreiben. Er wird mit diesem Kraftstoff jeden Betriebsanforderungen gewachsen sein. Auch mit einem Kraftstoff von der OZ 50 wird der Wagen sich in leichterem Fahrbetrieb durchaus betreiben lassen. Diese Kraftstoffunempfindlichkeit ist umso erstaunlicher wenn man bedenkt, daß es sich bei diesem Motor um eine schnellaufende Hochleistungsmaschine handelt, in der der Kraftstoff durch die sehr hohe Verdichtung von ε = 1:6,7 und durch die damit verbundene sehr hohe Literleistung von 29,5 PS/l thermisch sehr hoch beansprucht wird. Durch diese hohe Literleistung des Motors liegt auch der Verbrauch des Wagens mit 275 g/PS,st sehr niedrig.

Betrachtet man die Probleme von der motortechnischen Seite aus, so kann man sagen, daß bei diesem Motor der Ungleichförmigkeitsgrad der einzelnen Zylinder in bezug auf ihre Klopfintensität nicht so groß ist wie bei den anderen Motoren. Diese Tatsache

POOR COPY

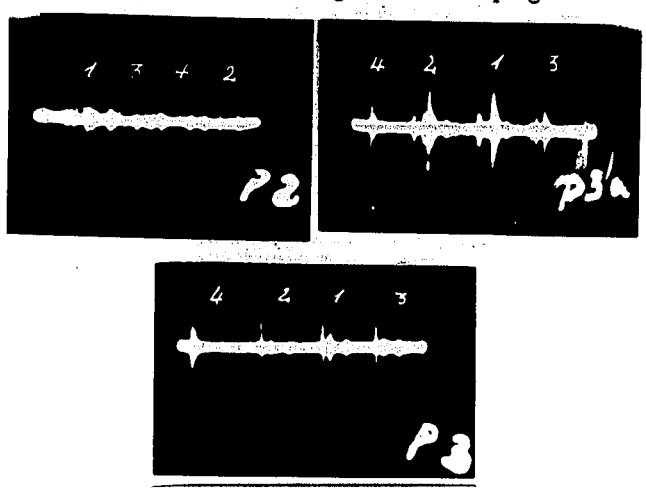
08335

wurde auch schon auf dem Prüfstand festgestellt und ist höchstwahrscheinlich auf die Genauigkeit im Zündzeitpunkt der einzelnen Zylinder und auf die Sorgfalt der Ausbildung der Gemischverteilungsapparate zurückzuführen.

In Bild P 2 ist ein vollkommen ruhiger Lauf des Motors zu sehen.

In Bild P 3a ist mittleres Klopfen des Motors gezeigt. Man sieht, daß alle Zylinder verhältnismäßig gleichmäßig am Klopfen beteiligt sind. Mit Hilfe der Zündfolge des Motors (1-3-4-2) kann man feststellen, daß Zylinder 1 und 2 die am stärksten klopfenden sind. Man könnte das daraus erklären, daß Zylinder 1 und 2 wohl von demselben Vergaser, aber von einem gemeinsamen Ansaugkrümmer, getrennt von Zylinder 3 und 4, gespeist werden.

Einzelbilder aus dem Peugeot-Versuchsprogramm



POOR COPY

08336

In Bild P3 ist sehr leichtes, nicht hörbares Klopfen dargestellt. Hier weisen nur noch zwei Zylinder, nämlich Zylinder 1 und 4, leichtes Klopfen auf.

Auch bei diesem Motor wurde wie beim Citroen-Motor die Tendenz festgestellt, daß die Klopfempfindlichkeit mit steigender Drehzahl abnimmt. Es handelt sich auch hier um einen kopfgesteuerten Motor mit hängenden Ventilen. Die Tatsache der Abhängigkeit dieser Erscheinung von der Motorkonstruktion wurde also noch einmal bestätigt.

f) Zusammenfassung und Ausblick

In einem umfangreichen Fahrversuchsprogramm wurden vier Personenfahrzeuge unterschiedlichster Bauart auf ihr Klopfverhalten geprüft. In Rollprüfstand-und Straßenversuchen wurden die Wagen in allen vorkommenden Lastzuständen auf ihre Klopfneigung mit Kraftstoffen unterschiedlicher Güte untersucht. Auf diese Weise konnte die Klopfempfindlichkeit der einzelnen Konstruktionen sowie die unterste Kraftstoffgüte, mit der die einzelnen Wagentypen betrieben werden konnten, genau ermittelt werden. Ein ähnliches Versuchsprogramm, durchgeführt an allen zur Zeit betriebenen Kraftfahrzeugtypen, würde ein genaues Bild der Wechselwirkung von Motorkonstruktion und Kraftstoffzusammensetzung geben. Man könnte auf diese Weise jedem Fahrzeug den günstigsten Kraftstoff zuweisen und wichtige Erkenntnisse für die Konstruktion kraftstoffester Motortypen gewinnen.

08337

Bestimmung des Einsatzpunktes des Klopfschlages

Dr.-Ing. Herbert Funck

Bei unseren bi
akustischen Me
stärke die Ger
schen Röhre un
men oder auf e
wicklung des V
nehmende Verfe
den Amplituden
des für die Be

Ausgehend von
die Bestimmung
spielt, wurde
der Lage des K
stoffeigenscha

Über dem Geräu
1) als Störaus
tors bekannt i
zweiten Strahl
leicht möglich
nen. Mit einer
gramm ist aus
Mikrophon und
sind. Lediglic
macht sich auf
ausschlages be

08338

Bei unseren bisherigen Versuchen, die wir mit Hilfe der elektroakustischen Methode durchführten, wurde als Maß für die Klopfstärke die Geräuschamplitude gewählt, die entweder auf der Braunschen Röhre unmittelbar beobachtet und photgraphisch aufgenommen oder auf einem Zeigergerät abgelesen werden konnte. Die Entwicklung des Verfahrens im Lauf der letzten Jahre brachte zunehmende Verfeinerungen mit sich, die es ermöglichten, neben den Amplituden weitere kennzeichnende Merkmale des Geräuschbildes für die Bewertung der Kraftstoffe heranzuziehen.

Ausgehend von dem Gedanken, daß bei der Dieselkraftstoff-Prüfung die Bestimmung der Länge des Zündverzuges die maßgebende Rolle spielt, wurde nunmehr versucht, auch bei Otto-Kraftstoffen aus der Lage des Klopfeinsatzpunktes Rückschlüsse auf die Kraftstoffeigenschaften zu ziehen.

Über dem Geräuschband erhebt sich vor dem Klopfausschlag (Abb. 1) als Störausschlag der Zündfunke. Da die Vorzündung des Motors bekannt ist, wird es mit Hilfe der Zeitmarke, die auf den zweiten Strahl des Doppelstrahloszillographen aufgebracht ist, leicht möglich, den Einsatzpunkt des Klopfschlages zu errechnen. Mit einer Verzögerung des Klopfschlages auf dem Oszillogramm ist aus apparativen Gründen nicht zu rechnen, da zwischen Mikrophon und Oszillograph keine Dämpfungsglieder angebracht sind. Lediglich die Einschwingzeit der Sieb- und Verstärkerkreise macht sich auf der Aufnahme an dem langsamen Aufbauen des Klopfausschlages bemerkbar.

Einsat

Der Einsatzpunkt
maßen:
Bekannte Größen:
Vorzünd
Motordr
Die Zeit von erf
bestimmt sich, d
1 zu:

$$t_K$$

Die Zeit für 1 °
zahl:

$$t =$$

08339

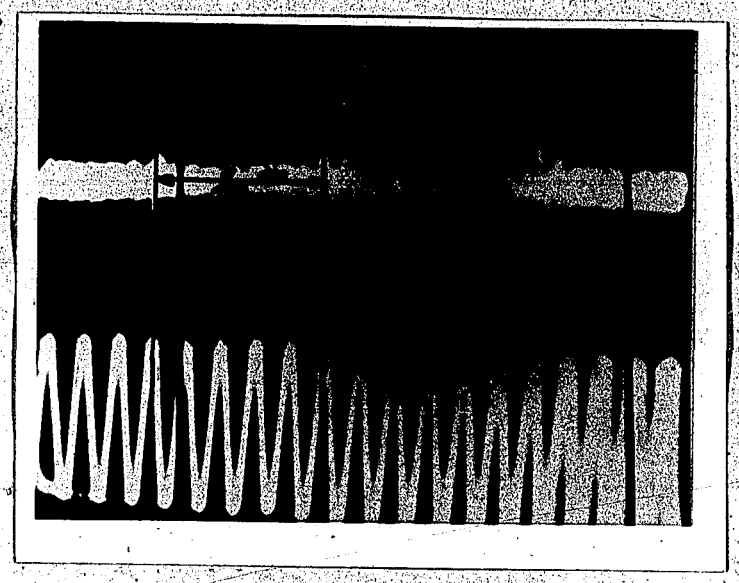


Abb.1
Einsatzpunkt des Klopfschlages

Der Einsatzpunkt des Klopfschlages errechnet sich folgendermaßen:

Bekannte Größen:

Vorzündung	22^{o} KW.v.OT
Motordrehzahl	600 U/min

Die Zeit von erfolgter Zündung bis zum Einsatz des Klopfens bestimmt sich, da die Meßfrequenz 1000 Hertz beträgt, aus Abb. 1 zu:

$$t_K = 1/1000 \text{ sec.}$$

Die Zeit für 1 ^{o}Kurbelwellendrehung ist bei dieser Motordrehzahl:

$$t = \frac{60}{n \cdot 360} \text{ sec.}$$

$$t = \frac{60}{600 \cdot 360} = \frac{1}{3600} = 0{,}000278 \text{ sec.}$$

Die Zündung erfolgt demnach zum Zeitpunkt:

$t_Z = 0{,}000278 \cdot 22 = 0{,}00612$ sec.v.OT

Der Einsatz des Klopfens erfolgt:

t_K = 1/1000 sec. nach eingesetzter Zündung

$t_K = 0{,}01000$

$-t_Z = 0{,}00612$

$= 0{,}00488$ sec.n.OT

Aus diesem Zeitpunkt errechnet sich der Einsatzpunkt des Klopfschlages in Kurbelwinkelgraden zu:

$$\frac{0{,}00488}{0{,}000278} = 17{,}5\ ^{o}\text{KW n.OT}$$

Ausgehend von oben beschriebenem Vorversuch wurde dann eine Versuchsreihe gemacht, in der zwei Kraftstoffe gleicher Oktanzahl, aber verschiedener Zusammensetzung untersucht wurden:

1. durch Aufnahme ihrer Klopfkurven auf ihr Klopfverhalten
2. durch Messung des zeitlichen Abstandes des Klopfbeginns vom Zündzeitpunkt auf den jeweiligen Klopfeinsatzpunkt oder Klopfverzug.

Die beiden Kraftstoffe hatten folgende Zusammensetzung:

Kraftstoff I: Fahrbenzin OZ 64 + 25% Benzol

Kraftstoff II: Fahrbenzin OZ 64 + 0,4 $^{o}/_{oo}$ Pb $(C_2H_5)_4$

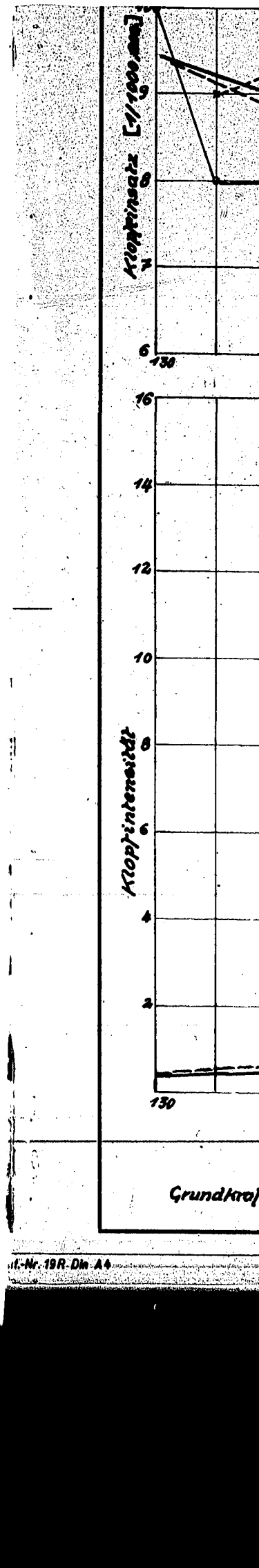
Beide Kraftstoffe hatten die endgültige Oktanzahl von 75.

POOR COPY

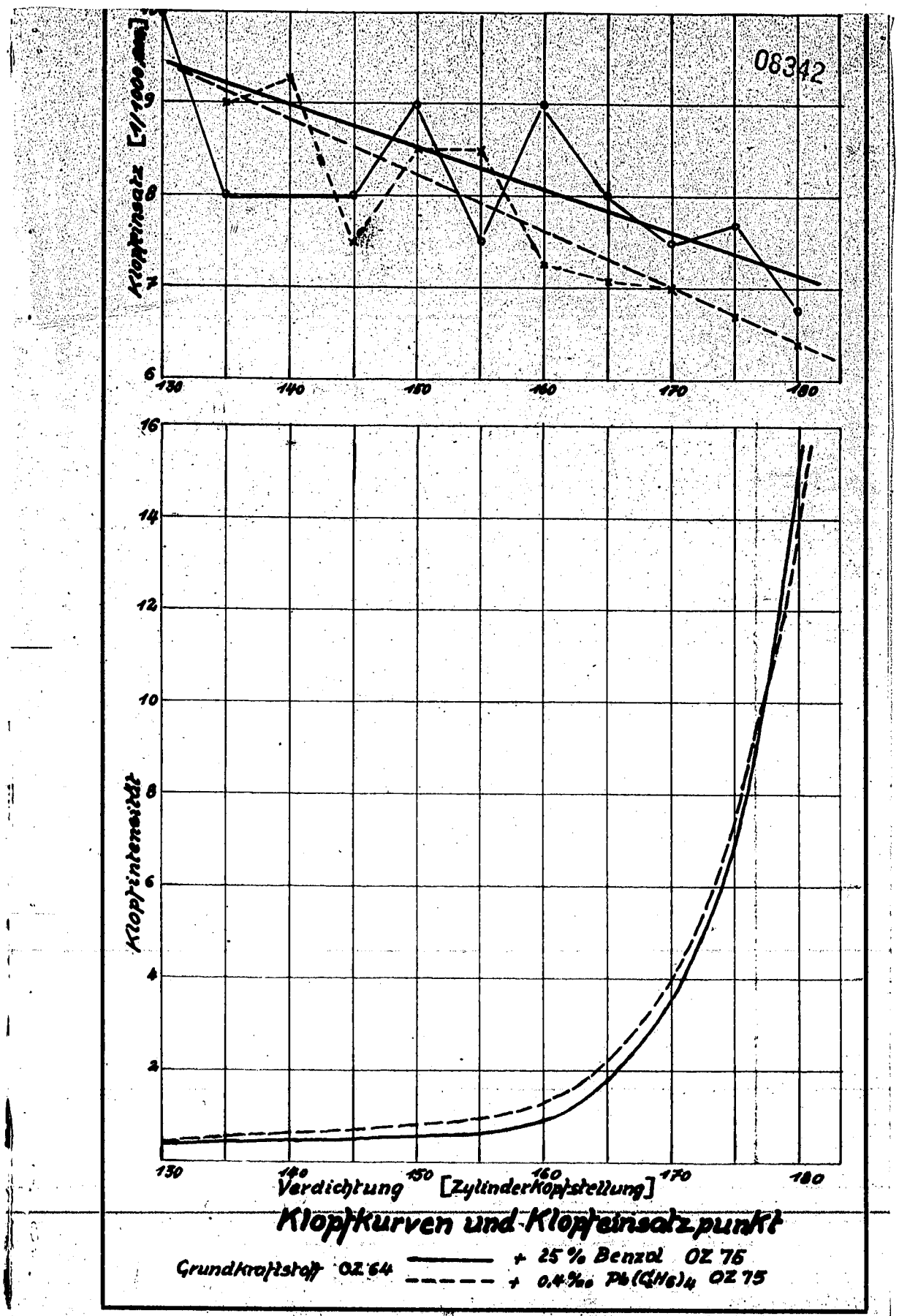
08341

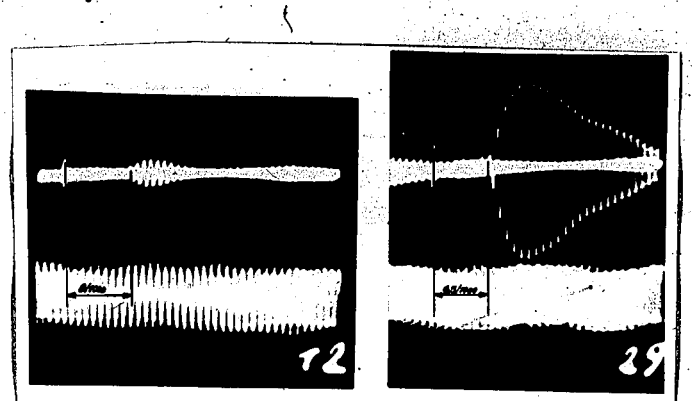
Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abb.2 zusammengestellt. Bei Auftragen der gewonnenen Klopfkurven zeigte es sich, daß der verbleite Kraftstoff eine flachere Klopfkurve aufweist als der benzolverbesserte. Das heißt, daß dieser Kraftstoff im Gebiete des leichten Klopfens etwas klopffreudiger ist, daß aber seine Klopffestigkeit bei starkem Klopfen besser ist als die des benzolverbesserten Kraftstoffes. In der Gegend des Oktanzahlklopfens besitzen beide Kraftstoffe die gleiche Klopffestigkeit. Diese Tatsache ist im hiesigen Institut schon früher nachgewiesen worden. (Forschungsbericht 1941, Bd.III, Seite 12)

Bei Auswertung der Messung des Klopfeinsatzpunktes zeigte sich zunächst folgendes. Bei stärker werdendem Klopfen rückt der Klopfeinsatzpunkt näher an den Zündpunkt heran.(Bild 12 u. 29) Die beiden Bilder sind bei verschiedenem Verdichtungsverhältnis, also auch bei verschiedenem mittleren Klopfwert aufgenommen. Die Abnahme des Klopfverzuges von 8/1000 sec. auf 6,5/1000 sec. ist deutlich festzustellen.



POOR COPY 6

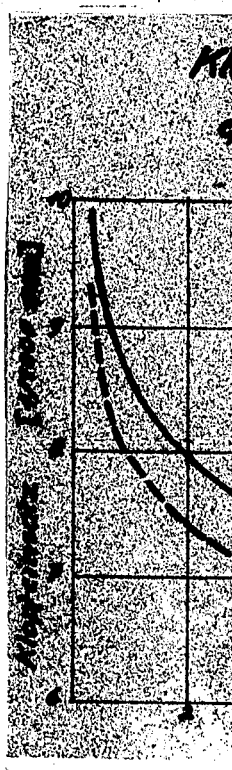

08342
Klopfintensität [Skalenteile]
8
6
130
140
150
160
170
180
16
14
12
10
8
6
4
2
Klopfintensität
130
140
Verdichtung
150
160
[Zylinderkopfstellung]
170
180
Klopfkurven und Klopfeinsatzpunkt
Grundkraftstoff OZ 64
+ 25 % Benzol OZ 75
+ 0.4 ‰ Pb(C2H5)4 OZ 75



Geräuschbild bei niedrigem Verdichtungsverh.

Geräuschbild bei höherem Verdichtungsverh.

Die Abnahme des
amplitude bei V
Einzylindermasc



Die Abnahme
schiedenen Zyli
sen wurden Di
nahmen des Klo

Bei gleichem Mo
die einzelnen K
der stärkere K
an als der schw

Die Abnahme des Klopfeinsatzes mit steigender mittlerer Klopfamplitude bei Veränderung des Verdichtungsverhältnisses der Einzylindermaschine ist in Abb.3 aufgetragen.

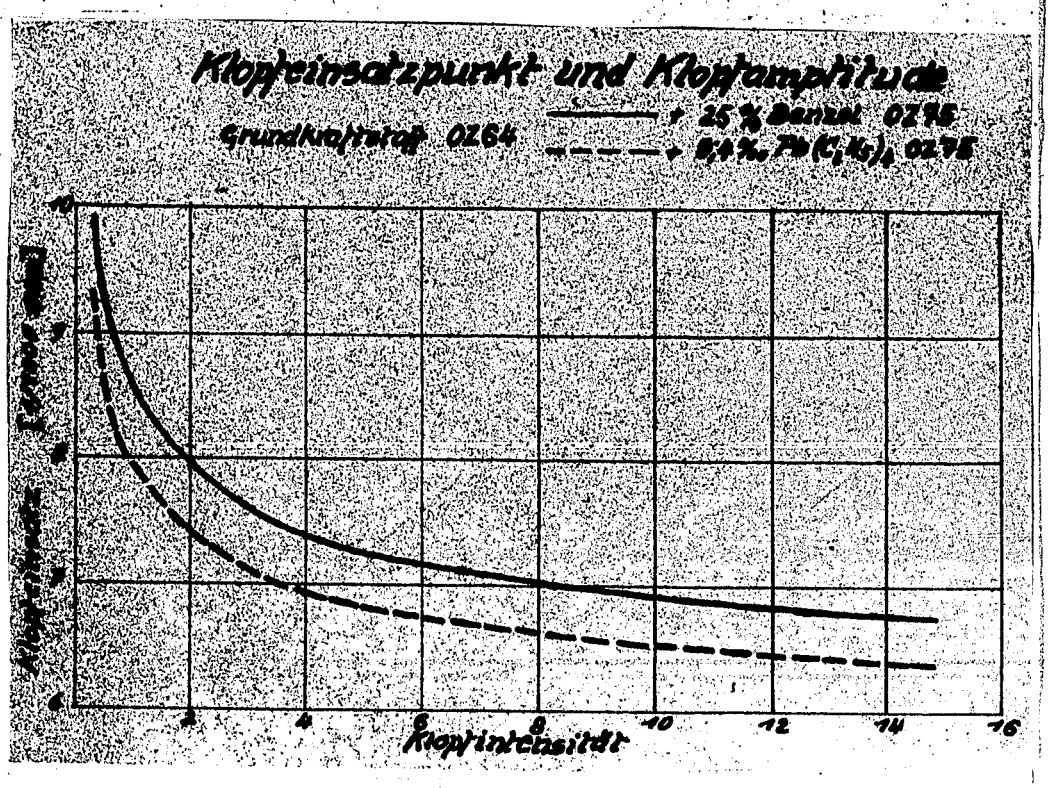


Abb.3

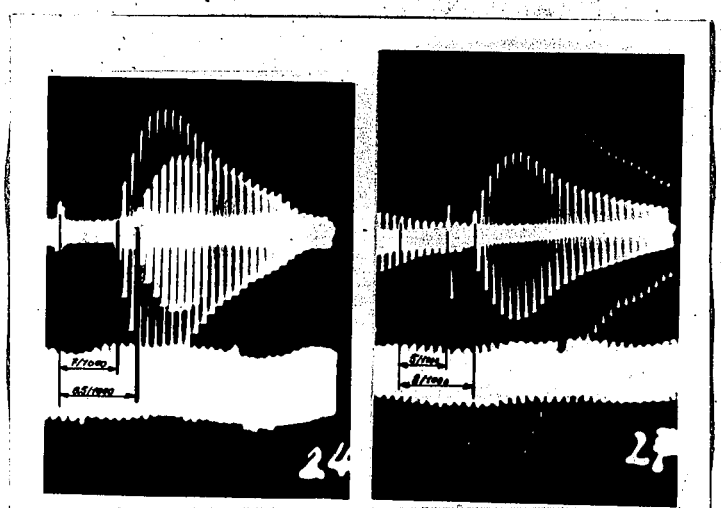
Die Abszissenwerte sind Mittelwerte der Klopfintensität bei verschiedenen Zylinderklopfstellungen, die elektroakustisch gemessen wurden. Die Ordinatenwerte sind Mittelwerte aus drei Aufnahmen des Klopfeinsatzpunktes in jeder Verdichtungsstellung.

Bei gleichem Motorzustand und gleichem mittlerem Klopfwert sind die einzelnen Klopfschläge sehr verschieden. Auch hier rückt der stärkere Klopfschlag wesentlich näher an den Zündfunken heran als der schwächere.

POOR
COPY

08345

In Bild 24 und Bild 27 sind zwei Klopfschläge verschiedener Amplitude bei konstantem Motorzustand aufgenommen. Der Zündfunke beider Arbeitstakte liegt an derselben Stelle. Es ist auf diese Weise deutlich zu erkennen, daß der Klopfverzug mit steigender Klopfamplitude abnimmt. Weiterhin ist zu erkennen, wie verschieden die einzelnen Klopfschläge bei konstantem Motorzustand in ihrer Amplitude ausfallen können.



POOR COPY 6

08346

Diese Abnahme des Klopfverzuges bei höherer Klopfamplitude wird dadurch erklärlich, daß bei einem schwachen Klopfstoß ein mengenmäßig geringerer Gemischrest klopfend verbrennt als bei einem starken Klopfstoß. Es schreitet also bei einem schwachen Klopfstoß die normale Verbrennung länger fort, ehe Klopfen eintritt. Das bedeutet, daß dann auch der Klopfstoß zeitlich später einsetzen muß, als beim starken Klopfen.

In Abb.2 ist nun über den schon erwähnten Klopfkurven der beiden Kraftstoffe die Veränderung des Klopfeinsatzes mit steigendem Verdichtungsverhältnis aufgetragen. Es ist nun festzustellen, daß trotzdem die Oktanzahl beider Kraftstoffe dieselbe ist und ihre Klopfkurven ähnlich sind und sich im Gebiet des Oktanzahlklopfens schneiden, der Klopfverzug des Bleibenzins durchschnittlich wesentlich kürzer ist, als der des benzolverbesserten Benzins.

Es ist also nach den oben beschriebenen Ergebnissen zu schließen, daß beim Bleibenzin bei gleicher Klopfstärke ein größerer Gemischrest klopfend verbrennt, als beim benzolverbesserten Kraftstoff. Da nun die Klopfstärke beider Kraftstoffe, z.B. bei einer mittleren Klopfintensität von 10 gleich ist, ist anzunehmen, daß das Bleibenzin bei klopfender Verbrennung weicher verbrennt, als das benzolverbesserte Benzin, da der mengenmäßig größere Gemischrest des Bleibenzins eigentlich zu stärkerem Klopfen Anlaß geben sollte. Es ist aus diesen Schlüssen weiterhin anzunehmen, daß das Bleibenzin durch seinen Zusatz zündwilliger bleibt, als das benzolverbesserte.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08347

Bild-Nr. 59881/23 - Bau Me 5b und Me 5 - Lichthof mit Kabelkanal - Blick vom Keller aus nach Westen - Zerstörung der Kabel im Lichthof und an der Einführungsstelle.

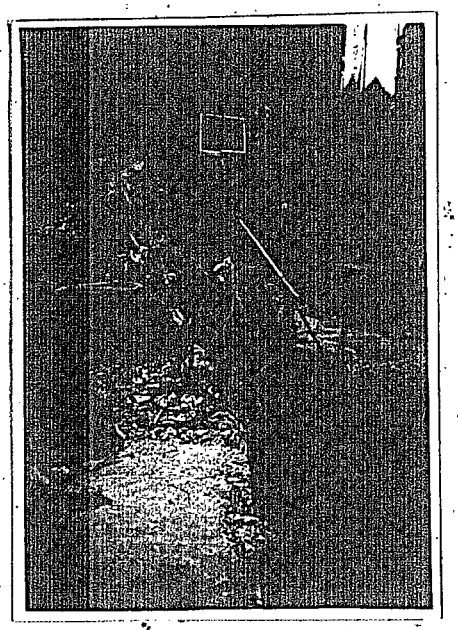


Bild-Nr. 59881/25 - Bau Me 5 - Lichthof mit Kabelzerstörungen - Zerstörung der Kabelleitungen.

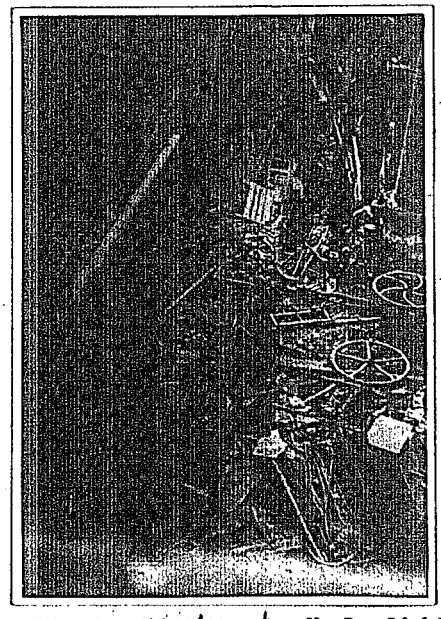


Bild-Nr. 59854/40 - Bau Me 5 - Lichthof mit Kabelsträngen - Zerstörung des Kabelkanales und sämtlicher Kabelstränge - Blick vom Fenster aus nach Süden -

08348

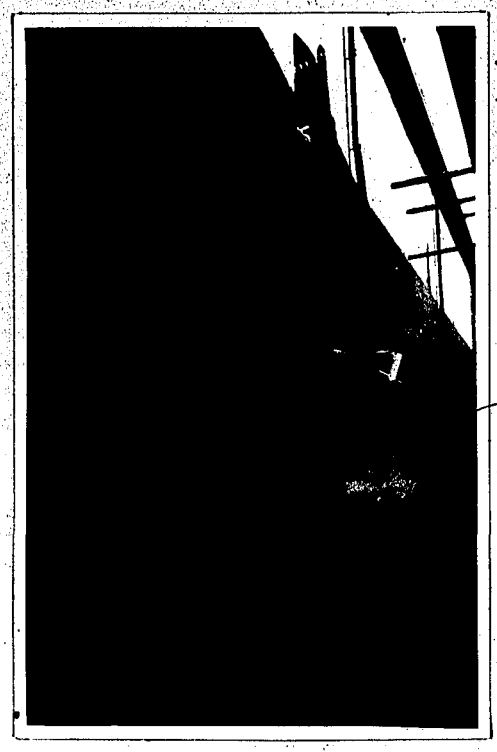


Bild-Nr. 59881/32 - Bau Me 5c -
- Schalthaus, Lichthof -
B.Treffer zerstörte Eisenfachwerk und Ausmauerung.

Bild-Nr. 59881/33 - Bau Me 5 -
- Elektrische Zentrale -
B. durchschlug die Maschinenflurdecke und detonierte im Keller. Bauteile sind nur geringfügig beschädigt, Schäden an Apparaturen und Rohrleitungen dagegen sind erheblich.

2. Angriff vom 28. Mai 1944
Siedlung

08349

Bild-Nr. 59876/10 - Häuser Liebigstraße 28 und 30
Großer B.Trichter im Garten. Wohnungen teils stark beschädigt und ausgebrannt. Schäden an Dach, Fenster, Türen und Rolläden.

Bild-Nr. 59876/11 - Häuser Liebigstraße 28 und 30
Großer B.Trichter im Garten. Wohnungen beschädigt. Dachkonstruktion, Fenster und Türen haben gelitten.

08350

2. A n g r i f f von 28. Mai 1944
S i e d l u n g

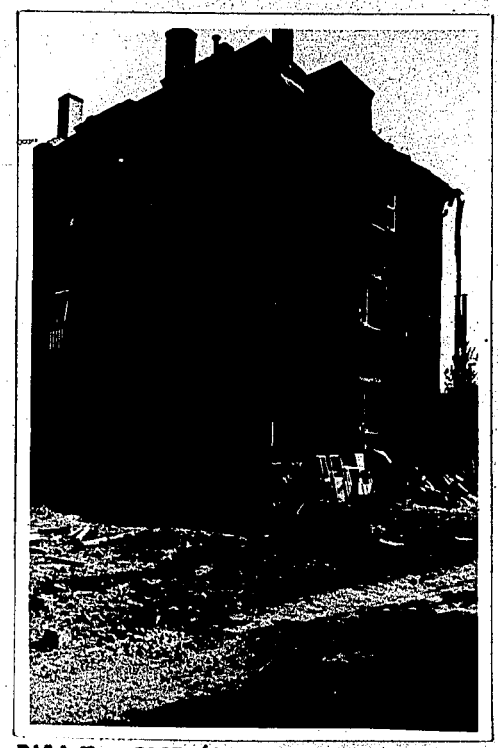


Bild-Nr. 59877/10 - Haus Artmannstra-
ße 19 - Blick von Norden -
B.Nahtreffer zerstörte die Rückseite des Gebäudes. Erhebliche Schäden an Dachkonstruktionen, Mauerwerk, Fenster und Türen.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08351

Bild-Nr. 59853/12 - Bau Me 801 - Kohleaufbereitung - Ostseite -

Zerstörungen durch B.Treffer im und außerhalb des Baues. Ein Nahtreffer an der Ostseite richtete erhebliche Zerstörungen an und warf ein Transportband auf das Vordach.

Bild-Nr. 59876/18 - Bau Me 801 - Kohleaufbereitung - Ostseite -

Transportband wurde durch die Sprengwirkung eines Nahtreffers auf das Vordach geworfen.

08352

Bild-Nr. 59876/15 - Bau Me 801 - Kohlenaufbereitung - Nordseite -

B.Nahtreffer zerstörte die Fundamente der Stütze für den Elevator - Turm. Es trat eine bedeutende Schwächung der Tragfähigkeit dieser Fundamente ein.

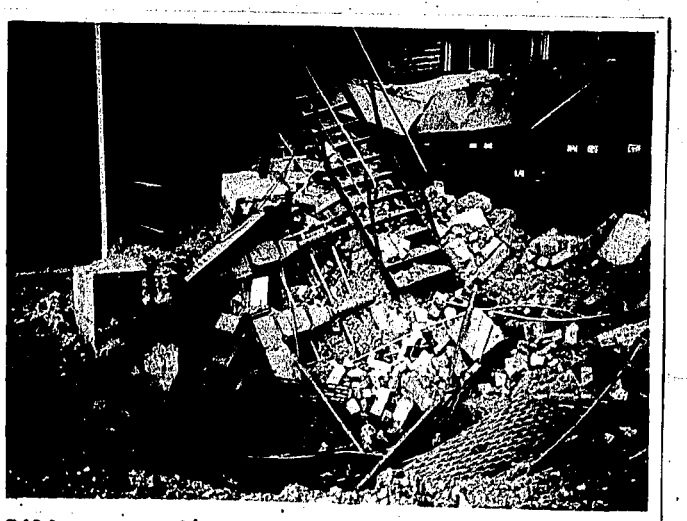


Bild-Nr. 59876/14 - Bau Me 801 - Kohlenaufbereitung - Blick nach Südwesten -

B.Volltreffer zerstörte die elektrische Schaltanlage. Splitterschutzwand aus Betonsteinen hat sich auch in diesem Falle bewährt. Bei einem Fehlen derselben wären die Schäden an den elektrischen Anlagen weit größer gewesen.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08353

Bild-Nr. 59876/6 - Bau Me 801 - Kohleaufbereitung -
- Blick nach Süden -
Bomben- und Brandschäden auf der Transportband - Bühne im obersten Geschoß an der Ostseite.

Bild-Nr. 59876/7 - Bau Me 801 - Kohleaufbereitung -
- Blick nach Westen -
B.Treffer in die elektrischen Schaltstationen im Obergeschoß. Baukonstruktionen und Apparaturen vollständig zerstört.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08354

Bild-Nr. 59876/8 - Bau Nr 801 - Kohlenaufbereitung -
- Blick nach Norden -
Zerstörungen der Eisenkonstruktionen auf der Transportbandbühne durch B.Treffer.

Bild-Nr. 59876/9 - Bau Nr 801 - Kohlenaufbereitung -
- Westseite - Blick nach Norden -
Zerstörungen des obersten Geschosses neben der Abfüllanlage. B.Treffer in den nördlichen Teil dieser Arbeitsbühne, dort Dachkonstruktionen und Wände vollständig vernichtet.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08355

Bild-Nr. 59881/26 - Bau Me 5c - Schaltanlage - B.Nahtreffer zerstörte die Zwischenwände der einzelnen Schaltzellen.

Bild-Nr. 59881/27 - Bau Me 5c - Schaltanlage - B.Nahtreffer zerstörte die einzelnen Schaltzellen.

2. Angriff vom 28. 5.1944

08356

Bild-Nr. 59874/37 - Fackelanlage der Hydrierung
beim Bau Me 479 - Blick von Süden -
Eine Serie von B.Würfen zerstörte die Gasleitungen
und die Fackeleinrichtung im erheblichen Maße.

Bild-Nr. 59874/39 - Fackelanlage der Hydrierung
beim Bau Me 479 - Blick von Osten -
Eine Serie von B.Würfen zerstörte die Gasleitungen
und die Fackeleinrichtung im erheblichen Maße -
Ergänzung zu obigem Bild -

08357

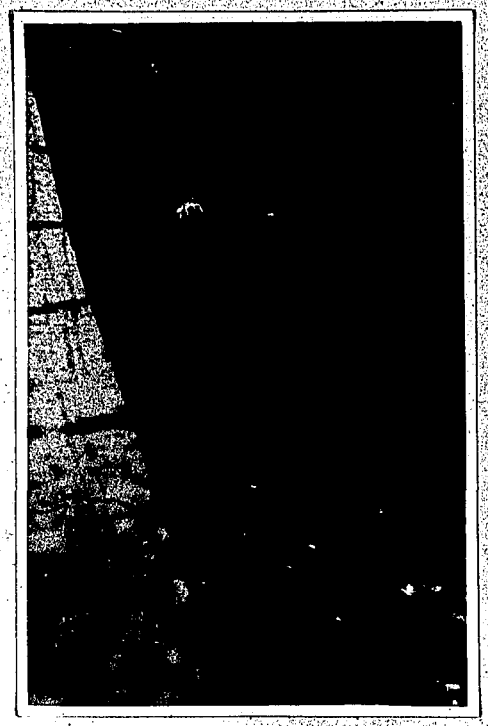


Bild-Nr. 59805/10 - Blindgänger beim Bau Me 732 westlich vom Bau Me 204 -

Eine B. kleinen Kalibers durchschlug im Schuppen Me 732 aufgestapelte dünnwandige Eisenrohre, bog unter der Erde im Winkel von 90° ab, wühlte sich einen etwa 3 m langen Gang, wie ein Maulwurf, durch die Erde, bog erneut um 90° nach oben ab+ stellte sich als Blindgänger neben aufgestapelte Eisenplatten.

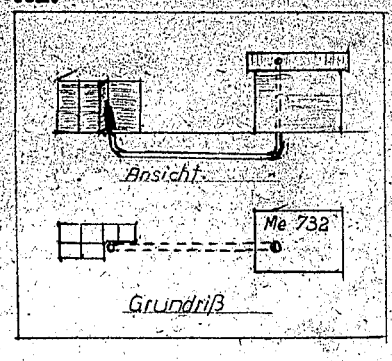


Bild-Nr. 59899/37 - Sammlung einer größeren Zahl von Blindgängern auf dem Haldengebiet -

Etwa 10% der geworfenen B. waren Blindgänger.

08358

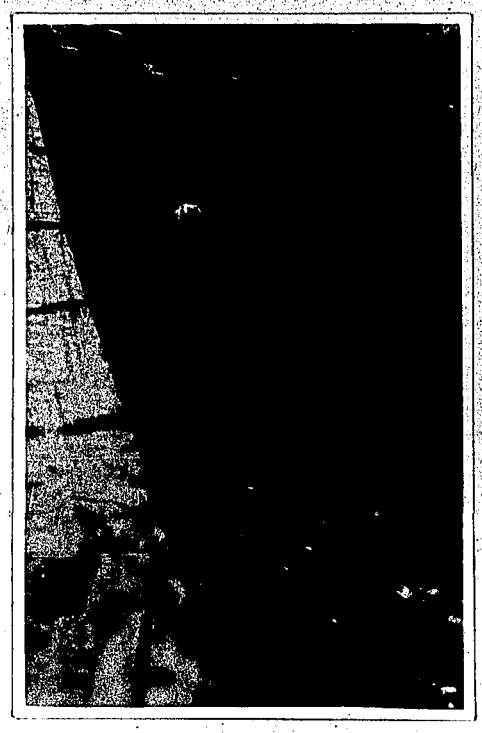


Bild-Nr. 59805/10 - Blindgänger beim Bau Me 732 westlich vom Bau Me 204 -
1 B. kleinen Kalibers durchschlug im Schuppen Me 732 aufgestapelte dünnwandige Eisenrohre, bog unter der Erde im Winkel von 90° ab, wühlte sich einen etwa 3 m langen Gang, wie ein Maulwurf, durch die Erde, bog erneut um 90° nach oben ab und stellte sich als Blindgänger neben aufgestapelte Eisenplatten.

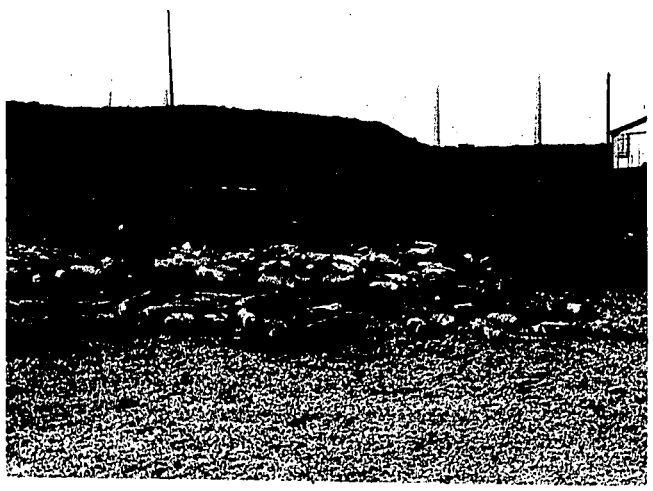


Bild Nr. 59899/37 Sammlung einer größeren Zahl von Blindgängern auf dem Haldengebiet -

2. Angriff vom 28. Mai 1944
Siedlung

08359

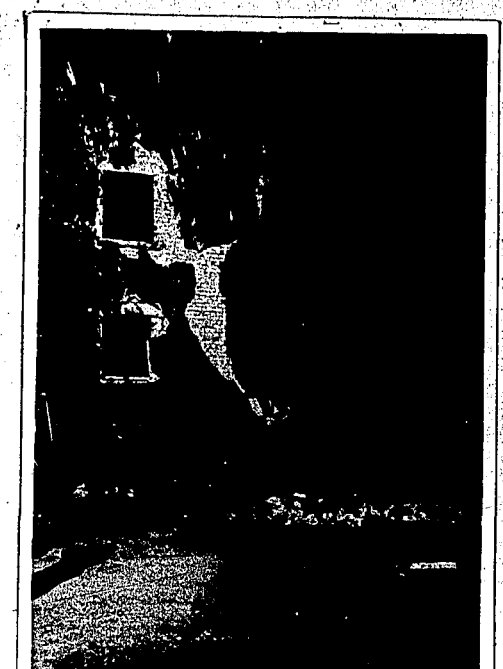


Bild-Nr. 59877/9 -
- Haus Axtmannstraße 19 -
B.Volltreffer in die Westwand. Erhebliche Schäden an Dachkonstruktionen, Mauerwerk, Fenster und Türen.

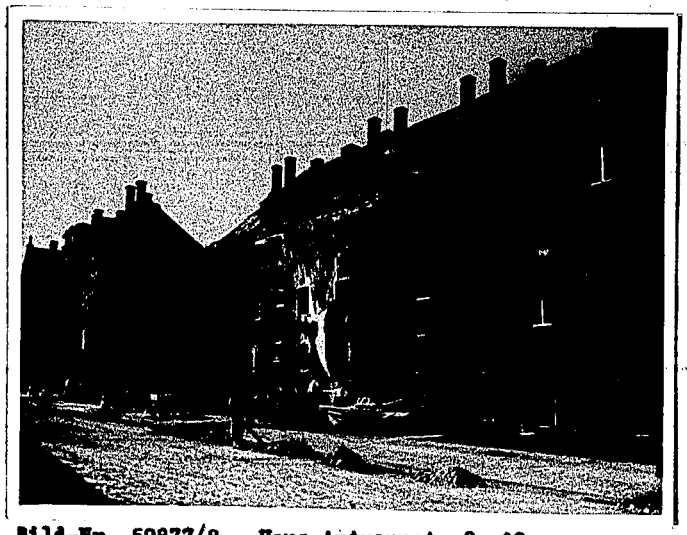


Bild-Nr. 59877/8 - Haus Axtmannstraße 19 -
- Blick von Südwesten -
Ergänsung su obigem Bild.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08360

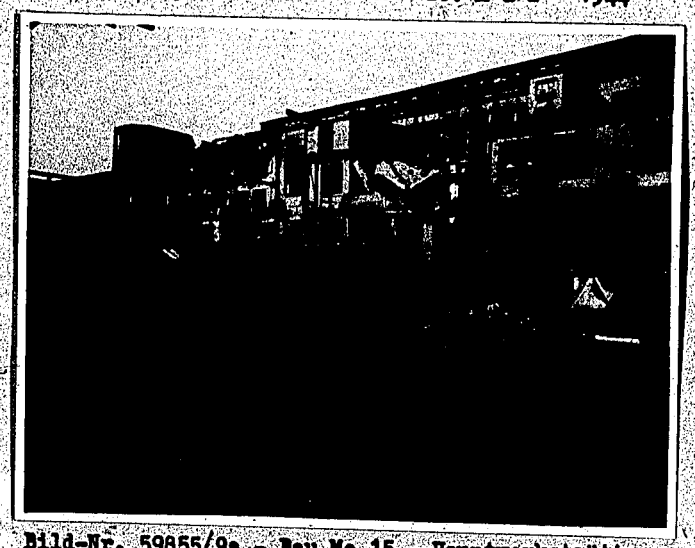


Bild-Nr. 59855/9a - Bau Me 15 - Hauptwerkstätte - Zerstörungen der westlichen Anbauten durch B.Volltreffer des 2. Angriffes am 28. 5.1944.

Bild-Nr. 59855/8a - Bau Me 15 - Hauptwerkstätte - Nahaufnahme der zerstörten westlichen Anbauten - Ergänzung zu obigem Bild -

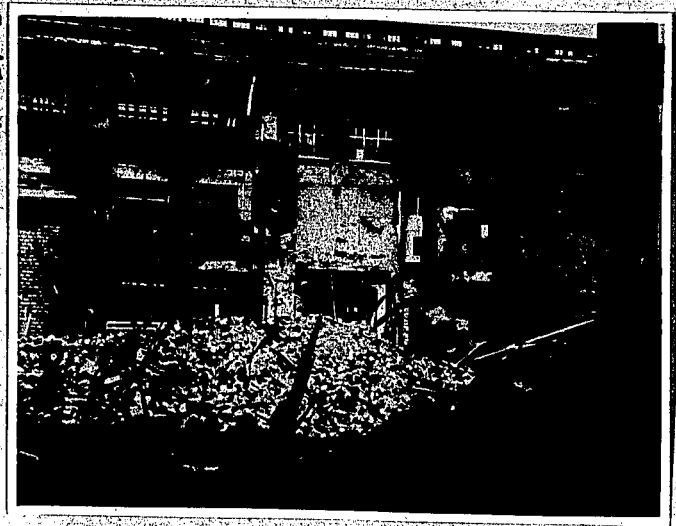


Bild-Nr. 59855/7a - Bau Me 15 - Hauptwerkstätte und Bau Me 88 - Unterstation - Nochmalige Zerstörung der Anbauten an der Westseite vom Bau Me 15 und des Mittelteiles der Unterstation Bau Me 88. Das vom 1. Angriff, am 28.5.1944, kaum fertiggestellte Dach wurde erneut zertrümmert, gemauerte Außenwände und die Dachkonstruktion waren eingestürzt und müssen von Grund auf neu hergerichtet werden.

08361

Bild-Nr. 59804/20 - gedeckter Splitterschutzgraben an der Westseite von Bau Me 24.
1 B.Einschlag neben dem Eingang zum Unterstand ersichtlich. Splitterschutzgraben blieb unbeschädigt.

Gestrichelte Linie zeigt Lage des gedeckten Splitterschutzgrabens.

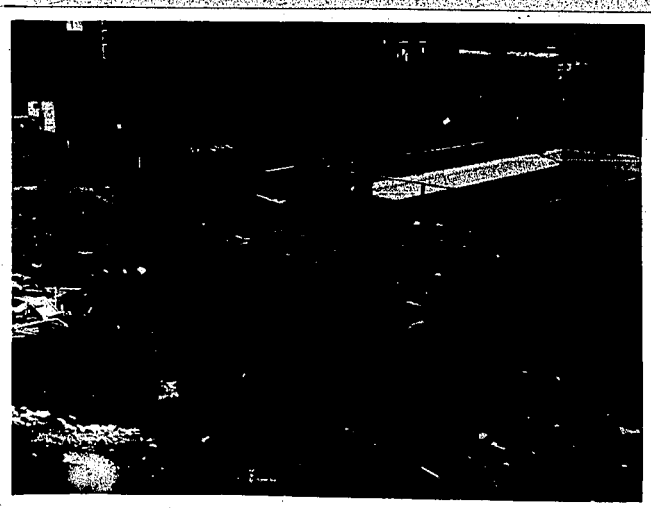


Bild-Nr. 59804/21 - gedeckter Splitterschutzgraben an der Westseite von Bau Me 24.
2 B.Einschläge östlich und westlich vom Eingang zum Unterstand. Abstand des Trichters von Unterstandswand etwa 3 - 4 m.

Gestrichelte Linie zeigt Lage des gedeckten Splitterschutzgrabens.

Bild-Nr. 59785/8a - gedeckter Splitterschutzgraben an der Westseite von Bau Me 24.
Nahaufnahme des Trichters östlich vom Eingang des Unterstands,

08362

Bild-Nr. 59918 - Intze - Behälter - Bau Me 535 -
- Blick nach Nordwesten -
Ergänzung zu vorigen Bildern.

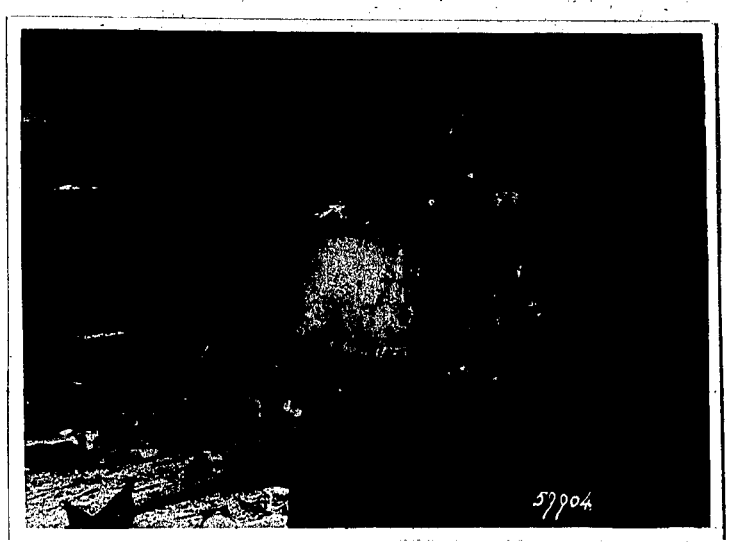


Bild-Nr. 59904 - Intze - Behälter - Bau Me 535 -
- Blick von Süden -
Ergänzung zu vorigen Bildern. Behälter wand infolge Splitterdurchschlag zerrissen.

08363

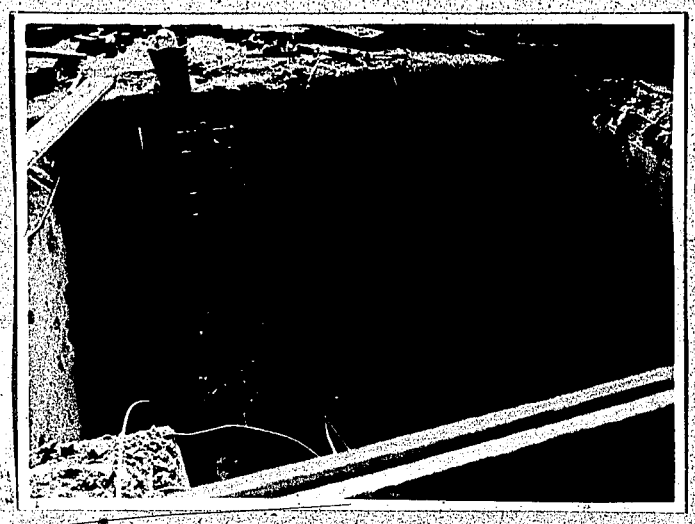


Bild-Nr. 59805/12 - Bau Me 70 - Luftschutzkeller unter der Schlossereiwerkstatt -

Der vollkommen unter Gelände liegende Luftschutzkeller in der Mitte der Werkstatt wurde von einer B. durchschlagen, die im Keller mit großer Sprengwirkung detonierte und verschiedene Opfer erforderte. Die B. durchschlug die ca. 30 cm starke, armierte Eisenbetondecke des Unterstandes, nachdem sie zuvor das Dach der Fertigbetonhalle durchschlagen hatte. Durch die Detonation wurde ein großes Stück der Decke herausgerissen. Die Stampfbetonwände des Kellers wiesen, besonders in den Arbeitsfugen, starke Risse auf, die Eisenbetonstützen wurden abgeknickt und zeigten ebenfalls starke Risse.

08364

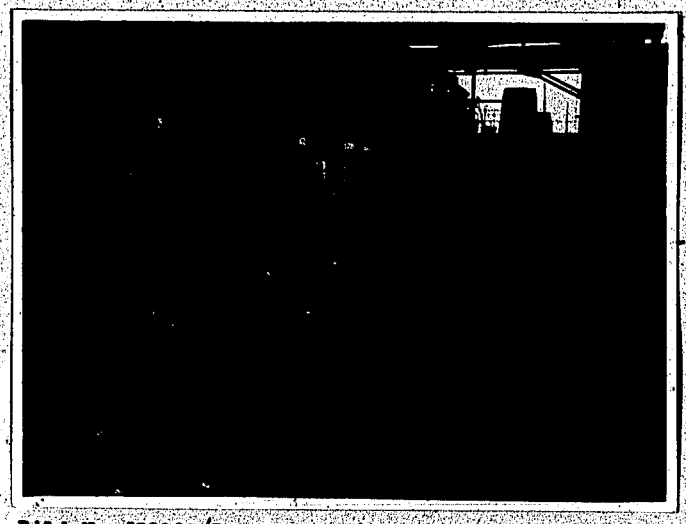


Bild-Nr. 59823/7 - Straße 6 - Blick von Süden -
Ein schwerer B.Volltreffer zerstörte die Gleisanlagen und warf einen großen Trichter auf. Der in der Nähe, im Abstand von etwa 7 m stehende Postenstand blieb vollständig unbeschädigt.

08365

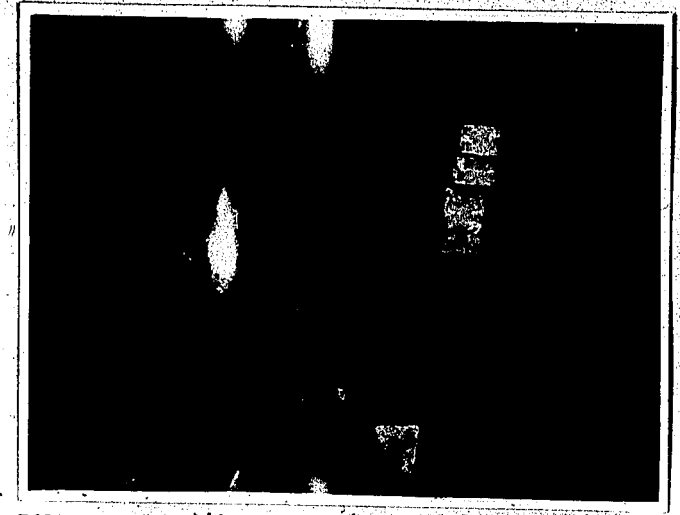


Bild-Nr. 59805/3 - Bau Me 857 - Ofenkammer 18 -
B.Treffer nördlich der Kammer zerstörte einen Ölschalter und verursachte einen Brand. Die Schutzwände aus Betonsteinen erfüllten 100 %ig ihren Zweck, trotzdem sie durch den Treffer in etwa 2 m Abstand von der Schutzwand zusammenstürzte, das dahinter liegende Gebläse und der Motor blieben vollkommen unbeschädigt.

08366

Bild-Nr. 59787/10 - Befehlsstelle der Flak nördlich vom Hochbunker Me 456c - Blick von Nordosten -
Um den Hochbunker waren etwa 10 B.Einschläge festzustellen, ohne daß eine Beschädigung des Bunkers festgestellt werden konnte. Lediglich die neben dem Hochbunker befindliche Befehlsstelle der Flak wurde von einem Volltreffer in ihrem östlichen Teil zerstört. Der provisorische Unterstand der Flak war aus 12 cm starken Ziegelwänden m. Verstärkungspfeilern und einem leichten Holzdach errichtet.

08367

Bild-Nr. 59823/17 - Bau Me 11 - Umlaufpumpenbau -
Postenstand an der Westseite des Baues -
Der gemauerte Postenstand für 3 Beobachter wurde durch den B.Volltreffer auf Umlaufpumpe beschädigt. Mauerwerk ist durch die Sprengwirkung gerissen. Eisenbetondecke etwas angehoben. Unterstand blieb trotzdem betriebsfähig erhalten. Die B. detonierte in einem Abstand von etwa 8 m.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08368

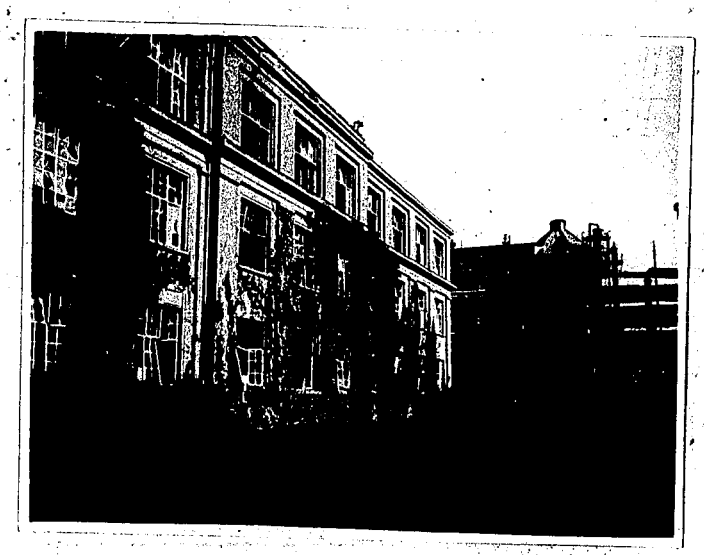


Bild-Nr. 59874/29 - Bau Me 25 - Arbeiterbad -
Ein B.Treffer vor dem Bau zerstörte durch die Sprengwirkung sämtliche Holzfenster der Ostseite. Im übrigen blieb Bau fast unbeschädigt.

2. A n g r i f f v o m 28. Mai 1944

08369

Bild-Nr. 59874/33 - Bau Me 109 - Speiseanstalt -
- Blick von Nordosten -
B.Volltreffer in den südlichen Speisesaal - Eisenbetondach und Umfassungsmauer in erheblichem Ausmaß zerstörte. B. durchschlug die Kellerdecke und richtete auch im Keller große Zerstörungen an.

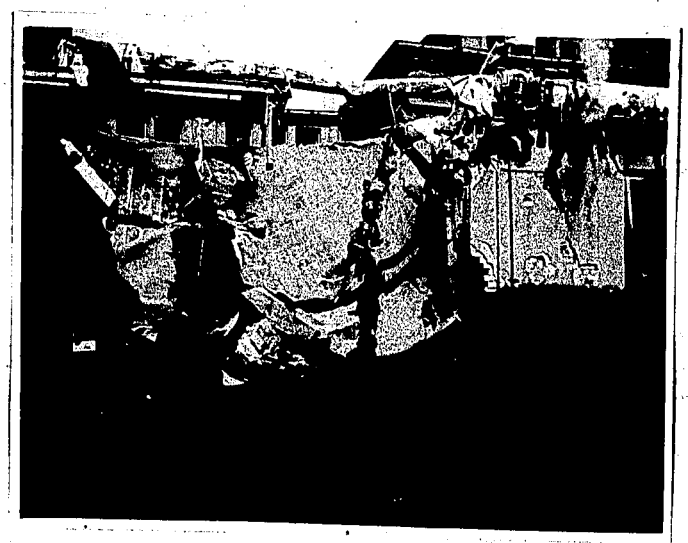


Bild-Nr. 59874/34 - Bau Me 109 - Speiseanstalt -
- Blick von Osten -
Zusammengestürztes Eisenbetondach des südlichen Speisesaales - Ergänzung zu obigem Bild -

08370

Bild-Nr. 59874/35 - Bau Me 109 - Speiseanstalt - Innenaufnahme nach Osten - Trümmer der Eisenbetondecke im südlichen Speisesaal -

Bild-Nr. 59874/36 - Bau Me 109 - Speiseanstalt - Innenaufnahme nach Norden - eingestürzte Eisenbetondecke des südlichen Speisesaales. Im Hintergrund Dampfleitungen auf der Rohrbrücke durch Splitter beschädigt und noch nicht abgedichtet.

2. Angriff vom 28. Mai 1944

08371

Bild-Nr. 59874/26 - Bau Me 100 - Fernsprechzentrale
- Blick von Südosten -
Trümmerstätte des Baues - Ergänzung zu unterem Bild

Bild-Nr. 59874/27 - Bau Me 100 - Fernsprechzentrale
- Blick von Südosten -
B.Volltreffer in die Uhrenzentrale. Holzdach, Mauern des Erdgeschosses, Kellerdecke und Wände fast vollständig zerstört. Durch diesen Treffer wurden fast sämtliche Uhren des Werkes außer Betrieb gesetzt.

08372

Bild-Nr. 59874/28 - Bau Me 100 -
- Uhrenzentrale - Blick gen Westen in die Trümmerstätte -

Trotz der Schwere des allgemeinen Schadens blieb ein Teil der Holzkonstruktion des Daches erhalten. Ein neuer Beweis, daß die Elastizität der Holzkonstruktion den Schadenumfang eng begrenzte. Es ist daher möglich, mit verhältnismäsig geringen Mitteln den Bau wieder betriebsfähig zu machen.

08373

Bild-Nr. 59790/4 - Bau Me 117 -
- Kontaktfabrik - Blick von Nordwesten -
B.Treffer neben den Eisenbeton-Skelettbau. Eisenbetonstütze wurde 2 x abgeknickt und in ihrer Tragfähigkeit zerstört. Der Schadenumfang blieb jedoch begrenzt. In die Ziegelstein-umfassungsmauer wurde ein Loch gerissen.

Bild-Nr. 59790/5 - Bau Me 117x - Behälteranlage -
- Splitterschutzwand -
B.Treffer neben der Splitterschutzwand bewirkte den teilweisen Einsturz derselben. Splitterschutzwand hat sich jedoch bestens bewährt. Die zahlreich aufgetretenen Splitter wurden vom Behälter abgehal ten. Die Behälter blieben unverletzt.

POOR COPY

06374

Bild-Nr. 59791/3 - Bau Me 12 -
- Kompressorenanlage - Blick nach Westen -

Die weißen Fleckchen auf dem Bilde zeigen die Durchschlagspuren eines Beschusses mit M.G. Soweit festgestellt, der einzige Fall eines Angriffes mit M.G. beim 1. Angriff am 12. 5.1944. Im übrigen Ergänzung zu unterem Bild.

Bild-Nr. 59791/4 - Bau Me 12 - Kompressorenanlage -
- Blick nach Osten - -

B.Volltreffer auf den Dachbinder riß mehrere Tragstäbe des Binders heraus. Der Binder verlor hierdurch seine Tragfähigkeit und wurde nur durch die Pfettenverbindungen gehalten. Der Schadenfall verursachte eine Einsenkung des armierten Betondaches von etwa 30 cm.

POOR COPY

POO COP

08375

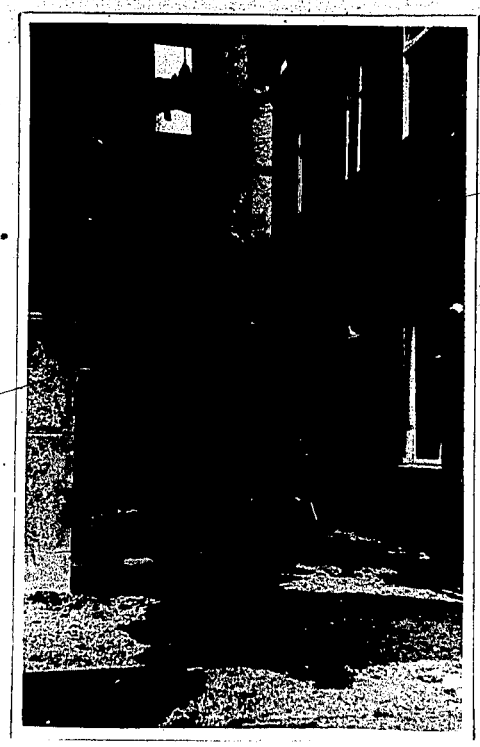


Bild-Nr. 59803/7 - Bau Me 288 -
- Wasserreinigungsanlage - Westseite
B.Treffer zwischen die Fachwerks-
ausmauerung der Bollmannfilter.

POOR
COPY

C6376

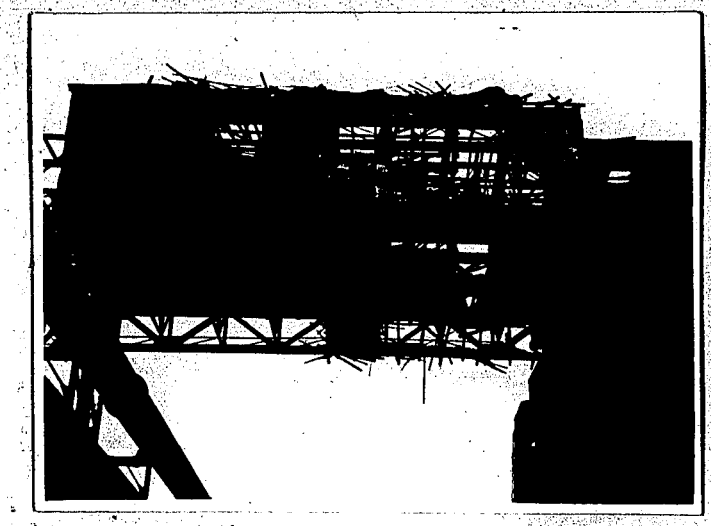


Bild-Nr. 59803/16 - Verbindungsbrücke der Kesselhäuser von Bau Me 3 nach Bau Me 103 mit Seilbahn der Kohlenförderanlage - Blick von Westen -

Die Verbindungsbrücke erhielt mehrere B.Volltreffer und wurde hierdurch in allen Eisenkonstruktionsteilen, dem Dach und der Ausmauerung sowie den Apparaturen der Seilbahn stark beschädigt. Absturzgefahr besteht nicht, jedoch ist das Ausmaß der Instandsetzungsarbeiten erheblich und durch die hohe Lage der Brücke sehr erschwert.

Bild-Nr. 59787/6 - Verbindungsbrücke der Kesselhäuser von Bau Me 3 nach Bau Me 103 mit Seilbahn der Kohlenförderanlage - Blick von Westen - Ergänzung zu obigem Bild -

Die Baustelle gefährdete durch ihre hohe Lage die Instandsetzungsarbeiten in der darunter liegenden Straße. Wegen der Dringlichkeit der letzten Arbeiten mußten umfangreiche Schutzmaßnahmen ergriffen werden. Bild zeigt großen B. Trichter in der Straße. Kanal-, Rohr- und Kabelleitungen zerschlagen.

POOR COPY

08377

Bild-Nr. 59897/14 - Bau Me 107 - Absorptionsanlage und Bau Me 119 - Abortanlage -
Zerstörungen der Apparateanlagen ander Südseite des Baues Me 107 durch B.Treffer. Hölzerne Dachkonstruktion vom Abortgebäude durch Sprengwirkung fortgeschleudert.

Bild-Nr. 59920 - Bau Me 107 - Absorptionsanlage - B.Treffer in die Ostwand. Eisenkonstruktion der Maschinenflurdecke stark verbogen und beschädigt. Betondecke über 4 Trägerfeldern herausgerissen. Leitungen im Keller stark beschädigt.

Bild-Nr. 59823/4 - Bau Me 107 - Absorptionsanlage - - Behälterlager auf der Ostseite -
Ein B.Volltreffer durchschlug die armierte Betonhaube des Behälters, die als Splitterschutz für den Behälter vorgesehen war, und riß ein großes Loch in die Blechwandung des Behälters.

08378

Bild-Nr. 59791/5 - Bau Me 12 - Kompressorenanlage -
- Blick nach Osten -

B.Volltreffer auf den Dachbinder riß mehrere Tragstäbe des Binders heraus. Der Binder verlor hierdurch seine Tragfestigkeit und wurde nur durch die Pfettenverbindungen gehalten. Der Schadenfall verursachte eine Einsenkung des armierten Betondaches von etwa 30 cm. Die auf vorigem Bild gekennzeichneten M.G. Einschüsse in die Dachdecke sind hier deutlich sichtbar. Oberlicht des Baues vollkommen zerstört.

PART 30

08379 - 08498 Part 30 08379

1. The preparation of dicarboxylic acid by electrolysis.

2. Preparation of antioxidants for lubricating oils.

3. Preparation of higher boiling aromatic hydrocarbons.

4. Miscellaneous data on cyclohexane oxidation.

INDEX 1

Weitergabe außerhalb des Versuchslaboratoriums darf nur auf Veranlassung des Laboratoriumleiters erfolgen

08380

Aufgabe : 818

Aufgabe : Herstellung von Dicarbonsäuren durch Elektrolyse

Bearbeiter: Reisinger, Peinse, Offe (seit 22.9.1942)

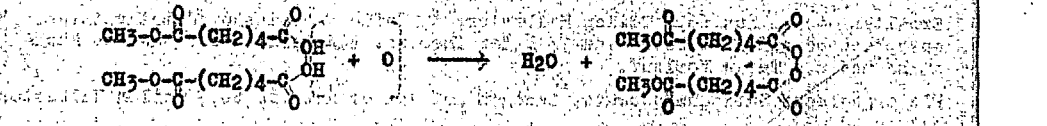
Stand vom 1. Oktober 1942

1. Arbeiten Dr. Reisinger

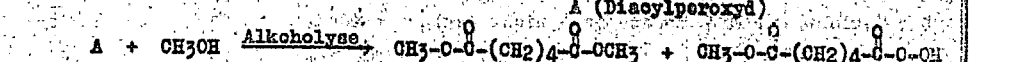
Im Labor Me 245 laufen seit Anfang Jan. 42 Versuche zur elektrosynthetischen Darstellung von Sebacinsäure aus Adipinsäuremonomethylester, die für die Herstellung von Kunststoff-Fasern von Bedeutung ist. Die den Versuchen zugrunde liegende an sich bekannte Reaktion läßt sich wie folgt summarisch formulieren:

$$2\ CH_3OOC-(CH_2)_4-COO^{\ominus} - 2\,e^{\ominus} \rightarrow CH_3OOC-(CH_2)_8-COOCH_3 + 2\ CO_2 + H_2$$

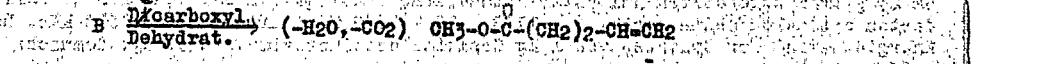
und wird praktisch dadurch ausgeführt, daß man das Alkalisalz des Adipinsäuremonomethylesters in methanolischer, praktisch wasserfreier Lösung bei Stromdichten von 0,02 - 0,1 Amp./qcm Anodenoberfläche elektrolysiert und den verbrauchten Halbester durch Frischzufuhr ersetzt. Das Halbestersalz in methanolischer Lösung ist weitgehend dissoziiert und die an die Anode wandernden Säureradikale unterliegen dem oben angeführten Prozeß. An der Kathode scheidet sich das Alkalimetall ab, welches sofort entweder mit Methanol oder freiem Halbester unter Wasserstoffentwicklung und Rückbildung des Halbestersalzes oder Alkalialkoholates reagiert. Als Nebenreaktion verläuft noch ein Prozeß, der aus folgender Gleichung hervorgeht:



A (Diacylperoxyd)



Adipinsäuredimethylester B = Persäure



Allylessigsäuremethylester

In einigen Versuchsserien wurden zunächst die am wichtigsten erscheinenden Gesichtspunkte für eine diskontinuierliche Führung der Elektrolyse untersucht. Diese sind:

1.) Einfluß der Halbestersalzkonzentration im Elektrolyten
2.) des Wassergehaltes des Elektrolyten
3.) der Stromdichten
4.) der Reaktionstemperatur
5.) des Anodenmaterials

08221 38

auf Substanz- und Energieausbeuten.

Der Einfluß der Halbestersalzkonzentration auf die Substanzausbeute ist nicht nennenswert. Die Ausbeuten zeigen eine geringe steigende Tendenz mit zunehmender Konzentration. Auf die Energieausbeute hat dies jedoch einen beachtlichen Einfluß, indem diese mit wachsender Konzentration gleichfalls rasch wächst und bei 0,5 - 1,0-normalen Elektrolytlösungen ein Maximum erreicht. Bezüglich des Wassergehaltes ergab sich die Notwendigkeit vollkommener Abwesenheit. Wechselnde, zwischen 0,02 und

ENCLOSURE (A)

R.S. 032473

POOR COPY

4,1 Amp./qdm wachsende Stromdichten haben gleichfalls auf die Substratausbeuten keinen nennenswerten Einfluß, wohl aber auf die Energieausbeuten; diese werden mit sinkenden Stromdichten größer bei gleichfalls sinkenden Raumzeitausbeuten. Niedriger als bei 65°C liegende Reaktionstemperaturen bringen geringere Substrat- und Energieausbeuten. Unter den geprüften Anodenmaterialien: Nickel, Kupfer, sulfidiertes Nickel und sulfid. Kupfer, Blei, amalgam. Med. Silber, Graphit, Elektrodenkohle, Platin, Magnetit, Siliciumcarbid fand sich außer Platin kein brauchbares Material. Hierbei ergab sich für eine diskontinuierliche Führung der Reaktion folgende optimale Fahrweise: Unter Anwendung von Stromdichten von 0,07 Amp./qdm Platinanodenoberfläche in möglichst wasserfreier methanolischer Lösung des Halbestersalzes in einer Konzentration von 0,5 - 1,0 Mol je Liter Elektrolyt führt man bei 65°C, also bei siedendem Lösungsmittel, den Halbester so schnell zu, daß das Bad stets neutral bleibt. Hierbei wird nur der in freiem Zustand zugesetzte Halbester umgesetzt. Man beendet die Reaktion, wenn insgesamt ca. die doppelte Menge des bei Beginn der Elektrolyse als Halbestersalz gebundenen Halbesters zugesetzt worden ist. Zu diesem Zeitpunkt ist nämlich der innere Leitungswiderstand des Bades schon beträchtlich angestiegen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt zu folgender Stoffbilanz:

Eingesetzt als Halbestersalz wurden: 33,3 Teile Halbester
Zugesetzt " freier Halbester wurden: 66,7 Teile Halbester

Umgesetzt wurde der ganze Zusatz (= 100 %), auf 100 Teile insgesamt eingesetzten Halbesters bezogen, jedoch nur 66,7 %.

Erhalten wurden aus 66,7 Teilen Halbester: 35 Teile Sebacinsäuredimethylester, entsprechend einer Ausbeute von 73 % der Theorie, 2,4 Teile hochsiedender Rückstand und 4,8 Teile Vorlauf.

Die organische Substanzausbeute, bezogen auf den Umsatz von 66,7 Teilen Halbester, beträgt 88 %.

Der Verlust von 12 % konnte noch nicht geklärt werden.

Energiebilanz

Um 25 g frei zugesetzten Halbester umzusetzen, benötigt man bei den oben geschilderten optimalen Bedingungen: 6 . 11,8 . 52 = 3680 Wattminuten = 0,0614 kWh. Der Energieaufwand zur Synthese von 1 kg Sebacinsäuredimethylester beträgt demnach: 4,67 kWh.

Arbeitet man mit etwa dreimal geringeren Stromdichten, so steigen bei nicht nennenswerter Substanzausbeuteverminderung die Energieausbeuten wesentlich an. Beispielsweise benötigt man hierbei zur Synthese von 1 kg Sebacinsäuredimethylester nur etwa 3,0 kWh.

Wiedereinsatz gebrauchter Elektrolysenbäder bei periodischer Arbeitsweise

Es wurde bereits erwähnt, daß nur der frei zugesetzte Halbester umgesetzt wird. Der als Salz im Elektrolyten gebundene Halbester, das sind bei optimalen Arbeitsbedingungen, nämlich bei Anwendung einer Halbestersalzkonzentration von 1,0 Mol/l Elektrolyt, 33,3 % des gesamten Halbestereinsatzes, die bei der Aufarbeitung entweder durch Verseifung durch Wasser oder durch Umesterung bei der Destillation verlorengehen. Versuche, jede Destillation oder Wasserbehandlung der bei periodischer Arbeitsweise erhaltenen gebrauchten Elektrolyten zu vermeiden, hatten Erfolg. Es gelingt nämlich, die organischen Reaktionsprodukte durch Extraktion mittels gesättigter Kohlenwasserstoffe, beispielsweise mit Isooktan, aus den Elektrolyten zu entfernen, um letztere nach Ersatz des bei der Extraktion verlorengegangenen Methanols durch Frischzusatz von Methanol zu weiteren periodisch geleiteten Elektrolysen ohne weiteres geeignet zu machen. Die Wiederverwertung der gebrauchten und durch Extraktion von Reaktionsprodukten befreiten Elek-

POOR COPY 1

trolysenbäder soll künftig mit "Elektrolytrückführung" bezeichnet werden. Es gelang bereits wiederholt einen Elektrolyten 3-mal rückzuführen, sodaß sich in diesem Falle folgende Bilanz ergibt:

Eingesetzt als Halbesterrmals wurden: 33,3 Teile Halbester
Zugesetzt " freier Halbester in einem Original- und 3 Rückführungsversuchen wurden: 266,7 Teile Halbester.
Umgesetzt wurden 100 % des Zusatzes an freiem Halbester oder 89 % des gesamten Halbestereinsatzes.

Aus 266,7 Teilen Halbesterzusatz wurden 149,9 Teile Sebacinsäuredimethylester, 13,61 Teile Vorlauf und 6,78 Teile Destillationsrückstand erhalten.

Während bei periodischer Arbeitsweise ohne Badrückführung aus 100 Teilen Halbester (insgesamt) nur 55 Teile Sebacinsäureester hergestellt werden können, kann man bei 3-maliger Badrückführung aus 100 Teilen Halbester bereits 50 Teile Sebacinsäureester herstellen, (64,7 Teile entsprechen der theoretisch möglichen Ausbeute)

Versuche in einer halbtechnischen Anlage Nr 235

Die Anlage besteht aus einem senkrechten, 1050 mm hohen und 250 mm weiten Eisenzylinder (Material St00), der mit Rückflußkühler versehen ist. Die Elektroden sind am Deckel in den Zylinderraum nach unten reichend angebracht und bestehen aus Platinnetzzylinder als Anode, der in 10 mm Abstand von einem Eisenblechzylinder als Kathode konzentrisch umgeben ist. Die Ausmaße der Platinnetzanode sind so gewählt, daß bei halber Eintauchtiefe die Anodenstromdichte entsprechend dem Kleinversuchen gleichfalls etwa 0,07 Amp./qcm beträgt.

Nach den im Kleinversuch erkannten optimalen Arbeitsbedingungen wurden seit Mitte Juli 1942 einige periodisch geleitete Versuche in der halbtechnischen Zelle ausgeführt. Demgemäß wurden einer Menge von 20 Litern einer n/1 Halbesterzsalzlösung in wasserfreiem Methanol insgesamt 6765 g Halbester in 7 2/3 Anteilen zugesetzt und bei 130 Ampère elektrolysiert. Die durchschnittliche Elektrodenspannung betrug 19,2 Volt.

Als bestes Versuchsergebnis sei folgendes herausgestellt:

Aus 6765 g Halbester wurden in 738 Minuten Gesamtelektrolysendauer 3800 g Sebacinsäuredimethylester (= 78,3 % d. Th.) bei einem Energieaufwand von 2390 Watt am Anfang und 2600 Watt am Ende (und konstanter Stromstärke von 130 Ampère) erzeugt. Das bedeutet 7,75 kWh je kg Sebacinsäureester am Anfang und 8,44 kWh am Ende der Elektrolyse. Dies entspräche einer monatlichen Produktionskapazität der Zelle von ca. 0,2 Tonnen.

Die halbtechnische Kleinanlage war in erster Linie aus dem Bedürfnis der immer mehr steigenden Nachfrage nach Sebacinsäure durch Belieferung der einzelnen Stellen innerhalb der I.G. mit reiner Säure gerecht zu werden, erstellt worden. Es ist beabsichtigt, auch weiterhin diesem Zwecke dienend, zugleich auch die jeweils im Kleinversuch erzielten Fortschritte in der Entwicklung dieser Synthese in größerem Ausmaße praktisch zu erproben.

0822134

2. Arbeiten Dr.Peinze

Die Gewinnung von Sebacinsäure über ihren Dimethylester durch Elektrolyse des 1/2-Esternatriumsalzes der Adipinsäure in Methanol war von Herrn Dr.Reisinger so weit ausgebaut worden, daß eine halbtechnische Apparatur laufend größere Mengen Sebacinsäure liefert. Die Aufgabe bestand jetzt darin, für dieses Verfahren die günstigsten Bedingungen aufzufinden bzw. schon gegebenen Anhaltspunkte zu beweisen und zu erhärten. Es handelt sich dabei in erster Linie um die Frage des Anodenmaterials und zweitens um die günstigste Stromdichte. Daneben wurde auch der Einfluß der Konzentration untersucht.

Die Anodenmaterialunte
Pt-Anode durch eine gl
ter Normalbedingungen
gleichem Elektrodenabs
und die Korrosion gabe
wurden bis jetzt untere
Magnetit. Un einigerma
mit je 2 Rückführungen

Material	Durch spa
Pt	
Cu (sulfidiert)	
Ni (sulfidiert)	
Ferrosilizium	
Graphit	
Magnetit	

Es geht daraus eindeut
als Anodenmaterial zu
Bleidioxyd und evtl. S

Zur Ermittlung der gün
dingungen bei 9, 6 und
der Stromdichte zu ein
aus der folgenden Tabe

Vers. Nr.	Zeit in Minuten	Durch spann
9 a	290	22
b	310	24
c	300	23
13 a	320	18
b	320	26
c	320	26
5 a	470	16
b	460	29
c	480	30

POOR COPY 1

POO COP

Die Anodenmaterialuntersuchung wurde so durchgeführt, daß die bis jetzt verwendete Pt-Anode durch eine gleichgroße Anode anderen Materials ersetzt wurde und dann unter Normalbedingungen gefahren wurde (d.h. 1 n Lösung gleicher Elektrodenfläche und gleichem Elektrodenabstand bei 6 Ampère). Die Zeitspannungskurve, Raumzeitausbeute und die Korrosion gaben uns ein Maß für die Brauchbarkeit als Anodenmaterial. Es wurden bis jetzt untersucht Cu (sulfidiert), Ni (sulfidiert), Ferrosilizium, Graphit, Magnetit. Um einigermaßen sichere Ergebnisse zu erhalten, wurden immer 2 Versuche mit je 2 Rückführungen gefahren. Die Versuchsergebnisse zeigten folgendes Bild:

Material	Durchschnittsspannung	Zeit in Stunden	Ausb.an Sebacinsäuredi-ester in g (Theorie 144 g)	Gewichtsverl. d.Anode in %
Pt	18	8	105	-
Cu (sulfidiert)	-	Die Anoden lösten sich schon nach 4 - 5 Stunden zur Hälfte auf, so daß die Versuche abgebrochen werden mußten.		
Ni (sulfidiert)				
Ferrosilizium	19	15	15	1,8
Graphit	30	13	26	0,7
Magnetit	27	31	10	0,06

Es geht daraus eindeutig hervor, daß keines von den untersuchten Materialien Platin als Anodenmaterial zu ersetzen vermag. Für weitere Versuche kämen noch Quecksilber, Bleidioxyd und evtl. Silicium in Frage.

Zur Ermittlung der günstigsten Stromdichte wurden Versuche unter sonst gleichen Bedingungen bei 9, 6 und 3 Ampère gefahren. Sie ergaben eindeutig, daß eine Senkung der Stromdichte zu einer Erhöhung der Sebacinsäuredimethylesterausbeute führt, wie aus der folgenden Tabelle entnommen werden kann.

Vers. Nr.	Zeit in Minuten	Durchschnittsspannung	A/qcm	Produktausbeute in %	Stromausbeute in %	Energieausbeute in g/kWh
9 a	290	22,1	0,13	67,5	52,1	101
b	310	24,5	0,13	66,8	48,0	85
c	300	23,5	0,13	68,1	50,8	92,5
13 a	320	18	0,13	68	47,5	114
b	320	26,5	0,13	68,8	48	78
c	320	26,1	0,13	64,5	45,2	74
5 a	470	16	0,085	49,5	35,5	95
b	460	29,7	0,085	46,5	33,8	89
c	480	30	0,085	73	51	73

6 a	490	
b	450	
c	480	
16 a	880	
b	910	
c	910	
20 a	910	
b	890	
c	940	

Bei den Versuch
Adipinsäuremono
wurden.

Bei der Erhöhun
umgewandelt - a
Energieausbeute
als von der Str
che bei 1 Ampère
werden kann. We
aus, um die Met
zusätzliche Wär
zur Erreichung
erforderlich is

Bei der Untersu
Ergebnisse erha
Lösung) nur And
versucht werden
Einfluß der Kon

POOR COPY 1

POO
COP

6 a	490	12,5	0,085	55,9	38	130
b	450	19,9	0,085	59	44	96
c	480	19,4	0,085	58,5	41	91
16 a	880	9,5	0,043	51,8	47	214
b	910	9,35	0,043	75	55	254
c	910	10,9	0,043	66	48,6	192
20 a	910	10,0	0,043	50,8	37,4	161
b	890	10,5	0,043	68,1	51,5	210
c	940	12,2	0,043	71,5	51,1	180

Bei den Versuchen mit 6 Ampère wurde ein nicht ganz sauber destillierter Adipinsäuremonomethylester verwendet, so daß zu schlechte Werte gefunden wurden.

Bei der Erhöhung der Stromdichte wird dagegen ein größerer Teil der Energie in Wärme umgewandelt - an verstärkter Verdampfung des Methanols erkenntlich -, sodaß die Energieausbeute sinkt. Die Produktausbeute scheint auf Grund des vorliegenden Materials von der Stromdichte ziemlich unabhängig zu sein. Es werden daher zur Zeit Versuche bei 1 Ampère gefahren, über die aber noch kein abschließendes Urteil gegeben werden kann. Wahrscheinlich reicht aber in diesem Fall die zugeführte Energie nicht aus, um die Methanollösung bis zum Sieden zu erhitzen und erfordert daher wohl eine zusätzliche Wärmezufuhr. Die günstigste Stromdichte ist sicher diejenige, die gerade zur Erreichung der höchsten Badtemperatur und der dabei stattfindenden Elektrolyse erforderlich ist.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Konzentration konnten noch keine eindeutigen Ergebnisse erhalten werden, da die bis jetzt durchgeführten Versuche (1 n-und 1/2 n-Lösung) nur Änderungen der Werte innerhalb der Fehlergrenzen ergaben. Es soll daher versucht werden, durch Arbeiten mit 1/10 n-Lösungen Ergebnisse zu erhalten, die den Einfluß der Konzentration besser erkennen lassen.

0822134

POOR COPY 1

Dr. Zorn wn Abgang verständigt. Vorgelegt auf Kopie

08385

Ludwigshafen, Patent-Abteilung. N. B.

Zo./Schu. 4. Mai 1940. S.

Neuanmeldung: "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern."

Anbei übersenden wir Ihnen den Entwurf obiger Neuanmeldung mit der Bitte um weitere Bearbeitung. Diese Neuanmeldung ist eine Weiterentwicklung der seinerzeit nicht weiterverfolgten Neuanmeldung 211 (siehe Ihr Schreiben vom 5. April 1939).

Wir bitten zu prüfen, ob nicht zu der vorliegenden Anmeldung, die nur die Herstellung von Inhibitoren beschreibt, auch noch eine Anwendungsanmeldung eingereicht werden sollte.

Es handelt sich um eine Diensterfindung unserer Herren:
Dr. Hermann Metzger, Leuna (Krs.Merseburg), Richard-Wagner-Str.55,
und
Dr. Hermann Zorn, Leuna (Krs.Merseburg), Mittelstraße 15.

Anlage.

Herren Dr. Schmidt, Dr. Bütefisch, Sauer z. gefl. Kenntnisnahme u. Rückgabe an Patentbüro

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Zg. Giesen Zg. Zorn

POOR COPY 2

08386 *

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern.

An anderer Stelle ist gezeigt, dass man die Oxydationsbeständigkeit von Schmieröl en in sehr wirksamer Weise verbessern kann, wenn man ihnen Umsetzungsprodukte von alkylierten Phenolen mit Schwefelhalogeniden zusetzt. Diese Umsetzungsprodukte können aus ein oder mehrkernigen Phenolen mit beliebiger Alkylgruppe im Kern hergestellt werden. Vorzugsweise verwendet man Phenole, deren Alkylgruppe 4 - 8 Kohlenstoffatome enthalten, z.B. Butyl-, Isobutyl-, Amyl- oder Diisobutylgruppen sind. Die Umsetzung dieser alkylierten Phenole kann mit beliebigen Schwefelhalogeniden vorgenommen werden. Je nach ihrer Art und je nach den Reaktionsbedingungen erhält man Alkyl-, phenol-, mono- oder polysulfide in denen zwei oder mehr Alkylphenolreste durch Schwefelatome miteinander verbunden sind.

Verwendet man anstelle der Schwefelhalogeniden die entsprechenden Selen- Tellurhalogeniden, so erhält man in analoger Weise die entsprechenden Selen- oder Tellurabkömmlinge der alkylierten Phenole. Auch diese sind als Oxydationsverhinderer gut brauchbar.,

Man kann die so gewonnenen Schwefel, Selen oder Tellur enthaltenden Phenolabkömmlinge in Salze überführen, indem man sie in alkoholischen Lösungen oder mit alkoholischen Suspensionen von Oxyden oder Hydroxyden der Alkalimetalle oder mit Alkalimetallalkoholaten behandelt. Dabei ist man nicht auf die Verwendung von Äthylalkohol angewiesen, kann vielmehr auch mit anderen Alkoholen, beispielsweise Methyl- oder Isopropylalkohol, arbeiten. Bei dieser Behandlung erhält man Alkalisalze der genannten Phenolabkömmlinge, die dadurch entstehen, dass in den Hydroxylgruppen die Wasserstoffatome durch das betreffende Alkalimetall ersetzt werden. Will man Salze anderer Metalle gewinnen, so kann man die Alkalisalze in alkoholischen Lösungen mit den Halogeniden der betreffenden Metalle umsetzen. Für diesen Zweck geeignete andere Metalle sind beispielsweise die Erdalkalimetalle, ferner Magnesium, Aluminium, Kobalt, Chrom, Mangan, Nickel, Blei, Zinn, Zink, Kupfer und Cadmium. Besonders wertvolle Produkte erhält man unter Verwendung der Metalle der 2. - 4. Gruppe, insbesondere der Erdalkalimetalle und vor allem Aluminium und Zinn. Alle diese Metallsalze haben nun den Nachteil, dass sie in Mineralölen sehr schwer löslich sind und beim Gebrauch sich leicht wieder ausscheiden. Es wurde nun gefunden, dass man sehr gut ölllösliche Metallsalze der genannten Phenolabkömmlinge erhält, wenn man bei ihnen nur in einem Teil der Hydroxylgruppen den Wasserstoff durch Metall ersetzt und den anderen Teil der Hydroxylgruppen mit einer aliphatischen Carbonsäure verestert. Um zu solchen Stoffen zu gelangen, werden die genannten Phenolabkömmlinge zunächst durch Behandlung mit Alkalialkoholat oder -oxyd oder -hydroxyd in ihre Alkalisalze übergeführt.

* Refer to letter of 26th May 1941 for corrections.

POOR COPY 2

08387

Hierbei arbeitet man zweckmässig in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln, in denen die entstehenden Metallsalze gut löslich sind. Derartige Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol usw. Zu dieser Lösung der Alkalisalze, die von Alkohol befreit sein muß, gibt man dann das Säurechlorid einer aliphatischen Carbonsäure in einer Menge, die nur zur teilweisen Veresterung der vorhanden Hydroxylgruppen ausreicht. Nachdem die Umsetzung mit dem zugegebenen Säurechlorid beendet ist, wird jetzt eine alkoholische Lösung des anzuwendenden Metallsalzes zugegeben. Die Menge des angewandten Metallsalzes wird so bemessen, dass sie zur Umsetzung der nach der Esterbildung noch übrig gebliebenen Alkaliphenolate ausreicht. Das bei diesen beiden Operationen gebildete Alkalichlorid wird durch Auswaschen mit Wasser entfernt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich natürliche Fettsäuren, wie z.B. Palmitinsäure oder Stearinsäure, ferner eignen sich die Fettsäuren, welche bei der Oxydation von Paraffin entstehen. Auch sind diejenigen Säuren brauchbar, die man durch Oxydation der höheren Alkohole des Isobutylöles erhält, ferner die Säuren, die durch Oxydation der Einwirkungsprodukte von Kohlenoxyd auf Olefine entstehen, und endlich auch diejenigen Fettsäuren, die durch Hydrierung und Oxydation von Polyenaldehyden aus Acetaldehyd hergestellt werden können.

Man kann die Herstellung der gesamten metallhaltigen Phenolsulfid - Ester auch in der Weise vollziehen, dass in der ersten Stufe die Alkalimenge so bemessen wird, dass bei der Zugabe des Säurechlorids der alkalifreie Ester entsteht. Das nun noch vorhandene freie Hydroxyl wird jetzt in der Weise durch Metall substituiert, dass der Ester in Gegenwart eines frisch gefällten Hydroxydes der oben genannten Metalle erhitzt wird. Das dabei entstehende Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Xylol, entfernt. Die so gewonnenen Produkte zeichnen sich durch besondere hohe Wirksamkeit als Oxydationsverhinderer aus. Sie brauchen daher den zu schützenden Schmierölen nur in sehr geringen Mengen von z.B. 0,001 % bis 0,2 % zugesetzt werden. In der Regel kommen Mengen von 0,001- 0,1 % in Frage

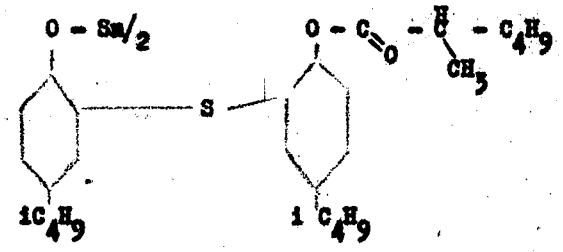
Beispiel 1.

Zu einer Lösung von 46 Tl. Natrium in 600 Tl. Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 330 Tl Diisobutylphenolsulfid in 800 Tl. Toluol gegeben. Nach beendeter Umsetzung wird das Methanol unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Die so erhaltene Toluollösung des Di - Natrium - Di - isobutylphenolsulfids wird unter Rühren mit 145 Tl. Jodheptylsäurechlorid versetzt. Anschliessend wird eine Lösung von 113 Tl. kristallisiertem Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$) in 500 Tl. Methanol ebenfalls unter Rühren zugegeben.

POOR COPY 2

08388

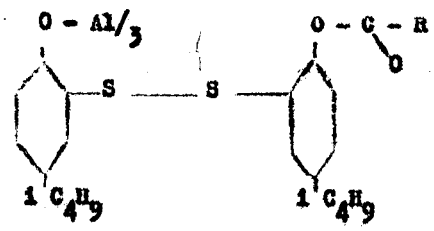
Nach beendeter Umsetzung wird das ausgeschiedene Natriumchlorid mit Wasser ausgewaschen. Geringen Mengen ausgeschiedenen Zinnhydroxyds werden durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Die klare Toluollösung wird durch Destillation unter vermindertem Druck von Toluol befreit. Man erhält 490 Tl. eines braunen Öles, dessen Zusammensetzung durch die folgende Formel gekennzeichnet ist:



Das Produkt ist mit natürlichem und synthetischen KW - Ölen in jedem Verhältnis mischbar.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 362 Tl Diisobutylphenoldisulfid in 900 Tl. Xylol werden 400 Tl einer Natriummethylat - Lösung, die 23 Tl. Natrium enthält unter Rühren gegeben. Nach beendeter Umsetzung wird das Methanol unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. In der so erhaltenen Lösung des Mono - natrium - diisobutylphenoldisulfids werden 135 Tl der Chloride der Paraffinoxydationsvorlauffettsäuren $C_5 - C_7$ allmählich zugegeben. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wird durch Auswaschen mit Wasser entfernt. Die so gereinigte Lösung des Esters wird jetzt mit 40 Tl. frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd versetzt und bis zum Sieden des Xylols erhitzt. Hierbei freiwerdendes Wasser wird mit dem Xylol abdestilliert. Die Umsetzung ist beendet, wenn kein Wasser mit dem Xylol mehr übergeht. Das nicht-umgesetzte Aluminiumhydroxyd wird abfiltriert bezw. abzentrifugiert. Dann wird die klare Lösung durch eine Vakuumdestillation vom Xylol befreit. Man erhält ein Öl von folgender Zusammensetzung:



POOR COPY 2

08389 ¥

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern aus Umsetzungsprodukten von alkylierten Phenolen mit Halogeniden des Schwefels, Selens oder Tellurs, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen mit aliphatischen Carbonsäuren verestert und der Wasserstoff der restlichen Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt wird.

POOR COPY 2

I. G. Ludwigshafen
Patentabteilung

erledigt 08390
am: -5. JUNI 1940
Patentbüro

An

Patentbüro Leuna.

Postlagerung Ost-Abt.
25. MAI 1940

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	Tag
Zo./Schu.	4.5.40.	We/P.	23.5.40.

Betreff: Ihre Neuanmeldung "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern." - No.224.

Wir nehmen Bezug auf Ihr Schreiben vom 4.ds.Mts. und schlagen vor, die Neuanmeldung laut Anlage abzufassen. Wir bemerken dazu folgendes :

Unseres Erachtens sind noch nähere Angaben über die für die Veresterung zu verwendenden aliphatischen Carbonsäuren notwendig. Zunächst einmal ist nicht klar, ob nur gesättigte Fettsäuren in Frage kommen, oder ob auch ungesättigte brauchbar sind. Weiterhin wäre zu klären, ob die Fettsäuren eine gewisse Mindestanzahl von Kohlenstoffatomen enthalten müssen. Es fällt uns auf, dass auf Seite 2 Ihres Entwurfs eigentlich nur solche Säuren genannt sind, die zu den mittleren und höheren Gliedern der Fettsäurereihe gehören. Wir halten es für möglich, dass bei Anwendung der niedrigsten aliphatischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, die Öllöslichkeit der Produkte ungenügend ist, und dass Sie diese daher ausschliessen wollen. In diesem Falle sollte aber die Anzahl der Kohlenstoffatomen, die die brauchbaren Säuren mindestens enthalten müssen, angegeben werden.

Zu der Frage, ob ausser der vorliegenden Herstellungsanmeldung auch noch eine Anwendungsanmeldung eingereicht werden sollte, teilen wir Ihnen mit, dass in der vorliegenden Herstellungsanmeldung als einzige technische Anwendung der neuen Produkte die Verhinderung der Oxydation angegeben. Unter diesen Umständen ist es

575

3852-9058-5M-3109

I.G. Ludwigshafen
Patentabteilung

Patentbüro Leuna.

Unsere Zeichen	Tag	Blatt
We/P.	23.5.40.	2

nicht möglich, auch noch ein Patent für die Anwendung dieser Stoffe als Oxydationsverhinderer zu erhalten. Wenn Sie hierauf besonderen Wert legen, müsste in der vorliegenden Herstellungsanmeldung eine andere Verwendungsmöglichkeit der neuen Produkte angegeben werden, alle Bezugnahmen auf die oxydationsverhindernde Wirkung dagegen weggelassen werden. Im übrigen scheint uns, dass im vorliegenden Falle die Herstellungsanmeldung uns genügend Schutz bietet, da doch wohl nicht damit zu rechnen ist, dass Produkte der hier in Rede stehenden Art bereits irgendwo beschrieben sind, und daher die Gültigkeit des Herstellungspatents wohl ausser Zweifel steht.

Wir empfehlen noch, wenn möglich, ein Beispiel in die Anmeldung einzufügen, nach dem ein anderes Alkylphenolmono- oder -polysulfid als gerade die Isobutylverbindung behandelt wird.

Wir bitten um baldgefällige Stellungnahme und Rückgabe des anliegenden Entwurfs.

08392

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Herrn Dr. Zorn,
L e u n a .

an Patentbüro Leuna.

Posteingang Sti-/Abt.
-5 JUNI 1940

Wo/P. 1.6.1940.

Neuanmeldung No. 224 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern".

Wir nehmen Bezug auf unser Schreiben vom 23. Mai und die Besprechung mit Herrn Dr. Zorn am 31. Mai. Vereinbarungsgemäss haben wir die Anmeldung umgearbeitet und schlagen nunmehr die Fassung laut Anlage vor. Wir bitten um baldgefällige Prüfung des Entwurfs und Rückgabe des anliegenden wie auch des Ihnen mit unserem Brief vom 23. Mai übersandten Entwurfs.

Absprachegemäss werden wir dafür Sorge tragen, dass die Anmeldung während der Dauer des Krieges nicht bekanntgemacht oder unseren ausländischen Vertragspartnern mitgeteilt wird. Nach Beendigung des Krieges wird dann zu prüfen sein, ob wir alsdann die Erfindung im Ausland bekannt werden lassen wollen.

PATENTABTEILUNG LU.
ppa. Holdemann

Anlage.

Durchschlag

Ludwigs

O.Z
der

Den uns
vorliegen
zu Ihrer

Die uns
unter Ver

Anlage.

POOR COPY 2

08392-A

Ludwigshafen, Patent-Abteilung, z.Hd. Herrn Dr. Hubbuch.

Zn./Schu. 24. Juli 1940. M.

O.Z. 12 190 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern. Erfinderbogen.

/ Den uns mit Ihrem obigen Memo übersandten Erfinderfragebogen zu der vorliegenden Anmeldung geben wir Ihnen nach erfolgter Ausfertigung zu Ihrer gefälligen Bedienung anbei zurück.

Die uns übersandte O.Z.-Nr. haben wir -als einziges Exemplar- hier unter Verschluß genommen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
93. Grimm gez. Koppe

Anlage.

POOR COPY 2

08392-B

Ludwigshafen, Patent-Abteilung, z.Hd. des Herrn Dr. Hubbuch.

We/P. 23. Mai 1940. Zn./Schu. 5. Juni 1940. W.

Neuanmeldung Nr. 224 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhindern."

Unter Bezugnahme auf die Besprechung Ihres Herrn Dr. Wetzel mit unserem Herrn Dr. Zorn übersenden wir Ihnen anbei den umgearbeiteten Entwurf obiger Neuanmeldung, mit dessen Fassung wir einverstanden sind.

Der erste Entwurf ist ebenfalls beigefügt.

Wir bitten, diese Anmeldung der Vermittlungsstelle W, Berlin, zur Klärung der Frage der Geheimhaltung vorzulegen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
gez. Koppe

Anlagen.

EINSCHREIBEN!

POOR COPY 2

Abschrift.

We/P. 08393

Erfinderfragebogen.

O.Z. 12.190....

Titel der Erfindung:

"Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern."

1.) Tag der Erfindung: Anfang 1940.

2.) Hier ist die Aufgabe und ihre Lösung zu bezeichnen, das Zustandekommen der Erfindung ausführlich zu schildern unter Angabe der von Dienstvorgesetzten erteilten Weisungen und Richtlinien, der Vorarbeiten des Betriebs und -bei mehreren Erfindern- der Art und des Umfangs ihrer Mitarbeit.

Die vorliegende Anmeldung ist eine Weiterführung der in unserer O.Z. 11 259 begonnenen Arbeiten. An der Erfindung sind die Herren Dr. Metzger und Dr. Zorn zu gleichen Teilen beteiligt.

3.) Wer sind demnach di
(Die Angabe geschie
Personen Ihres Wiss
nicht beteiligt sin

Dr. Hermann Metzger

Dr. Hermann Zorn, L

4.) Soll einer der Erfi
dung und der Erteilu
werden? (Es müßte da
len, daß seine Nennu

nein

5.) Angabe etwaiger Mit
risch tätig zu sein
ligt waren, also nu
tentschrift genannt
Art ihrer Mitarbeit

Herr Dipl.Ing. Penzi
übernahm die motoris
versetzten Öle.

Unterschrift des Abt
vorstandes oder des
toriumsleiters:

gez. Giesen

POOR COPY 2

POOR COPY 2

08395

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 28. Januar 1941
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Aktenzeichen: J 67 154 IV c/12g

Anmelder:

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto: 1/159
Postscheckkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 2003 bei der Brandenburgischen Provinzialbank und Girozentrale, Berlin.

Ihr Zeichen: O. Z. 12 190

Zur
I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
in Ludwigshafen
a. Rh.

An Referent
Herrn Dr. [illegible]
z. [illegible]
Unterschr. d. Rät.:

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend:
"Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern",
eingegangen am 8. Juni 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 q durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen d r e i Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Die Einleitung der Beschreibung bezieht sich offenbar auf die bekannten Verfahren der britischen Patentschriften 498 315 und 518 775. Es empfiehlt sich, besonders auch in den Absätzen 2 und 3 der Beschreibungseinleitung deutlicher zum Ausdruck zu bringen, daß es sich dabei um den bekannten Stand der Technik handelt, und dabei auch die Literaturstellen zu nennen.

Gleichzeitig wird die Erklärung über die Erfindernennung eingefordert.

Prüfungsstelle für Klasse 12 q

Dr. Müller.

Schh/

Geheim!
...heimnis im Sinne de...
...der Postbeförderung
...Verantwortung des Empfängers unter [illegible] Verschluß.

G.D.S.
Einschreiben.
Kgl. pat. 45.
12.1940.50000

POOR COPY 2

08396

Herrn Fr. Zorn I

Betreff: O.Z. 12190. Vfg. 7 28/1

Zur Kenntnisnahme

Zur ~~baldgefälligen~~ umgehenden Stellungnahme

bis spätestens 2. April

~~sind für Ihre Akten bestimmt~~

Die Anlagen erbitten wir uns zurück ~~bis spätestens~~ 2

Erledigt durch mündliche Rücksprache mit Herrn Dr. Petsch Patentabteilung am 5.8.41

Patentbüro.

Leuna Werke, 10. März 1941

L 1191 3698 – 50 · 100 – 460 DinA6

I. G. FARB

O.Z.1219

An das
Reichspa
B e r l

I.67
"Verf
Oxyda
Besch

nach
Besch
fahre
liege
keine
das i
den f
sem V

für d
St.59
den b
öffen

tra
dings
tenVe
eine
nicht
im-vo

P/0267

POOR COPY 2

4. 2. Jan. 08397

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

O.Z.12190. Patentabteilung

Ø an Leuna.

Geheim!

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des [illegible] StGB.
2. [illegible]gabe nur verschlossen, bei Postbeförderung als „Einschreiben".
3. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluß.

An das
Reichspatentamt,
B e r l i n .

Patentabt.We/P. 26.Mai 1941.

I.67 154 IVc/12q.
"Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern".
Bescheid vom 28.Januar 1941.

Die brit. Patentschrift 498 315 beschreibt ein Verfahren, nach dem die Herstellung der in den ersten beiden Absätzen der Beschreibung erwähnten Phenolabkömmlinge möglich ist. Das Verfahren der brit. Patentschrift 518 775 wurde bisher in der vorliegenden Anmeldung nicht berücksichtigt, da es für die Praxis keine Bedeutung gewonnen hat. Dieses Verfahren führt, ebenso wie das in den ersten beiden Absätzen der Beschreibung erwähnte, zu den freien Phenolabkömmlingen, und die Alkalisalze treten bei diesem Verfahren nur als Schwefelprodukte auf.

Die im 3.Absatz der Beschreibung erwähnte Herstellungsweise für die Salze der Phenolabkömmlinge wird in der Anmeldung St.59307 IVd/23c angeführt. Es handelt sich hier also nicht um den bekannten Stand der Technik, sondern um einen nicht vorveröffentlichten Vorschlag.

Um den Sachverhalt in der Einleitung der Anmeldung eindeutig zum Ausdruck zu bringen, bitten wir, die im beiliegenden Nachtrag angegebenen Änderungen vorzunehmen. Wir haben dabei allerdings von der Namhaftmachung der von der Prüfungsstelle angeführten Veröffentlichungen abgesehen, da nach der deutschen Praxis eine derartige Bezugnahme auf Veröffentlichungen in der Regel nicht vorgenommen wird, und unseres Erachtens kein Grund vorliegt, im vorliegenden Falle von dieser Regel abzuweichen.

4504-1382-50M-4.40 P/0267

Durchschlag

POOR COPY 2

08398

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

-2- O.Z.12190.

Anliegend überreichen wir die vorschriftsmässige Erklärung über die Erfindernennung und bitten, die Bekanntmachung der Anmeldung nunmehr zu beschliessen.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Anlagen:
Nachtrag.
Erfinderé...

4504-1382-50M-4110
P/0267

Durchschlag

POOR COPY 2

08399

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

O.Z.12190.

Nachtrag.

26. Mai 1941. We/P.

I.67 154 IVc/12q.

Der 2.Absatz der Beschreibung ist durch den folgenden Absatz zu ersetzen :-

"Verwendet man bei der vorstehend geschilderten Arbeitsweise anstelle der Schwefelhalogenide in ebenfalls bekannter Weise die entsprechenden Selen- oder Tellurhalogenide, so erhält man analog die entsprechenden Selen- oder Tellurabkömmlinge der alkylierten Phenole. Auch diese sind als Oxydationsverhinderer brauchbar, sind in der Regel allerdings nicht ganz so wirksam wie die Schwefelverbindungen.- Zur Herstellung der Schwefelverbindungen hat man auch schon vorgeschlagen, die alkylierten Phenole mit Schwefel und alkalisch reagierenden Alkaliverbindungen, insbesondere Alkalicarbonaten, zu erhitzen. Hierbei werden die Alkalimetallsalze der schwefelhaltigen Phenolabkömmlinge gebildet, aus denen dann die freien Phenolabkömmlinge durch Behandlung mit Säure in Freiheit gesetzt werden können."

Am Anfang des 3.Absatzes der Beschreibung sind die Worte "Man kann" zu ersetzen durch "Wie an anderer Stelle gezeigt wurde, kann man".

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

4594-1382-50M-4110
P62867

Durchschlag

POOR COPY 2

I. G. FAR

O.Z. 12190

An das
Reichspate
B e r l i

I 67 154

Erfinderbe

Für

niedergel

Dr.He
Dr.He

Weitere-P

Das
de genan
trages bi
ges für d
vom 27.Ap
an den He
(zu II 22

POO
COP

08400

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

O.Z. 12190 Patentabteilung.

An das
Reichspatentamt,
B e r l i n .

Ludwigshafen a.Rh., den 26.Mai 1941 /R.

I 67 154 IVe/12 q.

Erfinderbenennung.

Für die in unserer Anmeldung I 67 154 IVe/12 q betreffend

"Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern"

niedergelegte Erfindung geben wir als Erfinder an :

Dr.Hermann Metzger, Leuna (Kr.Merseburg), Richard-Wagnerstr.53
Dr.Hermann Zorn, Leuna (Kr.Merseburg), Mittelstrasse 15.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung nicht beteiligt.

Das Recht auf das Patent ist auf Grund des Anstellungsvertrages de genannten Erfinder und des einen Bestandteil des Anstellungsvertrages bildenden, als Tarifordnung weiter geltenden Reichstarifvertrages für die akademisch gebildeten Angestellten der chemischen Industrie vom 27.April 1920 an uns gelangt. Wir beziehen uns auf unsere Eingabe an den Herrn Präsidenten des Reichspatentamts vom 19.April 1939 (zu II 221/39).

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

Reichsp

Aktenzeichen: I 67

Anmelder:

Vorstehende Anz
und Zahl

Reichsba
Postscheck
Bankkonto: 2073 bei der
und Gir

Ihr Zeichen:

Herrn Dr.
ist G
notwendig?
Unterschrift)
Zurück an Herrn Meyer!

G.D.E.
Einschreiben
Kzl.Pat.45
6.1941.5000

POOR COPY 2

1290 Ludwigshafen

C6401 9

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 19. Juli 1941
Gitschiner Straße 97-100
Fernsprecher: 17 49 21

Patentabt. Eingang
11. AUG. 1941

Aktenzeichen: J 67 154 IVc/12 q

Anmelder:

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto: Nr. 154
Postscheckkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 2073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank und Girozentrale, Berlin.

Eingang St.-Abt. 16. AUGUST 1941

An
I.G. Farbenindustrie
Akt.-Ges. Pat.-Abt.
in Ludwigshafen a.Rh.

Vertraulich.

Ihr Zeichen:

Herrn Dr. Goetze
z.Zt. Chemische Fabrik ...
notwendig? ja
(Unterschrift)
Zurück an Herrn Meyer

Beschluß

Die Patentanmeldung der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Frankfurt a.M. ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 q, Gruppe 18/01 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Herstellung von Umsetzungsprodukten von alkylierten Phenolen mit Halogeniden des Schwefels, Selens oder Tellurs."

Anmeldetag ist der 8. Juni 1940.

Gemäß § 2 Absatz 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Die Bekanntmachung wird gemäß § 6 der Verordnung über Maßnahmen auf dem Gebiete des Patent-, Muster- und Warenzeichenrechts vom 1. September 1939 (R.G.Bl. 1939, Teil II, Nr. 34) bis auf weiteres ausgesetzt. Wegen Zahlung der Bekanntmachungsgebühr vergl. Anlage (Pat.15[1]).

Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung:
Erfindernennung, eingegangen am 28. Mai 1941,
Schutzerstreckungserklärung für Böhmen und Mähren, eingegangen am 7. August 1940,
Nachtrag zur Beschreibung, eingegangen am 28. Mai 1941,
Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 8. Juni 1940.

Die Einleitung des Patentanspruchs ist mit der vorstehenden Bezeichnung in Übereinstimmung gebracht worden.

Prüfungsstelle für Klasse 12 q.

gez. Dr. Müller

Ausgefertigt:
Kaspar
Kanzleiangestellte

Sohn/

G.P.S.
Einschreiben
Kzl.Pat.45
6.1941.50000

POOR COPY 2

06402

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Vertraulich.

12190

z.Z: Merseburg

An das
Reichspatentamt,
Berlin.

Posteingang Sti Abt.
16 AUGUST 1941

Patentabt.We/R. 13.August 1941

I 67 154 IVc/12 q .
Beschluss vom 19.Juli 1941.

Zu dem Beschluss vom 19.Juli d.J. gestatten wir uns, darauf aufmerksam zu machen, dass die von der Prüfungsstelle vorgesehene Bezeichnung der Anmeldung sowie die entsprechende Änderung der Einleitung des Patentanspruchs u.E. zu Missverständnissen Anlass geben kann. Das in dieser Anmeldung niedergelegte Verfahren bezieht sich doch nicht auf die Herstellung von Umsetzungsprodukten von alkylierten Phenolen mit Halogeniden des Schwefels, Selens oder Tellurs, vielmehr wird diese Herstellung vorausgesetzt, und die Erfindung bezieht sich auf eine Verbesserung der Eigenschaften dieser Produkte, indem man die darin vorhandenen Hydroxylgruppen teils mit Metall, teils mit organischen Säuren umsetzt. Es empfiehlt sich daher u.E., entweder die ursprüngliche Fassung der Einleitung des Patentanspruchs wieder herzustellen, wobei dann die Bezeichnung der Anmeldung entsprechend gewählt werden kann, oder aber in beiden Fällen von einem Verfahren zur Verbesserung von Umsetzungsprodukten von alkylierten Phenolen mit Halogeniden des Schwefels, Selens oder Tellurs zu sprechen. Wir bitten, die zur Auslegung bestimmten Stücke entsprechend zu ändern.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

ppa. Schönberg ppa. Kleber

Durchschlag

POOR COPY 2

08403

Herrn Dr. Zorn

Betreff: O.Z. 12190 Vfg. 1½ mEe. 13.8.41

Zur Kenntnisnahme

Zur ~~baldgefälligen~~ umgehenden Stellungnahme

bis spätestens

Die Anlagen ~~sind für Ihre Akten bestimmt.~~ erbitten wir uns zurück bis spätestens 26.8.41

Patentbüro.

Leuna Werke, 19. Aug. 1941.

POOR COPY 2

Ihr Zeichen

An Referent Herrn Dr.

Eingang u. Prüfung

Unterschr. d. Vorl.:

Geheim

G.D.S.

Einschreiben

POOR COPY

~~I 12190 Ia~~
Ai

Reichspatentamt

Berlin C 25 01, den 18. August 1941

Fernsprecher: 3 67 754 XVc/12 q

Bearbeiter:

I.G. Farbenindustrie A.G.

Ludwigshafen a. Rh.

X

Ihr Zeichen: O.Z. I 12 190

An Referent Herrn Dr. Wurzel
z. gefälligen Prüfung.
Unterschr. d. Vors.: i.V. 22/9

Auf die Eingabe vom 13. August 1941.

Der Bekanntmachungsbeschluß ist berichtigt worden, daß dem Vorschlage entsprechend in der Bezeichnung und in Übereinstimmung damit in der Einleitung des Patentanspruchs die Fassung dahin berichtigt wurde, daß es nunmehr heißt: "Verfahren zur Verbesserung von Umsetzungsprodukten von alkylierten . . . . . ".

Prüfungsstelle für Klasse 12 q

Geheim

Dr. Müller Sk

G.D.S.

Einschreiben

Ai I. Pat. 45
6.1941.50000

POOR COPY 2

08405

Dr. Zorn
von Abgang verständigt
(Mitteilung auf Kopie) 7/5.40

Ludwigshafen, Patent-Abteilung.

Zo./Schu. 4. Mai 1940. S.

Neuanmeldung: "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern."

Anbei übersenden wir Ihnen den Entwurf obiger Neuanmeldung mit der Bitte um weitere Bearbeitung. Diese Neuanmeldung ist eine Weiterentwicklung der seinerzeit nicht weiterverfolgten Neuanmeldung 211 (siehe Ihr Schreiben vom 5. April 1939).

Wir bitten zu prüfen, ob nicht zu der vorliegenden Anmeldung, die nur die Herstellung von Inhibitoren beschreibt, auch noch eine Anwendungsanmeldung eingereicht werden sollte.

Es handelt sich um eine Diensterfindung unserer Herren:
Dr. Hermann Metzger, Leuna (Krs.Merseburg), Richard-Wagner-Str.50
und
Dr. Hermann Zorn, Leuna (Krs.Merseburg), Mittelstraße 15.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ppa. ppa.

POOR COPY 2

08406

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern.

An anderer Stelle ist gezeigt, dass man die Oxydationsbeständigkeit von Schmieröl in sehr wirksamer Weise verbessern kann, wenn man ihnen Umsetzungsprodukte von alkylierten Phenolen mit Schwefelhalogeniden zusetzt. Diese Umsetzungsprodukte können aus ein oder mehrkernigen Phenolen mit beliebiger Alkylgruppe im Kern hergestellt werden. Vorzugsweise verwendet man Phenole, deren Alkylgruppe 4 - 8 Kohlenstoffatome enthalten, z.B. Butyl-, Isobutyl-, Amyl- oder Diisobutylgruppen sind. Die Umsetzung dieser alkylierten Phenole kann mit beliebigen Schwefelhalogeniden vorgenommen werden. Je nach ihrer Art und je nach den Reaktionsbedingungen erhält man Alkyl-, phenol-, mono- oder polysulfide in denen zwei oder mehr Alkylphenolreste durch Schwefelatome miteinander verbunden sind.

Verwendet man anstelle der Schwefelhalogeniden die entsprechenden Selen-Tellurhalogeniden, so erhält man in analoger Weise die entsprechenden Selen- oder Tellurabkömmlinge der alkylierten Phenole. Auch diese sind als Oxydationsverhinderer gut brauchbar.

Man kann die so gewonnenen Schwefel, Selen oder Tellur enthaltenden Phenolabkömmlinge in Salze überführen, indem man sie in alkoholischen Lösungen oder mit alkoholischen Suspensionen von Oxyden oder Hydroxyden der Alkalimetalle oder mit Alkalimetallalkoholaten behandelt. Dabei ist man nicht auf die Verwendung von Äthylalkohol angewiesen, kann vielmehr auch mit anderen Alkoholen, beispielsweise Methyl- oder Isopropylalkohol, arbeiten. Bei dieser Behandlung erhält man Alkalisalze der genannten Phenolabkömmlinge, die dadurch entstehen, dass in den Hydroxylgruppen die Wasserstoffatome durch das betreffende Alkalimetall ersetzt werden. Will man Salze anderer Metalle gewinnen, so kann man die Alkalisalze in alkoholischen Lösungen mit den Halogeniden der betreffenden Metalle umsetzen. Für diesen Zweck geeignete ~~andere~~ Metalle sind beispielsweise die Erdalkalimetalle, ferner Magnesium, Aluminium, Kobalt, Chrom, Mangan, Nickel, Blei, Zinn, Zink, Kupfer und Cadmium. Besonders wertvolle Produkte erhält man unter Verwendung der Metalle der 2. - 4. Gruppe, insbesondere der Erdalkalimetalle und vor allem des Aluminiums und Zinns. Alle diese Metallsalze haben nun den Nachteil, dass sie in Mineralölen sehr schwer löslich sind und beim Gebrauch sich leicht wieder ausscheiden. Es wurde nun gefunden, dass man sehr gut öllösliche Metallsalze der genannten Phenolabkömmlinge erhält, wenn man bei ihnen nur in einem Teil der Hydroxylgruppen den Wasserstoff durch Metall ersetzt und den anderen Teil der Hydroxylgruppen mit einer aliphatischen Carbonsäure verestert. Um zu solchen Stoffen zu gelangen, werden die genannten Phenolabkömmlinge zunächst durch Behandlung mit Alkalialkoholat oder -oxyd oder -hydroxyd in ihre Alkalisalze übergeführt.

POOR COPY 2

08407

Hierbei arbeitet man zweckmässig in Gegenwart von indifferenten Lösungsmitteln, in denen die entstehenden Alkalisalze gut löslich sind. Derartige Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol usw. Zu dieser Lösung der Alkalisalze, die von Alkohol befreit sein muß, gibt man dann das Säurechlorid einer aliphatischen Carbonsäure in einer Menge, die nur zur teilweisen Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen ausreicht. Nachdem die Umsetzung mit dem zugegebenen Säurechlorid beendet ist, wird jetzt eine alkoholische Lösung des anzuwendenden Metallsalzes zugegeben. Die Menge des angewandten Metallsalzes wird so bemessen, dass sie zur Umsetzung der nach der Esterbildung noch übrig gebliebenen Alkaliphenolate ausreicht. Das bei diesen beiden Operationen gebildete Alkalichlorid wird durch Auswaschen mit Wasser entfernt.

Als aliphatische Carbonsäuren eignen sich natürliche Fettsäuren, wie z.B. Palmitinsäure oder Stearinsäure. Ferner eignen sich die Fettsäuren, welche auch bei der Oxydation von Paraffin entstehen. Auch sind diejenigen Säuren brauchbar, die man durch Oxydation der höheren Alkohole des Isobutylöles erhält, ferner die Säuren, die durch Oxydation der Einwirkungsprodukte von Kohlenoxyd auf Olefine entstehen, und endlich auch diejenigen Fettsäuren, die durch Hydrierung und Oxydation von Polyenaldehyden aus Acetaldehyd hergestellt werden können.

Man kann die Herstellung der genannten metallhaltigen Phenolsulfid - Ester auch in der Weise vollziehen, dass in der ersten Stufe die Alkalimenge so bemessen wird, dass bei der Zugabe des Säurechlorids der alkalifreie Ester entsteht. Das nun noch vorhandene freie Hydroxyl wird jetzt in der Weise durch Metall substituiert, dass der Ester in Gegenwart eines frisch gefällten Hydroxydes der oben genannten Metalle erhitzt wird. Das dabei entstehende Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Xylol, entfernt. Die so gewonnenen Produkte zeichnen sich durch besondere hohe Wirksamkeit als Oxydationsverhinderer aus. Sie brauchen daher den zu schützenden Schmierölen nur in sehr geringen Mengen von z.B. 0,001 % bis 0,2 % zugesetzt werden. In der Regel kommen Mengen von 0,001- 0,1 % in Frage

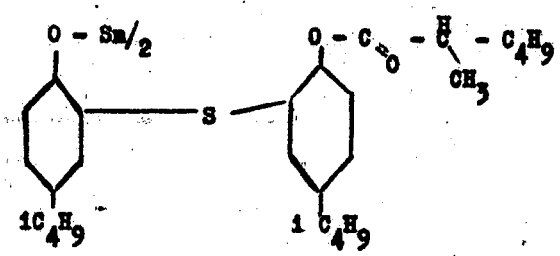
Beispiel 1.

Zu einer Lösung von 46 Tl. Natrium in 600 Tl. Methanol wird unter Rühren eine Lösung von 330 Tl. Diisobutylphenolsulfid in 800 Tl. Toluol gegeben. Nach beendeter Umsetzung wird das Methanol unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. Die so erhaltene Toluollösung des Di - Natrium - Di - isobuthylphenolsulfids wird unter Rühren mit 145 Tl. Isoheptylsäurechlorid versetzt. Anschließend wird eine Lösung von 113 Tl. kristallisiertem Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2 H_2O$) in 500 Tl. Methanol ebenfalls unter Rühren zugegeben.

POOR COPY 2

08408

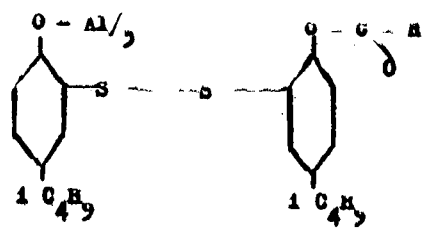
Nach beendeter Umsetzung wird das ausgeschiedene Natriumchlorid mit Wasser ausgewaschen. Geringen Mengen ausgeschiedenem Zinnhydroxyd werden durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Die klare Toluollösung wird durch Destillation unter vermindertem Druck von Toluol befreit. Man erhält 490 Tl eines braunen Öles, dessen Zusammensetzung durch die folgende Formel gekennzeichnet ist:



Das Produkt ist mit natürlichen und synthetischen KW - Ölen in jedem Verhältnis mischbar.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 362 Tl Diisobutylphenoldisulfid in 900 Tl. Xylol werden 400 Tl einer Natriummethylat - Lösung, die 23 Tl. Natrium enthält unter Rühren gegeben. Nach beendeter Umsetzung wird das Methanol unter vermindertem Druck vollständig abdestilliert. In der so erhaltenen Lösung des Mono - natrium - diisobutylphenoldisulfids werden 135 Tl. der Chloride der Paraffinoxydationsvorlauffettsäuren C_5 - C_7 allmählich zugegeben. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wird durch Auswaschen mit Wasser entfernt. Die so gereinigte Lösung des Esters wird jetzt mit 40 Tl frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd versetzt und bis zum Sieden des Xylols erhitzt. Hierbei freiwerdendes Wasser wird mit dem Xylol abdestilliert. Die Umsetzung ist beendet, wenn kein Wasser mit dem Xylol mehr übergeht. Das nicht-umgesetzte Aluminiumhydroxyd wird abfiltriert bezw. abzentrifugiert. Dann wird die klare Lösung durch eine Vakumdestillation vom Xylol befreit. Man erhält ein Öl von folgender Zusammensetzung:



POOR COPY 2

08409

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern aus Umsetzungsprodukten von alkylierten Phenolen mit Halogeniden des Schwefels, Selens oder Tellurs, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der vorhandenen Hydroxylgruppen mit aliphatischen Carbonsäuren verestert und der Wasserstoff der restlichen Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt wird.

I.G. FARBENIN

Patent

Zo./Soh

Ihre N
von Ox

W
gen vo
dass f
U
Verest
Zunäch
Frage
wäre a
Kohler
Seite
die zu
hören.
drigst
säure,
diese
Ansahl
stens

dung
teile
dung
hinde

25-9730-10084-5120

POOR COPY 2

POO
COP

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Patentbüro Leuna.

Zo./Schu. 4.5.40. We/P. 23.5.40.

Ihre Neuanmeldung "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern." Wer. 544

Wir nehmen Bezug auf Ihr Schreiben vom 4.ds.Mts. und schlagen vor, die Neuanmeldung laut Anlage abzufassen. Wir bemerken dazu folgendes :

Unseres Erachtens sind noch nähere Angaben über die für die Veresterung zu verwendenden aliphatischen Carbonsäuren notwendig. Zunächst einmal ist nicht klar, ob nur gesättigte Fettsäuren in Frage kommen, oder ob auch ungesättigte brauchbar sind. Weiterhin wäre zu klären, ob die Fettsäuren eine gewisse Mindestanzahl von Kohlenstoffatomen enthalten müssen. Es fällt uns auf, dass auf Seite 2 Ihres Entwurfs eigentlich nur solche Säuren genannt sind, die zu den mittleren und höheren Gliedern der Fettsäurereihe gehören. Wir halten es für möglich, dass bei Anwendung der niedrigsten aliphatischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, die Öllöslichkeit der Produkte ungenügend ist, und dass Sie diese daher ausschliessen wollen. In diesem Falle sollte aber die Anzahl der Kohlenstoffatomen, die die brauchbaren Säuren mindestens enthalten müssen, angegeben werden.

Zu der Frage, ob ausser der vorliegenden Herstellungsanmeldung auch noch eine Anwendungsanmeldung eingereicht werden sollte, teilen wir Ihnen mit, dass in der vorliegenden Herstellungsanmeldung als einzige technische Anwendung der neuen Produkte die Verhinderung der Oxydation angegeben. Unter diesen Umständen ist es

35-9236-10M-5139

Durchschlag

POOR COPY 2

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

Patentbüro Leverkusen.

We/P. 23.5.40. 2

nicht möglich, auch noch ein Patent für die Anwendung dieser Stoffe als Oxydationsverhinderer zu erhalten. Wenn Sie hierauf besonderen Wert legen, müsste in der vorliegenden Herstellungsanmeldung eine andere Verwendungsmöglichkeit der neuen Produkte angegeben werden, alle Bezugnahmen auf die oxydationsverhindernde Wirkung dagegen weggelassen werden. Im übrigen scheint uns, dass im vorliegenden Falle die Herstellungsanmeldung uns genügend Schutz bietet, da doch wohl nicht damit zu rechnen ist, dass Produkte der hier in Rede stehenden Art bereits irgendwo beschrieben sind und daher die Gültigkeit des Herstellungspatents wohl ausser Zweifel steht.

Wir empfehlen noch, wenn möglich, ein Beispiel auf die Anmeldung einzufügen, nach dem ein anderes Alkylphenolmono- oder -polysulfid als gerade die Di-isobutylverbindung behandelt wird.

Wir bitten um baldgefällige Stellungnahme und Rückgabe des anliegenden Entwurfs.

PATENTABTEILUNG LU.

Anlage.

35-9236-100M-3129

Durchschlag

POOR COPY

08412

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Patentabteilung

[redacted]

[redacted]

gez: Holdermann

[redacted]

Durchschlag

POOR COPY 2

an über Pat

Ihre Ze

Betreff:

Neuanme
Herstel

Unter B
den Ent
Wir sin

1 Anlag

POO
COR

08413

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Organische Abteilung

Erledigt
am: -5. JUNI 1940
Patentbüro

an über Patentbüro an Patentabteilung Lu.

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Zeichen	LEUNA WERKE, den
		Dr.Zn./Kl.	4. Juni 1940

Betreff:

Neuanmeldung Nr. 224 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern".

Unter Bezugnahme auf Jhr Schreiben vom 1.6.40 senden wir Jhnen in der Anlage den Entwurf der umgearbeiteten Neuanmeldung zurück.

Wir sind mit der vorliegenden Neufassung einverstanden.

1 Anlage.

2221- 4.40-340 DinA5

POOR COPY 2

08414

Ludwigshafen, Patent-Abteilung, z.Hd. des Herrn Dr. Hubbuch.

We/P. 23. Mai 1940. Zn./Schu. 5. Juni 1940. W.

Neuanmeldung Nr. 224 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern."

Unter Bezugnahme auf die Besprechung Ihres Herrn Dr. Wetzel mit unserem Herrn Dr. Zorn übersenden wir Ihnen anbei den umgearbeiteten Entwurf obiger Neuanmeldung, mit dessen Fassung wir einverstanden sind.

Der erste Entwurf ist ebenfalls beigefügt.

Wir bitten, diese Anmeldung der Vermittlungsstelle W, Berlin, zur Klärung der Frage der Geheimhaltung vorzulegen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
gez. Koppe

'nlagen.

EINSCHREIBEN!

POOR COPY 2

08415

Ludwigshafen, Patent-Abteilung, z.Hd. Herrn Dr. Hubbuch.

Zn./Schu. 24. Juli 1940. M.

O.Z. 12 190 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern. Erfinderbogen.

Den uns mit Ihrem obigen Memo übersandten Erfinderfragebogen zu der vorliegenden Anmeldung geben wir Ihnen nach erfolgter Ausfertigung zu Ihrer gefälligen Bedienung anbei zurück.

Die uns übersandte O.Z.-Nr. haben wir -als einziges Exemplar- hier unter Verschluß genommen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
gez. Grimm gez. Koppe

Anlage.

POOR COPY 2

08416

Ludwigshafen, Patent-Abteilung, z.Hd. Herrn Dr. Hubbuch.

Zn./Schu. 24. Juli 1940. M.

O.Z. 12 190 - "Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern. Erfinderbogen.

Den uns mit Ihrem obigen Memo übersandten Erfinderfragebogen zu der vorliegenden Anmeldung geben wir Ihnen nach erfolgter Ausfertigung zu Ihrer gefälligen Bedienung anbei zurück.

Die uns übersandte O.Z.-Nr. haben wir -als einziges Exemplar- hier unter Verschluß genommen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ppa. Grimm gez. Koppe

Anlage.

POOR COPY 2

Abschrift.

08417

We/P.

Erfinderfragebogen.

O.Z. 12 190

Titel der Erfindung:

"Verfahren zur Herstellung von Oxydationsverhinderern."

1.) Tag der Erfindung: Anfang 1940.

2.) Hier ist die Aufgabe und ihre Lösung zu bezeichnen, das Zustandekommen der Erfindung ausführlich zu schildern unter Angabe der von Dienstvorgesetzten erteilten Weisungen und Richtlinien, der Vorarbeiten des Betriebs und -bei mehreren Erfindern- der Art und des Umfange ihrer Mitarbeit.

Die vorliegende Anmeldung ist eine Weiterführung der in unserer O.Z. 11 259 begonnenen Arbeiten. An der Erfindung sind die Herren Dr. Metzger und Dr. Zorn zu gleichen Teilen beteiligt.

b.w.

3.) Wer sind demnach die

(Die Angabe [illegible]
Personen Ihres Wisse
nicht beteiligt sind.

Dr. Hermann Metzger,

Dr. Hermann Zorn, Le

4.) Soll einer der Erfin
dung und der Erteilun
werden? (Es müsste dan
len, das seine Nennun

nein

5.) Angabe etwaiger Mita
risch tätig zu sein,
ligt waren, also nur
tentschrift genannt
Art ihrer Mitarbeit.

Herr Dipl.Ing. Penzig
übernahm die motoris
versetzten Öle.

Unterschrift des Abt
vorstandes oder des
toriumsleiters:

gez. Giesen

W.G

POOR COPY 2

POOR COPY 2

5/11/45

08419

6- Preparation of Toluene by catalytic decomposition of higher boiling aromatic Hydrocarbons -

Lewis Herbe - October 1944 -

Describes a process for production of Toluene - from high boiling aromatic oil of natural or synthetic origin - The latter would be the material remaining as still residues from alkylation or other forming processes -

yield - 50-60% of Theoretical

T°C - 400-450

P - given below -

Catalyst - Al_2O_3 + 1% MoO_3 at 200 atmospheres

Al_2O_3 + 5% MoO_3 at 100 atmospheres -

Efficiency - only slightly higher than yields because of by-products - CH_4, C_6H_{14} etc.

Operation - continuous - practically no fouling of cat. bed -

POOR COPY

08420

HAUPTLABORATORIUM –
Versuchsgruppe Me 219
Ber.Nr.474/44

Leuna Werke, Oktober 1944

Geheim!

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

Dr.Welz, Dr.Barkow

Herstellung von Toluol durch katalytischen Abbau höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe

Le

A) Aufgabe

B) Chemism
tischen

C) Herstell
1.) Ka
2.) Ka

D) Abbau vo
den HP-K

E) Reinigun
rens ge

F) Zusammen

POO
COP

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Aufgabestellung	3
B) Chemismus des Verfahrens und Versuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen	4
C) Herstellung von Toluol aus Vitolrückstand	6
1.) Kontakte auf Aluminiumoxydbasis	7
2.) Kontakte auf Aluminiumsilikatbasis	10
D) Abbau von xylolfreiem Vitolrückstand, über 165° siedenden HF-Rückstand und Lösungsbenzol	12
E) Reinigung des nach dem Still'schen Innenabsaugverfahrens gewonnenen Toluols mit Hilfe des HF-Verfahrens	14
F) Zusammenfassung	16

POOR COPY

POO COP

(SHC)

08422

A) Aufgabestellung

Im Rahmen der Bestrebungen zur Sicherstellung der Toluolversorgung Deutschlands wurde uns die Aufgabe gestellt, ein Verfahren auszuarbeiten, um aus über dem Toluol siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Abspaltung von Alkylgruppen Toluol herzustellen. Nach den uns bisher bekannten Vorschlägen aus Berichten, Patenten oder Veröffentlichungen wurde diese Abspaltung von Alkylgruppen bei mehrfach alkylierten Benzolkohlenwasserstoffen drucklos mit oder ohne Katalysator meistens bei sehr hohen Temperaturen (ca. 600°) vorgenommen. Wenn Katalysatoren dabei zur Anwendung kommen, so besteht neben der hohen Temperatur der Hauptnachteil einer solchen Arbeitsweise in einer hohen Koksbildung auf dem Katalysator, sodaß ein solches Verfahren nur diskontinuierlich und mit sehr kurzen Reaktionsperioden durchgeführt werden könnte. Außerdem dürfte durch die hohe Temperatur auch die Produktverteilung ungünstig beeinflußt werden. Durch Anwendung eines besonders spezifisch wirkenden Katalysators, nämlich Aluminiumchlorid, konnte zwar auch bei tieferen Temperaturen (150 - 250°) gearbeitet werden. Die Anwendung eines solchen Kontaktes scheiterte jedoch an dem außerordentlich hohen Katalysatorverbrauch und dem hohen Ausbeuteverlust durch Nebenreaktionen (Bildung von hochsiedenden Aromaten).

Vor einiger Zeit wurde von uns bereits ein Verfahren zur Herstellung von Hochleistungsbenzinen mit über 70 % Aromaten aus im Mittelölbereich siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie z. B. als Destillationsrückstand beim HF-Prozeß anfallen, entwickelt (siehe Bericht B 425/43). Dieses sogenannte "Arobinverfahren" arbeitet kontinuierlich und wird in Gegenwart von Wasserstoff bei einem Druck von 200 atü und 400 - 420° über einen synthetischen Aluminiumsilikat-Katalysator mit einem geringen Molybdänsäuregehalt durchgeführt. Die Bildung von Nebenprodukten ist dabei denkbar gering, da Methan fast überhaupt nicht und vom Äthan, Propan und Butan nur 12 - 14 % (bezogen auf Umsatz) gebildet werden. Wenn dieses Verfahren zunächst auch nicht darauf zugeschnitten war, einen bestimmten aromatischen Kohlenwasserstoff in reiner Form zu gewinnen, so sollte doch überprüft werden, ob es für diesen Zweck geeignet ist oder wenigstens inwieweit die bei der Ausarbeitung mit verschiedenen Kontakten und unter verschiedenen Arbeitsbedingungen gesammelten Erfahrungen zur Herstellung von Toluol ausgenutzt werden können. Das Ziel war also, auch für die Toluolgewinnung zu einer kontinuierlichen, ähnlichen günstigen Arbeitsweise wie beim Arobinverfahren zu kommen, bei der das Toluol aus dem Anfall möglichst durch einfache Destillation in der gewünschten reinen Form abgetrennt werden kann. Außerdem sollte versucht werden, auch die HF- bzw. DHD-Fahrweise zur Lösung der Aufgabe heranzuziehen. Als Ausgangsmaterial sollten vor allen Dingen der bei der Vitolherstellung in Waldenburg anfallende, über dem Toluol siedende Destillationsrückstand, ein über dem Benzinbereich (über 165°) siedender Destillationsrückstand aus dem HF-Prozeß in Moosbierbaum, ein als Lösungsbenzol bezeichnetes Gemisch höher alkylierter Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Kokereiteer und einige reine Kohlenwasserstoffe dienen.

POOR COPY 3

Außerdem so
einer nach
luolfraktio
gen nicht
mit in den
keit zur St

B) Chemismus
Kohlenwasse

Es war zu
mehrfach al
einer lange
urierend wi
stücke gebi
Benzolkohl
und dem Ka
Deshalb war
neben einer
erforderlic
die Ungesät
werden. Au
sitzender
der Reaktio
der ersten
So mußte s
ler abgesp
entstehende
prechen der

Durch einge
sehen Kohle
Tetralin (
die eben be
wurde ein
Arobinkont
Die Versuch
halten. Le
dem Arobina
für den Alu
80 mV gew
xylol und
stets be
aber als
Produkt de
geringer,
stoff sied
lenwasserst
sehen Kohle
Benzolringe
dem. Man m
ringere zu
wasserstoff
Aufspaltung
niederen Ko
Kohlenwasse

Als Haupta
einer Meth
Toluol und
Die Abspalt

08423

Außerdem sollte versucht werden, mit Hilfe des HF-Verfahrens aus einer nach dem Stillhen Impendsaugverfahren hergestellten Toluolfraktion reines Toluol zu gewinnen. Obwohl diese Untersuchungen nicht zu der vorher beschriebenen Aufgabe gehören, sollen sie mit in den Bericht einbezogen werden, da sie eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Toluolgewinnung darstellen.

B) Chemismus des Verfahrens und Versuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Es war zu erwarten, daß bei der Abspaltung von Alkylgruppen aus mehrfach alkylierten Benzolkohlenwasserstoffen oder solchen mit einer langen Seitenkette in Abwesenheit von Wasserstoff und hydrierend wirkender Katalysatoren zunächst ungesättigte Spaltstücke gebildet werden, die teilweise durch Polymerisation in hochmolekulare wasserstoffarme Kohlenwasserstoffe umgewandelt und den Katalysator mit einer Kokesschicht überziehen würden. Deshalb war für die fortlaufende Durchführung dieser Reaktion neben einer starken Spaltwirkung auch eine hydrierende Wirkung erforderlich, die allerdings so abgestimmt sein muß, daß nur die Ungesättigten, auf keinen Fall aber die Aromaten aufhydriert werden. Außerdem ist bei Vorhandensein mehrerer am Benzolring sitzender Alkylgruppen Bedingung, daß ein Unterschied bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit besteht, die für die Abspaltung der ersten gegenüber der zweiten Alkylgruppe usw. erreicht wird. So mußte z. B. beim Xylol die erste CH_3-Gruppe wesentlich schneller abgespalten werden als die nächste CH_3-Gruppe aus dem primär entstandenen Toluol, da sonst das Benzol ebenfalls ein Hauptprodukt der Reaktion sein würde.

Durch einzelne orientierende Versuche mit einigen reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen, nämlich Toluol, Xylol, Pseudocumol, Tetralin (siehe Tabelle 1) sollte festgestellt werden, wie weit die eben behandelten Voraussetzungen erfüllt werden. Als Kontakt wurde ein mit 1 % Molybdänsäure versehenes Aluminiumoxyd und ein Arobinkontakt (Aluminiumsilikat - 1 % Molybdänsäure) verwendet. Die Versuchsbedingungen wurden bis auf die Temperatur gleich gehalten. Letztere wurde jeweils dem Kontakt angepaßt, d. h. für den Arobinkontakt eine tiefere Temperatur von 250° - 280° C und für den Aluminiumoxydkontakt eine höhere Temperatur von 350° - 400° C gewählt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß beim Toluol, Xylol und Pseudocumol die Aufhydrierung des Benzolringes gering ist, und zwar beim Arobinkontakt bei tiefer Temperatur wesentlich geringer als beim Aluminiumoxydkontakt höherer. Bei dem letzteren bedeutet das, die auf den Benzolring ausgeübte Hydrierwirkung um so geringer, je niedriger der betreffende aromatische Kohlenwasserstoff siedete. Überraschenderweise war dagegen bei solchen Kohlenwasserstoffen, die durch Entalkylierung höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe gebildet wurden, die Aufhydrierung des Benzolringes um so stärker, je mehr Alkylgruppen abgespalten wurden. Man müßte also annehmen, daß eine Aufhydrierung des Benzolringes zu einem wesentlichen Prozentsatz nur bei solchen Kohlenwasserstoffen erfolgt, die durch Entalkylierung gebildet werden. Aufhydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe im gleichen oder höheren Molekülbereich wie die als Ausgangsmaterial verwendeten Kohlenwasserstoffe wurden nicht beobachtet.

Als Hauptspaltprodukte traten solche auf, die durch Abspaltung einer Methylgruppe gebildet wurden. So war z. B. beim Xylol das Toluol und beim Pseudocumol das Xylol das Hauptreaktionsprodukt. Die Abspaltung der CH_3-Gruppe ging um so leichter vor sich, je

POOR COPY 3

mehr Alkylgruppen am Benzolring vorhanden waren, da der Aufspaltungsgrad, der beim Pseudocumol erreicht wurde, wesentlich größer war als der beim Toluol erreichte.

Bei den Silikatkatalysatoren war neben der Spaltung vor allen Dingen eine starke Disproportionierung der Kohlenwasserstoffe festzustellen, auf die später näher eingegangen werden soll.

Anders als die bisher besprochenen 3 Kohlenwasserstoffe verhielt sich das Tetralin. Hier war z. B. beim Arobinkontakt die auf den Benzolring ausgeübte Hydrierung schon ziemlich beträchtlich und vor allen Dingen höher als bei den Kontakten auf Aluminiumoxydbasis. Außerdem stellte bei diesem Ausgangsprodukt das Benzol das Hauptreaktionsprodukt der durch Spaltung entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe dar, während die Ausbeute an Trimethylbenzol bzw. Äthyltoluol wesentlich geringer war.

Um ein besseres Bild über den unterschiedlichen Reaktionsmechanismus bei Aluminiumoxyd- und Aluminiumsilikatkatalysatoren zu bekommen, wurden mit dem letzteren Kontakt noch einige Versuche mit Xylol als Ausgangsprodukt auf eine möglichst hohe Toluolausbeute durchgeführt (siehe Tabelle 2). Mit diesem Ausgangsprodukt konnte eine Toluolausbeute von 51 - 53 Gew. % Gesamttoluol erreicht werden, bei 45 % (bezogen auf Umsatz) durch Destillation gewinnbarem Toluol mit hohem Reinheitsgrad. Aus den Versuchsergebnissen ließen sich zwei charakteristische Unterschiede zwischen dem Aluminiumoxyd- und Silikatkontakt erkennen.

1.) Unterschiedliche Gaszusammensetzung. Über Aluminiumoxydkatalysatoren wurde hauptsächlich durch Abspaltung der CH_3-Gruppe Methan gebildet. Damit verlief die Reaktion in der zunächst angestrebten Richtung. Bei den Silikatkatalysatoren schien dagegen, soweit sich dies aus den Kleinofenversuchen erkennen ließ, mehr Propan und Butan gebildet zu werden. (Näheres über die Gasverteilung beim Witolrückstand Seite 8 und 9.)

2.) Die Bildung einer größeren Menge von über dem Xylol siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen war nur beim Silikatkontakt festzustellen. Sie betrug ungefähr 30 - 40 % (siehe Tabelle 3 über die Rückführungsanalysen). Es handelte sich hierbei hauptsächlich um aromatische Kohlenwasserstoffe, die ein C-Atom mehr als das Xylol enthalten. Das läßt für die Silikatkatalysatoren folgenden Reaktionsmechanismus als den wahrscheinlichsten erscheinen. Die Hauptmenge an Toluol wird durch Disproportionierung von Xylol in Toluol und Trimethylbenzole gebildet. Letztere sind, wie sich aus der Tabelle 1 bei Pseudocumol ergibt, schon wesentlich leichter spaltbar als das Xylol. Sie werden deshalb teilweise gespalten, teilweise aber dagegen durch Disproportionierung in Xylol und Tetramethylbenzol übergeführt werden. Unter der Voraussetzung, daß die alkylierten Benzole umso leichter spaltbar sind, je höher sie sieden, wird die Spaltung im wesentlichen bei den höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwarten sein.

Da der Silikatkontakt über eine starke isomerisierende Wirkung verfügt, muß außerdem angenommen werden, daß bei jedem mehrfach alkyliertem Benzol auch alle isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe nebeneinander gebildet werden, soweit dies thermodynamisch möglich ist, wobei wiederum die mit längerer

POOR COPY

08425

Seitenkette am leichtesten spaltbar sein dürften. Dies würde auch eine Erklärung für die über dem Katalysator so außerordentlich geringe Methanbildung bedeuten, denn die Abspaltung einer CH_3-Gruppe trat sowohl beim Xylol wie bei den höhersiedenden Alkylbenzolen nur in sehr geringem Maße auf.

Zur Veranschaulichung der bei den einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwartenden Ausbeuten wurde die für die Entmethylierungsreaktion theoretisch mögliche Toluolausbeute in Abhängigkeit vom Molekulargewicht dargestellt (siehe Kurvenblatt). Es ergab sich mit steigendem Molekulargewicht eine starke Verminderung der Ausbeute, die pro CH_3-Gruppe 5 - 10 % beträgt. Berücksichtigte man außerdem, daß die theoretischen Ausbeuten praktisch nie erreicht werden können, sondern pro CH_3-Gruppe ein gewisser Ausbeuteverlust einzusetzen ist, der in dem Kurvenblatt, z. B. mit 15 % pro CH_3-Gruppe eingesetzt wurde, so ergibt sich ein noch ungünstigeres Bild (siehe Kurve 2). So steigt z. B. der Ausbeuteverlust bei der Verwendung von Tetramethylbenzol statt Xylol um über 30 %. Danach wären Benzolkohlenwasserstoffe mit mehr als 3 Alkylgruppen für die Herstellung von Toluol als nicht mehr besonders geeignet anzusprechen.

C) Herstellung von Toluol aus Witolrückstand

Als Ausgangsprodukt für eine spätere technische Durchführung des Verfahrens stand zunächst in großen Mengen der Witolrückstand zur Verfügung. Mit ihm wurden deshalb auch die Kontaktstudien durchgeführt. Der Witolrückstand ist ein bei der Toluolherstellung aus Benzol und Methanol in Waldenburg anfallender, über dem Toluol siedender Destillationsrückstand. Er besteht aus einem Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Siedebereich von 130 - 300° und ist durch folgende analytische Daten gekennzeichnet:

d_{20} = 0,889, A.P. +20, Olefine + Aromaten 100 Vol. %, Bromzahl 2,3

Engler-Analyse	132	140	150	166	170	180	190	200	220	240
		4,0	33,5	54,5	65,0	71,0	75,5	78,0	83,0	88,0

260	280	297
92,0	96,0	99,0

Elementaranalyse: 90,39 % C, 9,59 % H, 0,1 % S, 0,16 % N

oberer Heizwert 10 341 Kcal
unterer " 9 823 " Molgew. 118

Seine Zusammensetzung wurde durch Feinfraktionierung in der Jantzen-Kolonne und aus den Refraktionen der hierbei erhaltenen Fraktion bestimmt (siehe Tabelle 4). Danach besteht der Witolrückstand in seiner Hauptmenge aus Xylol (46,6 %). Der Prozentgehalt der anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt mit steigendem Siedepunkt ab, z. B. Trimethylbenzol ca. 16 %, Durol 5 % und über 200° siedende Kohlenwasserstoffe ca. 20 %. Außerdem ist auch noch etwas Toluol (ca. 7 %) in ihm enthalten. Der Prozentsatz an Aromaten mit längerer Seitenkette, Äthylbenzol, Propylbenzol, ist sehr gering (unter 5 %).

Schon die ersten Testversuche zeigten, daß die Verhältnisse bei der Herstellung von Toluol wesentlich schwieriger lagen als beim Arobinverfahren und daß deshalb wieder ein eingehendes Studium der in Frage kommenden Kontakte bei verschiedenen Arbeitsbedin-

POOR COPY 3

gungen erforderlich war. Hierfür wurden nur Kontakte auf Basis Aluminiumoxyd oder Aluminiumsilikat verwendet, da diese beiden Komponenten auf Grund der im HF-, KK- und Arobinverfahren gesammelten Erfahrungen zur Abspaltung der Alkylgruppe besonders geeignet sein mußten. Die zusätzliche Hydrierkomponente auf dem Katalysator wurde so ausgewählt, daß bei einer Koksabscheidung auf dem Katalysator eine Regeneration möglich erschien. Aus früheren Versuchen bei diskontinuierlichen katalytischen Verfahren ergab sich in dieser Hinsicht ein besonders günstiges Verhalten bei Molybdänsäure und Chromoxyd. Eine Abstimmung der Hydrierwirkung auf das gewünschte Maß konnte durch Veränderung der Menge an Hydrierkomponenten auf dem Katalysator erreicht werden.

Die Ausprüfungsversuche wurden zunächst mit Wasserstoff im geraden Durchgang in Kleinversuchsöfen entweder mit 50 bis 100 ccm oder 1,2 Liter Kontaktinhalt durchgeführt. Bei diesen Versuchen war eine Erfassung der gesamten Propan- und Butanmengen in der Tiefkühlung natürlich nicht möglich. Alle Versuche wurden mit Rückführung des in dem Prozeß anfallenden, über dem Toluol siedenden Rückstandes (B-Produktes) gefahren.

Durch Veränderung von Druck, Temperatur und Durchsatz wurde versucht, die jeweiligen günstigen Bedingungen für die Kontakte zu ermitteln. Ein Überblick darüber gibt für die Aluminiumoxydkontakte die Tabelle 5 und für die Aluminiumsilikatkontakte die Tabelle 6.

1.) <u>Kontakt auf Aluminiumoxydbasis</u>

Der HF-Standard-Kontakt (Aluminiumoxyd mit 10 % Molybdänsäure) zeigte bei Temperaturen von 24 - 25 mV auch bei dem verhältnismäßig niedrigen Druck von 50 atü noch eine viel zu starke Hydrierwirkung. Erst bei 26,5 - 27,5 mV wurde in der Fraktion 100 - 115° ein Toluolgehalt von 95 % oder darüber erreicht, aus dem durch entsprechend scharfe Fraktionierung ein Toluol mit dem notwendigen Reinheitsgrad (ca. 98 %) erhalten werden konnte. Der maximale Druck bei Versuchen mit Wasserstoff im geraden Durchgang über dem HF-Kontakt betrug 75 atü. Bei noch höherem Druck wurde bereits zu viel Toluol aufhydriert. Bei 50 atü war zwar der Toluolgehalt der Fraktion 100 - 115° höher als bei 75 atü. Bei 50 atü konnte jedoch bereits eine Koksbildung auf dem Katalysator festgestellt werden, sodaß sich hier eine diskontinuierliche Fahrweise mit Reaktionsperioden von ca. 14 Tagen ergeben würde. Dagegen schien bei 75 atü schon eine kontinuierliche Fahrweise möglich zu sein. Die maximale Belastung bei einem Umsatz von 45 - 50 % betrug bei 50 atü 0,6 v/v/h und bei 75 atü 1,0 v/v/h, die dabei erzielten Toluolleistungen 0,15 bzw. 0,21 kg/l Kontakt/h. Bei einer Reduzierung des Molybdänsäuregehaltes bis auf 1 % im Kontakt konnte die Hydrierwirkung so weit zurückgedrängt werden, daß auch bei 100 atü noch der gleiche Toluolgehalt in der Fraktion 100 - 115° erzielt wurde wie über dem HF-Kontakt bei 75 atü. Durch den höheren Druck konnte trotz der geringeren Hydrierwirkung des Kontaktes die Fahrweise kontinuierlich gestaltet werden.

Die Toluolausbeuten waren bei allen Aluminiumoxydkontakten gleich und betrugen ca. 54 - 55 % an Fraktion 100 - 115°. Die Menge an Vorlauf betrug 18 - 20 % mit einem Aromatengehalt von 60 - 70 Vol. %. Das Gas bestand bei den für ein hochprozen

tiges
haupts
turen
Bildun
verände
tiefer
rückge
Ringau

Durch
sich k
kontak

In Anp
möglic
beiden
Wasser
Hierbe
durch
gehalt
Die Be
entwed
Reakti

HF-Kon

Alumin
oxyd +
Molybd
säure:

Bei de
auszus
Versuc
sich e
wäsche
ten mit
triebsw
100 at
klinge
Fahrwe
werden

Außerd
50 atü
zustell
ches Ve
nach de
de als
auf jed
genomm
Wasser
stoffge
tionspe
35 % da
einer
niedrig
heraus
laufgas

POOR COPY 3

tigen Toluol erforderlichen Temperaturen von 26,5 - 27 mV hauptsächlich aus Methan und Äthan. Bei tieferen Temperaturen machte sich über dem HF-Kontakt eine höhere C3/C4-Bildung bemerkbar, ohne daß dadurch die Gesamtvergasung verändert wurde. Durch die stärkere Hydrierwirkung bei tieferen Temperaturen wurde also die Entmethylierung zurückgedrängt, während die höhere C3/C4-Bildung auf eine Ringaufspaltung der Naphthene zurückgeführt werden konnte.

Durch Verwendung von Cr_2O_3 als Hydrierkomponente ergaben sich keine Vorteile. Dagegen schienen sich die Chromoxydkontakte durch geringere Dauerhaltbarkeit auszuzeichnen.

In Anpassung an die technischen Verhältnisse und um eine möglichst genaue Bilanz zu ermöglichen, wurden außerdem mit beiden Aluminiumoxydkontakten Versuche im Kilofen mit Wasserstoff im Kreislauf durchgeführt (siehe Tabelle 7). Hierbei wurde soviel Gas aus dem Kreislauf entspannt und durch Frischwasserstoff ergänzt, daß der Kohlenwasserstoffgehalt (hauptsächlich Methan) im Kreislauf ca. 40 % betrug. Die Bedingungen, unter denen ein möglichst reines Toluol entweder bei kontinuierlicher oder bei möglichst langer Reaktionsperiode erhalten werden konnte, waren folgende:

HF-Kontakt: Druck 100 atü, Temp. 27,5 mV, Belastg. 0,9 kg/Vol./h

Aluminium-
oxyd + 1 %
Molybdän-
säure: Druck 200 atü, Temp. 27,5 mV, Belastg. 0,9 kg/Vol./h

Bei dem hohen Methanspiegel im Kreislaufgas war, wie vorauszusehen, der notwendige Gesamtdruck höher als bei den Versuchen mit Wasserstoff im geraden Durchgang. Dies würde sich aber für eine auf jeden Fall erforderliche Methanwäsche nur günstig auswirken. Bei den Aluminiumoxydkontakten mit 1 % Molybdänsäure und 200 atü Druck war die Betriebsweise kontinuierlich. Auch beim HF-Kontakt konnte bei 100 atü nach einer Versuchsdauer von 40 Tagen noch kein Abklingen des Kontaktes festgestellt werden. Die letztere Fahrweise konnte auf jeden Fall kontinuierlich gestaltet werden, wenn der Witolrückstand vorher redestilliert wurde.

Außerdem wurden auch Versuche bei niedrigen Drucken, z. B. 50 atü, mit Wasserstoff im Kreislauf durchgeführt, um festzustellen, ob vielleicht auch die DHD-Anlagen für ein solches Verfahren benutzt werden können, da eine DHD-Anlage nach der gegenwärtigen Lage eher zur Verfügung stehen würde als eine Hochdruckanlage. Bei 50 atü mußte natürlich auf jeden Fall eine diskontinuierliche Fahrweise in Kauf genommen werden. Die Länge der Reaktionsperioden war vom Wasserstoffpartialdruck abhängig. Bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von 20 - 25 % im Kreislaufgas betrug die Reaktionsperiode ca. 120 - 140 h, bei einem solchen von 30 - 35 % dagegen nur noch 40 - 60 h. Die Hauptschwierigkeit einer solchen Arbeitsweise dürfte darin bestehen, bei dem niedrigen Druck das Methan aus dem Kreislaufgas soweit herauszuwaschen, daß der Kohlenwasserstoffspiegel im Kreislaufgas auf dem gewünschten Maß gehalten werden kann. Da es

POOR
COPY

sich im Gegensatz zum endothermen DHD-Verfahren hier um einen stark exothermen Prozeß handelt, könnte auch die Abführung der Reaktionswärme auf Schwierigkeiten stoßen. Die kurzen und breiten Öfen der DHD-Anlagen sind wohl für eine Kaltgaszuführung ungeeignet, doch müßte es möglich sein, die vorhandenen Zwischenvorheizer zur Wärmeabführung auszunutzen. Die Leistung ging bei der DHD-Fahrweise gegenüber den vorher geschilderten Arbeitsweisen auf die Hälfte zurück. Dagegen ließ sich eine bessere Toluolausbeute erzielen (ca. 60 %), da bereits die Fraktion 100 - 115° ein 98 %iges Toluol darstellte. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß für diese Versuche ein Witolrückstand mit nur ca. 2 - 3 % Toluolgehalt benutzt wurde. Außerdem dürfte infolge des größeren Reinheitsgrades der Fraktion 100 - 115° zur Reindarstellung von Toluol bei der Destillation ein geringerer Trenneffekt erforderlich sein.

Die Produktverteilung und Qualitätsdaten warenfür die beiden anderen Arbeitsweisen bei 100 und 200 atü trotz der verschiedenen Drucke annähernd gleich, wenn man von einer geringfügigen Verschiebung innerhalb der Verteilung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe und Schwankungen von 5 - 10 % im Aromatengehalt des Vorlaufes absieht.

An Vorlauf wurden ca. 18 - 20 Gew. % gebildet, der ungefähr 65 - 70 Vol. % Aromaten enthielt. Der Aromatengehalt war beim Kontakt mit 1 % MoO_3 und 200 atü am höchsten und beim HP-Kontakt und 100 atü am niedrigsten. Die analytischen Daten vom Vorlauf waren folgende:

d_{20} = 0,814, Bromzahl = 1,0, A.P. = -20

Aromaten = 71,0 (200 atü über Al_2O_3 + 1 % MoO_3)

Engler-Analyse	42	60	70	80	85	90	100	110
	5,0	14	53,0	72,0	85	92,0	98,0	

Der Vorlauf kann, falls er nicht zur Benzolgewinnung herangezogen werden soll, als Zusatz zum Hochleistungsbenzin benutzt werden, da er eine weit bessere Überladbarkeit als die geforderte besitzt.

Die gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus Methan. Es wurden ca. 14 - 16 % Methan (bezogen auf Umsatz) gebildet. Der Prozentgehalt der anderen Kohlenwasserstoffe betrug insgesamt 2 - 6 % und zwar ist bei niedrigem Druck (50 atü) der niedrige und bei hohem Druck (200 atü) der hohe Wert einzusetzen.

Aus der Toluolfraktion (100 - 115°) konnte durch Destillation in einer 1 ½ m hohen Raschigringkolonne (ca. 13 theoretische Böden) ein Toluol gewonnen werden, daß den Anforderungen für Sprengstoffzwecke genügte. Die Ausbeute an Fraktion 100 - 115° betrug ca. 60 Gew. % (bezogen auf Umsatz oder 76 % der theoretisch möglichen Ausbeute), die einer schärfer geschnittenen 2^0 Fraktion (109 - 111) 51 - 52 %. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß bereits 7 % Toluol im Witolrückstand enthalten waren, also nur ca. 53 % Toluol neu gebildet wurden.

POOR COPY 3

08429

Die analytischen Daten einer in der 1 ½ m langen Kolonne besonders scharf geschnittenen Toluolfraktion waren folgende:

d_{20} 0,857, A.P. ~-20, Aromaten + Olefine 98,5 (mit 98 %iger H_2SO_4), Br.Z. 0,93, n_D^{20} 1,4937 (Arom. 96 %)

Bei 50 atü konnte, wie bereits vorher erwähnt, in der Fraktion 100 - 115° schon eine Refraktion von 1,4950, d. h. also ein Aromatengehalt von 97,5 % erzielt werden. Zur Berechnung der Wärmetönung des Verfahrens wurde die aus der Literatur bekannte Hydrierungswärme für die Abspaltung von Methan aus einem Alkylbenzol benutzt, die ca. 10 Kcal/Mol beträgt. Demnach würden pro kg umgesetztes Toluol ca. 150 - 200 Kcal zu entfernen sein. Zu Beginn jeder Reaktionsperiode machte sich eine besonders starke Wärmetönung bemerkbar, da der Kontakt im frischen Zustand eine stärkere Hydrierwirkung zeigte.

Die Stärke der Korrosionswirkung, die durch den hohen Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials verursacht wird, wurde an Hand von eingebauten Metallstreifen festgestellt. Die Abnahme durch Korrosion betrug bei Mg-Material ~84 mm pro Jahr, ist also zu hoch und nicht mehr tragbar. Dagegen überzog sich alitiertes oder verzinktes Material mit einer festhaftenden Schicht, wobei allerdings noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob diese auf die Dauer eine schützende Wirkung ausübt.

2.) <u>Kontakte auf Aluminiumsilikatbasis</u>

Die Kontaktstudien mit Silikatkontakten wurden zunächst mit einem synthetischen Aluminiumsilikat durchgeführt, das beim katalytischen Kracken eine Benzinbildung von 24 - 26 % (Bi bis 165°) aufwies, also von nur mäßiger Aktivität war, und das mit verschiedenen Prozentsätzen an Molybdänsäure von 0,2 - 10 % versehen wurde. Von diesen zeigte ein Aluminiumsilikat mit einem Molybdänsäuregehalt von 1 % die günstigsten Eigenschaften, da sich mit ihm bei einem Druck von 200 Atm. eine kontinuierliche Arbeitsweise und ein guter Reinheitsgrad in der Toluolfraktion erreichen ließ. Silikatkontakte mit einem Molybdänsäuregehalt von 10 % erwiesen sich infolge zu starker Hydrierwirkung als gänzlich unbrauchbar. Auch ein Molybdänsäuregehalt von 5 % führte bei 200 Atm. noch immer zu einer zu starken Aufhydrierung, sodaß bei solchen Katalysatoren der Druck auf 100 atü reduziert werden mußte. Da jedoch bei diesem Druck bereits eine Koksbildung auf dem Katalysator eintrat, ließen sich nur Reaktionsperioden von maximal 14 Tagen erreichen. Eine diskontinuierliche Arbeitsweise mußte auch bei Kontakten mit einem Molybdänsäuregehalt von unter 0,5 % in Kauf genommen werden und zwar betrug die Länge der Reaktionsperiode bei einem Druck von 200 atü ca. 14 Tage. Da Silikatkontakte mit Molybdänsäure jedoch gegen häufigeres Regenerieren empfindlich sind, muß eine diskontinuierliche Fahrweise mit häufigerer Regeneration bei solchen Kontakten vermieden werden.

Die Silikatkontakte ergaben im Vergleich zu den Aluminiumoxydkatalysatoren erheblich schlechtere Toluolausbeuten von maximal 40 Gew. %, von denen ca. 35 % wirklich durch Destillation gewonnen werden können. Durch Chromoxyd anstelle

POOR COPY 3

von Molybdänsäure auf dem Katalysator konnte zwar die Ausbeute (um ca. 5 - 8 %) und der Reinheitsgrad der Toluolfraktion gesteigert werden, jedoch wurde auch bei 200 Atm. noch Koks auf dem Katalysator abgeschieden. Eine Regeneration des Chromoxydkatalysators war im Gegensatz zum Molybdänsäurekontakt nicht möglich, da die Aktivität bereits nach der ersten Regeneration stark nachläßt.

Eine erhebliche Steigerung der Ausbeute konnte durch Verwendung einer Bleicherde von Moosbierbaum als Basis für den Katalysator erreicht werden. Hier waren allerdings 5 % Molybdänsäure auf dem Katalysator erforderlich, um zu einer kontinuierlichen Arbeitsweise zu kommen. Dadurch wurde aber die Hydrierwirkung soweit gesteigert, daß der Toluolgehalt selbst in einer sehr schmalen Fraktion (109 - 111°) nur ca. 93 % betrug. Bei einem solchen Katalysator wäre also zur Gewinnung von Sprengstofftoluol zusätzlich eine Hilfsstoffdestillation erforderlich. Bei einer anderen Bleicherde (Frankonit H) trat schon mit 1% MoO_3 eine zu starke Hydrierwirkung auf. Durch die verschiedene Aktivität der Bleicherden wird auch die katalytische Wirksamkeit des Hydrierkatalysators so stark beeinflußt, daß von einer Verwendung der Bleicherde für diesen Zweck Abstand genommen werden muß.

Durch Versuche im Kilooofen konnte für Katalysatoren mit synthetischem Aluminiumsilikat als Kt-Basis die ungünstige Produktverteilung nochmals eindeutig bestätigt werden. Die Ausbeute an Toluolfraktion 100 - 115° betrug maximal 36 - 37 %. Das bedeutet also gegenüber der Toluolausbeute beim Xylol eine Ausbeuteverminderung von 10 - 15 %. Außerdem konnten durch die Kilooofenversuche die Unterschiede in der Gaszusammensetzung zwischen Silikat- und Aluminiumoxydkatalysatoren genauer erfaßt werden. Während beim Aluminiumoxydkontakt die Methanbildung außergewöhnlich bevorzugt wurde, trat diese bei den Silikatkontakten nur untergeordnet in Erscheinung. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus Propan und Butan. Eine Abspaltung der Methylgruppe tritt also kaum ein. Dies wäre eine weitere Bestätigung dafür, daß die niedrigersiedenden Aromaten über Silikatkatalysatoren hauptsächlich durch Disproportionierungsreaktion gebildet wurden (siehe Seite 4 , Chemismus des Verfahrens).

Bei den Kilooofenversuchen erwies sich auch der Chromoxydkatalysator hinsichtlich seiner Toluolausbeuten als unzureichend, da die Ausbeute an durch Destillation gewinnbarem Toluol nur ca. 40 % betragt. Bei diesem Kontakt wurde auch der Vorlauf hinsichtlich seiner Verwendung als Hochleistungsbenzin einer näheren Prüfung unterzogen. Der Vorlauf war durch folgende analytische Daten gekennzeichnet:

d_{20} 0,811, A.P. <-20, Br.Z. 1,75, Aromaten + Olefine 71,5 %

Engler-Analyse:	48	60	70	80	90	100	110	112	Tiefk.	R.
	2,0	7,0	22,5	54,5	80,0	92,0	95,0		2,5	1,0

Er wurde mit VT 702 auf einen Aromatengehalt von 50 Vol. % verdünnt und die Überladbarkeit des Gemisches festgestellt. Mit einem Maximum von 22 und einem Minimum des mittleren effektiven Kolbendruckes von 14,5 at lag sie weit über der für ein Hochleistungsbenzin geforderten Überladbarkeit.

Der ob
satore
Silika
Unter
nierun
sich a
Versuc
turen
Gemisc
ausbeu
Bensol
anache
bei di
überwi
turen
sen Te
treten
die Re
nur ei

D) Abbau von xy
stand und Lö

Der Witolrüc
Dieses wurde
zugeführt. U
fügung zu ha
Witolrückstan
luol zu verar
wies folgende

d_{20} 0,915,

Elementarar

Engler-Anal

Wie die Versu
bei 50 atü u
schlecht, daß
Herstellung
100 - 115° wu
100 - 115° nu
wäre zur weit
destillation
genüber dem
theoretisch
Dies ist ein
pe ein zusätz
Verminderung
erwarten ist.

Ungefähr das
HF-Rückstande

d_{20} 0,923,

Elementarar

POOR COPY 3

Der oben geschilderte Reaktionsverlauf für Silikatkatalysatoren veranlaßte uns, den Abbau von Xylol zu Toluol über Silikatkontakten unter Zusatz von Benzol zu untersuchen. Unter der Voraussetzung, daß aus Xylol durch Disproportionierung Toluol und Trimethylbenzol gebildet werden, mußte sich aus Benzol und Xylol auch Toluol aufbauen lassen. Die Versuche (siehe Tabelle 8) ergaben, daß bei hohen Temperaturen (25 mV) und niedriger Belastung (0,6 v/v/h) mit einem Gemisch Benzol : Xylol von 1 : 2 eine Steigerung der Toluolausbeute von 7 - 8 % erreicht werden konnte. Das eingesetzte Benzol wurde nur zu etwa 20 - 30 % umgesetzt, dabei jedoch anscheinend zum größten Teil zum Toluolaufbau verwendet. Da bei diesen hohen Temperaturen der Abbau vom Xylol aber immer überwiegen wird, wurden auch Versuche bei tieferen Temperaturen (300 - 420°) durchgeführt, in der Annahme, daß bei diesen Temperaturen die gewünschte Reaktion mehr in Erscheinung treten würde. Leider scheint jedoch bei tieferen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering zu sein, da kein oder nur ein unbedeutender Umsatz erzielt werden konnte.

D) <u>Abbau von xylolfreiem Witolrückstand, über 165° siedenden HF-Rückstand und Lösungsbenzol</u>

Der Witolrückstand enthält, wie bereits erwähnt, ca. 47 % Xylol. Dieses wurde bisher herausgeschnitten und dem Lösungsmittelsektor zugeführt. Um das Xylol auch weiterhin als Lösungsmittel zur Verfügung zu haben, sollte versucht werden, einen vom Xylol befreiten Witolrückstand nach der vorher beschriebenen Arbeitsweise auf Toluol zu verarbeiten. Der dabei zum Einsatz kommende Witolrückstand wies folgende analytische Daten auf:

d_{20} 0,915, A.P. -20°, Aromaten - Olefine 100 Vol. %, Br.Z. 3,2

Elementaranalyse: 90,44 % C, 9,33 % H

Engler-Analyse:	173	180	190	195	200	210	220	270	260	280
	5,0	15,0	31,0	41,0	52,0	60	70,0	82,0	98,0	

Wie die Versuchsergebnisse (siehe Tabelle 9) über dem HF-Kontakt bei 50 atü und 26,5 mV zeigen, waren die Toluolausbeuten derartig schlecht, daß dieses Produkt wohl kaum als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Toluol verwendet werden kann. Von der Fraktion 100 - 115° wurden maximal 36 % erhalten. Da die Toluolfraktion 100 - 115° nur einen Toluolgehalt von ca. 86,5 Vol. % besitzt, wäre zur weiteren Aufkonzentrierung eine zusätzliche Hilfsstoffdestillation erforderlich. Der Ausbeuteverlust von 15 - 20 % gegenüber dem xylolhaltigen Witolrückstand war höher als der sich theoretisch mit ca. 10 % ergebende (siehe Kurvenblatt, Kurve 1). Dies ist ein Beweis dafür, daß für die Abspaltung jeder CH_3-Gruppe ein zusätzlicher Ausbeuteverlust einzusetzen und daher eine Verminderung der Ausbeute nach Kurve 2 (siehe Kurvenblatt) zu erwarten ist.

Ungefähr das gleiche Bild ergab sich bei der Verwendung eines HF-Rückstandes aus Moosbierbaum mit folgenden analytischen Daten:

d_{20} 0,923, A.P. -20°, Aromaten + Olefine 98,5, Br.Z. 14,4

Elementaranalyse: 90,59 % C, 9,42 % H, 0,008 % S

POOR COPY 3

Engler-Analyse	158	170	175	180	185	190	200	210	220	240
		6,5	14,0	26,0	35,0	41,0	55	64,5	72,5	80,5

	260	280	320	358	Rückst. 1,5
	84,5	89,0	94,5	98,0	

Hier konnten über dem HF-Kontakt als beste Ausbeuten nur ca. 30 - 35 % von der Toluolfraktion 100 - 115° mit einem Toluolgehalt von 92 Vol. % gewonnen werden (siehe Tabelle 9).

Über dem HF-Kontakt war bei beiden Produkten auch nach vorheriger Redestillation des Rückstandes und Durchführung der Versuche bei 100 atü mit Wasserstoff im geraden Durchgang eine Koksabscheidung auf dem Katalysator nicht zu vermeiden. Die Reaktionsperioden betrugen bei 50 atü ca. 20 h, bei 100 atü ca. 50 h.

Ebenso schlechte Ausbeuten wie die vorher beschriebenen Rückstände lieferte auch das sogenannte Lösungsbenzol. Hier handelte es sich um eine verhältnismäßig schmale Fraktion aus dem in der Kokerei anfallenden Schwerbenzol mit folgenden analytischen Daten:

d_{20} 0,890, A.P. <-20°, Aromaten + Olefine 93, Br.Z. 14,3, Phenole 0,03 %, Pyridine 0,04 %.

Elementaranalyse: 81,47 % C, 10,05 % H, 0,52 % N, 0,08 % S.

Engler-Analyse	167	170	174	176	178	180	184	191	Rückst.
		3	28	53	73	86	93	98,5	1,3

Das Produkt war also nicht rein aromatisch, sondern enthielt neben 7 % naphthenischen oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen ca. 12 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Versuche mit diesem Ausgangsmaterial wurden über dem HF-Kontakt bei 100 atü und 27 - 27,5 mV in einem Kilcofen mit Wasserstoff im Kreislauf bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von ca. 40 % im Kreislaufgas durchgeführt. Die Arbeitsweise war diskontinuierlich, die Länge der Reaktionsperiode betrug ca. 40 - 50 h. Da das Lösungsbenzol ein Molekulargewicht aufweist, das nur wenig über dem des gesamten Witolrückstandes liegt, sollte man zunächst auch nur eine um höchstens 5 - 10 % geringere Toluolausbeute als beim Witolrückstand erwarten. Praktisch ergab sich eine viel schlechtere Ausbeute (siehe Tabelle 9), die nur darauf zurückgeführt werden konnte, daß es sich bei dem Lösungsbenzol um kein reines aromatisches Ausgangsmaterial handelte. Die Ausbeute an Fraktion 100 - 115° betrug ca. 32 % mit einem Toluolgehalt von ca. 90 Vol. %. Auch hier wäre eine Hilfsstoffdestillation unbedingt erforderlich.

Da bei der HF-Betriebsweise zur Erzielung des notwendigen Reinheitsgrades in der Toluolfraktion eine Hilfsstoffdestillation erforderlich war, wurde für den HF-Rückstand und den xylolfreien Witolrückstand noch folgende Arbeitsweise überprüft:

Aus beiden Rückständen wurde nach dem Arobinverfahren ein Benzin mit einem Siedeende von 165° und einem Aromatengehalt von 70 - 80 Vol. % hergestellt. Aus diesem Benzin wurde eine Fraktion 100 - 115° mit einem Aromatengehalt von 71 Vol. % herausgeschnitten, aus der mit einer Hilfsstoffdestillation ein Toluol von dem gewünschten Reinheitsgrad gewonnen werden kann. Das Hauptprodukt bei einer solchen

POOR COPY 3

08433

Arbeitsweise würde allerdings Hochleistungsbenzin mit einem Aromatengehalt von über 60 Vol. % sein. Leider ergab sich auf diese Art und Weise nur eine sehr geringe Toluolausbeute (beim HF-Rückstand ca. 15 Gew. % und beim Vitolrückstand ca. 10 Gew. %), sodaß trotz der geringen Vergasung wohl kein Anreis besteht, auf diese Art Toluol als Nebenprodukt zu gewinnen.

Reinigung des nach dem Still'schen Innenabsaugverfahrens gewonnenen Toluols mit Hilfe des HF-Verfahrens

Zweck der Untersuchung war es zu prüfen, ob es mit Hilfe des HF-Verfahrens bzw. der Dehydrierung über Kontakt 58^{II} möglich ist, aus einer nach dem Still'schen Innenabsaugverfahren gewonnenen Toluolfraktion Sprengstofftoluol zu gewinnen. Das von Still in die Kokerei eingeführte Innenabsaugverfahren führt zwar zu einer Erhöhung der Teerausbeute. Jedoch wird dadurch der Aromatengehalt der zur Gewinnung von Benzol, Toluol, Xylol usw. geeigneten Fraktionen herabgesetzt. So war es z. B. nach den bisher üblichen Destillations- und Raffinationsverfahren nicht möglich, aus einer Toluolfraktion eines solchen Teeres reines Toluol zu gewinnen.

Um einen Überblick über die in Frage kommenden Verunreinigungen zu gewinnen, wurde eine solche Toluolfraktion der rektifizierten Destillation in der Jantzen-Kolonne unterworfen und aus Brechungsindex und Bromzahl ungefähr die Zusammensetzung ermittelt.

Analytische Daten der Toluolfraktion:

d_{20} 0,835, A.P. unter -20°, Br.Z. 8,09, Aromaten + Olefine (mit 98 % der Schwefelsaure) 82,5 %.

Elementaranalyse: 90,1 % C, 9,86 % H, 0,09 % N, 0,06 % S.

Hauptbestandteile waren natürlich die aromatischen Kohlenwasserstoffe, und zwar ca. 11 Vol. % Benzol, 61 Vol. % Toluol, 4 Vol. % Xylol. Der Olefingehalt betrug 6,8 %. Von den noch übrigen ca. 17 % Kohlenwasserstoffen überwiegten die Naphthene. Jedoch konnte man in den über 115° siedenden Fraktionen aus den Refraktionen deutlich erkennen, daß auch paraffinische Kohlenwasserstoffe vorhanden sein müssen. Eine Reindarstellung des Toluols durch Destillation war nicht möglich, da ein Teil der naphthenischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe in demselben Bereich sieden wie das Toluol. So hatte z. B. eine Fraktion aus der Jantzen-Kolonne in einem Siedebereich von 110,8 - 111° einen Olefingehalt von 15 %. Infolgedessen konnte durch Destillation in einer 1 ½ m hohen Raschigringkolonne, in einer ziemlich schmalen Fraktion von 109 - 111° nur ein Toluolgehalt von 88 - 90 % erreicht werden (siehe nachfolgende Zusammenstellung).

Es sollte nun versucht werden, durch die raffinierende und spaltende Wirkung der beiden obengenannten Verfahren das Ausgangsmaterial soweit zu verbessern, daß durch Destillation ein Sprengstofftoluol gewonnen werden kann.

Die Versuche bei 50 atü über dem alten Dehydrierkontakt 58^{II} (siehe Tabelle 10) führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Bei 480 - 500° konnte nur eine Raffinationswirkung erzielt werden, die sich auf die Beseitigung von Olefinen und Schwefelverbindungen durch Aufhydrieren erstreckte. Dagegen blieb der Naphthengehalt im To-

POOR COPY 3

luolsiedebereich mindestens ebenso hoch wie im Ausgangsmaterial, sodaß zu einer Toluolgewinnung immer noch eine Hilfsstoffdestillation erforderlich wäre. Auch weitere Temperaturerhöhung über 500° brachte keine Verbesserung, sondern nur eine Verstärkung der Spaltung.

Dagegen lieferte die HF-Fahrweise bei 15 atü sehr günstige Ergebnisse (siehe Tabelle 11). Es konnten bei 500 - 510° 93 - 95 Gew. % flüssiger Anfall mit einem Aromatengehalt von 92 - 95 Vol. % erhalten werden. Aus dem Anfall konnten durch Destillation in der 1 ½ m Kolonne 63 - 66 % (bezogen auf Einspritzung) einer Fraktion 100 - 115° mit einem Toluolgehalt von 94 - 96 % oder von einer schmalen Fraktion von 109 - 111° 51 - 53 % mit einem Toluolgehalt von 95 - 97,5 % gewonnen werden. Die letztere Fraktion genügte den Anforderungen, die an ein Sprengstofftoluol gestellt werden.

Um den beim HF-Prozeß gebildeten Prozentsatz der verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffe möglichst genau ermitteln zu können, wurde der Anfall in einer analytischen Feinfraktionierkolonne (Jentzen-Kolonne) destilliert. Es wurden ca. 14 Vol. % Benzol, 66,5 Vol. % Toluol und 9 % über dem Toluol siedende aromatische Kohlenwasserstoffe gefunden. Es ergibt sich also folgende Bilanz für die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Anwendung der HF-Fahrweise:

<u>Ausgangsmaterial Gew. %:</u>

11,5 % Benzol, 64 % Toluol, 4 % Xylol, insgesamt 79,5 % Aromaten.

<u>Gesamtanfall aus dem HF-Prozeß (Gew. % bezogen auf Einspritzung):</u>

13 % Benzol, 64 - 65,5 % Toluol, 8,5 % über dem Toluol siedende Aromaten, insgesamt 85,5 - 87 % Aromaten.

Es wurden also Zusätze von 6 - 7,5 Gew. % Aromaten neu durch Dehydrierung von naphthenischen Kohlenwasserstoffen gebildet. Die Aromatenneubildung erstreckte sich zum größten Teil auf die über dem Toluol siedenden Kohlenwasserstoffe. Die Menge an Toluol blieb die gleiche wie vorher beim Ausgangsprodukt. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe waren anscheinend restlos aus dem über 100° siedenden Anteilen verschwunden.

Die HF-Betriebsweise ist diskontinuierlich. Die Koksabscheidung beträgt 0,5 Gew. %, d. h. sie entspricht ungefähr der bei der HF-Behandlung eines gemischtbasischen auftretenden. Bei einer Belastung von 1,0 v/v/h läßt sich eine Reaktionsperiode von 15 h erzielen. Die Fahrweise kann natürlich auch bei höheren Drucken durchgeführt werden. Entsprechend unseren Erfahrungen beim HF-Prozeß wären hierbei etwas höhere Ausbeuteverluste, dafür aber längere Reaktionsperioden infolge geringerer Koksbildung zu erwarten.

Es zeigte sich also, daß es mit Hilfe der HF-Betriebsweise durch rektifizierende Destillation des flüssigen Anfalls möglich ist, aus einer nach dem Innenabsaugverfahren hergestellten Toluolfraktion mindestens 51 - 53 Gew. % Sprengstofftoluol zu gewinnen.

Die Untersuchungsergebnisse wurden der Abteilung Hochdruckversuche Ludwigshafen mitgeteilt, da diese an einer Weiterverarbeitung des Produktes Interesse zeigte und das bisher nur bei Höchling anfallende Produkt wohl am zweckmäßigsten in der DHD-Anlage in Lu nach der oben geschilderten Fahrweise aufgearbeitet werden würde.

F) <u>Zusammenfassu</u>

Die Möglichke
höhersiedende
Wasserstoff u
materzeugun

Nach einer ku
tierende Vers
beschrieben u
mechanismus s

Durch systema
Kilöfen bei
toren wurden
den ausgeprüf
ren, die mit
talysatoren v
MoO3 als die
gende herausg

1.) Kontinu
Al2O3 m
Al2O3.

2.) Diskont
über Al

Die Vor- und
und an Hand d
teilung und C
Ausbeute an
weise auf 50

Außerdem wur
des, des HF-
terial für d

Obwohl nicht
als weitere
Raffination
wonnenen Tol
beschrieben.

Ø I.G. Walde
Herrn Dir.
" Dir.
" Dir.
" Dr.K
" Dr.B
Reserve 3x

POOR COPY 3

08435

F) Zusammenfassung

Die Möglichkeit der Toluolherstellung durch katalytischen Abbau höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck nach Erfahrungen aus Prozessen zur Aromatenerzeugung wurde einer näheren Prüfung unterzogen.

Nach einer kurzen Kennzeichnung der Aufgabe wurden einige orientierende Versuche mit reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben und an Hand dieser versucht, ein Bild vom Reaktionsmechanismus zu entwerfen.

Durch systematische Versuche mit Witolrückstand in Klein- und Kilo-Öfen bei verschiedenen Drucken mit verschiedenen Katalysatoren wurden die günstigsten Arbeitsbedingungen ermittelt. Von den ausgeprüften Aluminiumoxyd- und Aluminiumsilikatkatalysatoren, die mit wechselnden Prozentsätzen verschiedener Hydrierkatalysatoren versehen waren, erwies sich die Kombination Al_2O_3-MoO_3 als die beste. Als geeignetste Arbeitsweisen wurden folgende herausgeschält:

1.) Kontinuierliche Betriebsweise entweder bei 200 atü über Al_2O_3 mit 1 % MoO_3 oder bei 100 atü über Al_2O_3 mit 10 % Al_2O_3.

2.) Diskontinuierliche HF- bzw. DHD-Fahrweise bei 50 atü über Al_2O_3 mit 10 % MoO_3.

Die Vor- und Nachteile der beiden Arbeitsweisen wurden erörtert und an Hand der Versuchsergebnisse ein Überblick über Produktverteilung und Qualität der entstehenden Produkte vermittelt. Die Ausbeute an Sprengstofftoluol belief sich je nach der Arbeitsweise auf 50 - 60 Gew. %.

Außerdem wurde die Eignung des vom Xylol befreiten Witolrückstandes, des HF-Rückstandes, und des Lösungsbenzols als Ausgangsmaterial für den Prozeß überprüft.

Obwohl nicht zur gestellten Aufgabe gehörend, wurde abschließend als weitere Möglichkeit zur Steigerung der Toluolerzeugung die Raffination einer nach dem Still'schen Innenabsaugverfahren gewonnenen Toluolfraktion mit Hilfe des HF- bzw. DHD-Verfahrens beschrieben.

ø I.G. Waldenburg
Herrn Dir.Dr.Bütefisch
ø " Dir.Dr.Giesen/Dr.Hanisch
" Dir.Dr.Herold
" Dr.Kaufmann
" Dr.Barkow/Dr.Welz
Reserve 3x

gez. Barkow

Hydrierkon

Produkt	Ko
Toluol -	Al 1 % Alu ums +1%
Xylol	Al 1 % Alu ums +1%
Pseudo-cumol	Al 1 % Alu ums +1%
Tetralin	Al 1 % Alu ums +1%

POOR COPY 3

Tabelle 1

Hydrierkontakte auf Al_2O_3- und Aluminiumsilikatbasis in ihrer Hydrierwirkung auf verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe

(Versuche im Kleinofen mit H_2 in geradem Durchgang)

Produkt	Kontakt	Bedingungen: Druck ath	Temp. mV	Belastung v/v/h	Ausbeute in Gew. %: Anfall	T.K.	Gas + Verlust	Frakt. Gew. % bez. auf Einspr. ( ) = Arom. Geh. d. Frakt.: 80°	80-100°	100-115°	115-145°	145-168°	168°	Aromaten + Olefine im Anfall Vol.%	Aromatenausbeute bezogen auf Anfall: Benzol	Toluol	Äthylbenzol + Xylole	Propylbenzol, Äthyltoluol + Trimethylbenzol	Bemerkungen
Toluol	Al_2O_3 + 1 % MoO_3	200	26,5	1,0	96,6	0,6	2,8	1,0	10,6 (64,5)	85,0 (94,5)	-	-	-	90,0	7,1	83,0	-	-	
	Alumini-umsilik. +1% MoO_3	200	20,5	1,0	97,2	-	2,6	2,0 (30)	2,3 (20)	87,1 (97,0)	5,8 100	-	-	94,5	1,3	86,0	5,0	-	
Xylol	Al_2O_3 + 1 % MoO_3	200	25,5	1,0	92,5	-	7,5	6,5 (56)	20,6 (82,0)	65,4 (96,0)	-	-	-	89,5	3,8	17,5	63,5	-	
	Alumini-umsilik. +1% MoO_3	200	22,5	1,0	89,5	5,3	5,2	9,3 (55)	22,5 (96,0)	42,5 (100)	15,2	-	-	95,0	5,5	21,7	42,5	15,2	
Pseudo-cumol	Al_2O_3 + 1 % MoO_3	200	26,5	1,0	93,1	0,5	6,4	1,0 (58)	1,0 (48,5)	12,4 (79,5)	51,6 (86,5)	25,1 (28,0)	2,0 (95,5)	80,0	1,0	10,0	45,5	25,0	
	Alumini-umsilik. +1% MoO_3	200	20,5	1,0	96,2	2,6	1,2	2,3 (4,0)	1,2 -	3,6 (65)	23,1 (95)	30,1 (100)	35,9 (100)	94,5	0,1	2,4	22,1	30,1	u. über den Trim. benzol sd. arom. KW
Tetralin	Al_2O_3 + 1 % MoO_3	200	26,5	1,0	94,3	3,4	2,3	5,9 (75)	0,8 (48,5)	3,9 (87,5)	2,9 (83,0)	6,5 (24,0)	74,3 (87,0	81,5	4,8	3,7	2,5	1,6	
	Alumini-umsilik. +1% MoO_3	200	20,5	1,0	95,1	3,5	1,4	10,5 (57,0)	2,5 (42)	2,4 (63)	3,9 (52,0)	4,7 (30)	71,1 (75,0)	65,2	7,3	1,5	2,0	1,5	

08436

POOR COPY 3

Tabelle 2

Entmethylierung von Xylol über verschiedene Kontakte auf Aluminiumsilikatbasis

(Versuche im Kleinofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Kontakte	Bedingungen				Ausbeuten in Gew. % bezogen auf Umsatz						Extg. Toluol 0 ltr. 100-115°C kg/kg	Qualitätsdaten				
												Aromaten Vol. %			Refraktion	
	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h	l H2/l Xylol/h	Gas + Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C	Umso. Gew.%		Vorlauf	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C
Alumini-umsil. + 5 % MoO3	100,0	24,0	0,6	2000	1,0	18,2	23,0	56,8	44,7	44,7	0,10	31,5	94,5	97,0	1,4927	1,4944
	100,0	25,0	0,6	2000	2,2	18,9	25,7	52,2	44,4	42,3	0,10	38,5	93,5	96,5	1,4920	1,4941
	200,0	26,0	0,6	2000	25,7	18,3	23,3	33,0	29,3	62,3	0,095	30,0	88	91,5	1,4882	1,4904
xAlumini-umsil. + 1 % MoO3	200,0	22,0	0,6	5000	16,2	12,2	20,6	51,0	43,9	46,4	0,11	55,0	96,0	97,5	1,4936	1,4951
	200,0	22,5	1,0	5000	12,5	12,5	21,9	53,1	46,9	42,4	0,17	55,0	96,5	97,5	1,4940	1,4950

Tabelle 3

Gegenüberstellung der Rückführungsanalysen über HF und Arobinkontakt

Kontakt	Einspritzprodukt	Engler-Analyse des Rückführproduktes						
		SA.	10 %	30 %	50 %	70 %	90 %	SE.
-	als Ausgangsprodukt verwendetes Xylol	133,0	135,5	136,5	137,5	138,3	139,0	142,0
Al2O3 + 10 % MoO3	Xylol + Rückführung	129,0	135,5	136,5	138,0	139,8	143,0	175,0
Aluminiumsilikat + 1 % MoO3	Xylol + Rückführung	134,0	143,0	145,5	145,0	153,0	167,0	190,0

08437

POOR COPY

Tabelle 4

Zusammensetzung von Vitolrückstand

„(in der Jantzen-Kolonne destilliert)

Olefine		0,8 Vol.%		0,8 Vol.%
Aromaten	Toluol	7,1 Vol.%	Toluol	7,1 Vol.%
	Äthylbenzol + Xylol	46,6 Vol.%	Äthylbenzol/p-Xylol m-Xylol o-Xylol	8,3 Vol.% 21,2 " " 17,10 " "
	Propylbenzol	2,6 Vol.%	i (n)-Propylbenzol (wenig n)	2,6 Vol.%
	Trimethyl-benzole	16,1 Vol.%	Mesitylen (ev. Äthyltoluol) Pseudocumol (Äthyltoluol-Butyl-benzol) Hemillithol (Isopropyltoluol-Butylbenzol ca. 30 %)	1,9 Vol.% 11,1 " " 3,1 " "
	Tetramethyl-benzol und höhersiedende Aromaten	5,9 Vol.%	Durol + Isodurol	5,2 Vol.%
		21,6 Vol.%	über 197°C siedende Aromaten	21,6 Vol.%

08438

POOR COPY

08439

- Tabelle 5

Temperatur und Druckabhängigkeit bei der Entmethylierung von Witolrückstand über Kontakte auf Al_2O_3-Basis

(Versuche im 1,2 l Ofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Kontakte	Bedingungen				Ausbeuten in Gew.% bezogen auf Umsatz				Ums. Gew.%	Leistung Toluolfraktion 100-115°C kg/v/h	Qualitätsdaten	
	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h	l H_2/l Xylol/h	Gas-Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf	Fraktion 100-115°C			Aromaten Vol.% Fraktion 100-115°C	Refraktion Fraktion 100-115°C
HF-Kont. 5931 Al_2O_3 + 10%MoO_3	50,0	24,0	0,5	1000	6,3	10,3	24,1	59,3	25,3	0,06	84,0	
	50,0	25,2	0,7	1000	18,5	5,2	19,1	57,2	34,6	0,125	90,0	1,4891
	50,0	26,4	1,0	1000	22,7	4,5	17,6	55,2	35,3	0,15	93,0	1,4914
	50,0	27,0	0,6	1000	22,5	3,1	20,2	54,2	45,3	0,11	98,5	1,4958
"	75,0	24,0	0,6	1000	13,1	12,5	23,1	51,3	31,2	0,07	65,0	
	75,0	25,2	0,8	1000	19,0	4,8	21,0	55,2	39,5	0,135	83,0	
	75,0	26,4	1,0	1000	22,2	3,1	18,8	55,9	49,6	0,21	95,0	1,4927
Al_2O_3 + 1 % MoO_3	100,0	24,0	0,5	1000	21,9	1,5	14,7	60,8	32,4	0,076	90,0	1,4890
	100,0	25,2	0,8	1000	16,6	1,3	21,5	60,5	43,2	0,17	92,5	1,4907
	100,0	26,4	1,0	1000	20,4	6,8	16,3	56,5	53,0	0,23	94,5	1,4924

POOR COPY

Tabelle 6

Entmethylierung von Witolrückstand über verschiedene Kontakte auf Aluminiumsilikat-Basis

(Versuche im Kleinofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Kontakt	Bedingungen				Ausbeuten in Gew.% bez. auf Umsatz					Ums. Gew.%	Ltg.Toluolfrakt. 100-115°C kg/l/h	Qualitätsdaten		
	Druck atü	Temp. mV	Belastung v/v/h	1 H2/ 1 Witol/h	Gas + Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf	Fraktion 100-115°C	Fraktion 109-111°C			Arom. Vol. % Vorlauf	Arom. Vol. % Fraktion 109-111°C	Refraktion Fraktion 109-111°C
Aluminiumsilikat + 5 % MoO3	100,0	25,0	1,0	5000	25,5	13,2	23,4	37,9	30,5	47,5	0,16	38,0	97,0	1,4950
	200,0	25,5	1,0	2000	18,4	17,0	26,9	37,7	30,0	46,3	0,16	38,0	90,0	1,4897
Aluminiumsilikat + 1 % MoO3	200,0	25,5	1,0	5000	29,5	10,5	19,6	40,4	37,8	47,8	0,17	24,0	96,0	1,4938
4578 synthet. KK-Kont. + 0,6 % MoO3	200,0	25,5	1,0	5000	14,5	16,1	33,9	35,5	29,2	55,1	0,18	21,5	93,5	1,4919
4577 synthet. KK-Kont. + 0,2 % MoO3	200,0	25,0	1,0	5000	20,3	15,5	23,2	41,0	36,3	45,2	0,17	31,0	97,0	1,4947
Bleicherde MbOLL +5% MoO3	200,0	26,0	1,0	2000	13,0	4,8	25,4	56,8	49,5	37,8	0,19	59,0	93,0	1,4916
4586 synthet. KK-Kont. + 5 % Cr2O3	200,0	25,0	0,6	5000	17,7	17,0	17,2	48,1	40,7	38,3	0,10	36,0	97,5	1,4952

08440

POOR COPY 3

08441

Tabelle 7

Entmethylierungsversuche mit Witolrückstand über verschiedene Kontakte im Kilofen

Kontakt	Bedingungen				Ausb. in Gew.% bez. auf Ums.					Ums. Gew.%	Lstg. kg/v/h	Qualitätsdaten				
	Druck atü	Temp. °C	Belastg. v/v/h	Rückführung l/h (Nm³/m³)	C1	C2/C4	Vorlauf	Fraktion °C 100-115	Fraktion °C 109-111			Aromaten in Vol.% Vorlauf	Aromaten in Vol.% Fraktion °C 100-115	Aromaten in Vol.% Fraktion °C 109-111	Refraktion Fraktion °C 100-115	Refraktion Fraktion °C 109-111
Alumini-umsil. + 5 % MoO_3	200	22,0	0,89	5000	2,2	27,6	33,9	36,3	-	41,5	0,14	26,5	88,0	-	-	-
	150	26,0	0,89	5000	9,8	34,8	19,9	35,5	-	45,8	0,14	34,0	96,0	-	1,4938	-
Alumini-umsil. + 1 % MoO_3	200	23,0	0,90	5000	0,5	31,9	30,1	38,2	-	43,1	0,14	25,0	91,0	-	1,4900	-
Alumini-umsil. + 5% Cr_2O_3	200	25,0	0,5	5000	4,7	19,3	27,5	48,5	39,5	36,0	0,09	65,0	96,0	97,0	1,4939	1,4944
Al_2O_3 + 10 % MoO_3	100	27,5	0,89	1000 (25)	16,3	3,9	19,8	60,0	57,2	47,7	0,26	65,5	94,0	95,0	1,4925	1,4930
Al_2O_3 + 1 % MoO_3	200	27,5	0,92	5000 (25)	14,0	5,0	18,4	62,6	51,8	48,5	0,28	74,0	93,0	94,0	1,4910	1,4925

Diskontinuierliche DHD-Fahrweise

Al_2O_3 + 10% MoO_3	50	27,5	0,6	1000 (20)	18,1	20,8	61,1	48,0	39,9	0,15 (ohne Rgv.)	80	97,5	98,0	1,4950	1,4952

POOR COPY 3

Tabelle 8

Entäthylierung von Xylol über Aluminiumsilikat + 5 % MoO_3 in Gegenwart von Benzol

(Versuche im Kleinofen mit Wasserstoff im graden Durchgang)

Bedingungen					Ausb. i. Gew.% bez. auf Ums. (unter dem Xylolbereich neugebild. Prod. einschl. umges. Benzol)							Leistung	Arom.	n_D^{20}	
Druck ati	Temp. mV	Belastung v. Gem. v/h	l H_2/l Einspr. h	Benzol : Xylol	Gas + Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf (ohne eingesetztes C_6H_6)	Fraktion °C 100-115	Fraktion °C 109-111	von Einsatz umges. Benzol bez. auf einges. Benzol (Gew.%)	Ums.	Toluolfraktion 100-115° kg/v/h	Neubild. im Vorl.	109 ° 111	109 ° 111
100,0	25,0	0,9	5000	1:2	9,8	22,9	14,1	53,2	43,6	42,3	30,6	0,13	keine,	97,5	1,49
100,0	25,0	0,6	"	"	13,5	15,4	10,5	60,6	50,0	31,5	32,5	0,10	sogar Ver-	97,0	
100,0	26,0	0,6	"	"	14,0	19,5	6,8	59,7	49,2	20,4	36,4	0,115	br. an Arom.	96,5	1,49

Tabelle 9

Toluolherstellung aus xylolfreiem Witolrückstand, HF-Rückstand und Lösungsbenzol

(Versuche im 1,7 l Ofen mit Wasserstoff im graden Durchgang über HF-Kontakt)

Ausgangsprodukt	Bedingungen				Aus. (Gew.% bez. auf Umsatz)					Ums. Gew.%	Leistg. Toluolfraktion kg/v/h	Qualitätsdaten				
												Aromaten Vol. %			Refraktion	
	Druck ati	Temp. mV	Belastung v/v/h	l H_2/l Einspr./h	Gas + Verl.	Tiefkühlung	Vorlauf	Fraktion °C 100-115	Fraktion °C 100-109			Vorlauf	Fraktion °C 100-115	Fraktion °C 109-111	Fraktion °C 100-115	Fraktion °C 109-111
xylolfreier Witolrückstand	50	26,5	0,5	2000	31,4	2,0	30,9	36,3	23,1	38,5	0,065	64,0	86	91	1,4865	1,4900
HF-Rückst. aus Meosbierbaum	50	27,5	"	1000	45,4	5,9	12,8	35,9	25,0	33,7	0,06	56,5	92	93,5	1,4910	1,4920
	100	25-26,2	"	"	41,6	5,1	21,7	31,6	-	48,9	0,07	48	88,5	-	-	-
Lösungsbenzol	100	27,0	0,56	"	42,7	1,4	24,1	31,8	24,5	44,4	0,07	51	90	90	1,4892	1,4892

08942

POOR COPY 3

08443

Tabelle 10

Raffination einer nach dem Still'schen Innenabsaug-Verfahren hergestellten Toluol-Fraktion über Kontakt 58 II

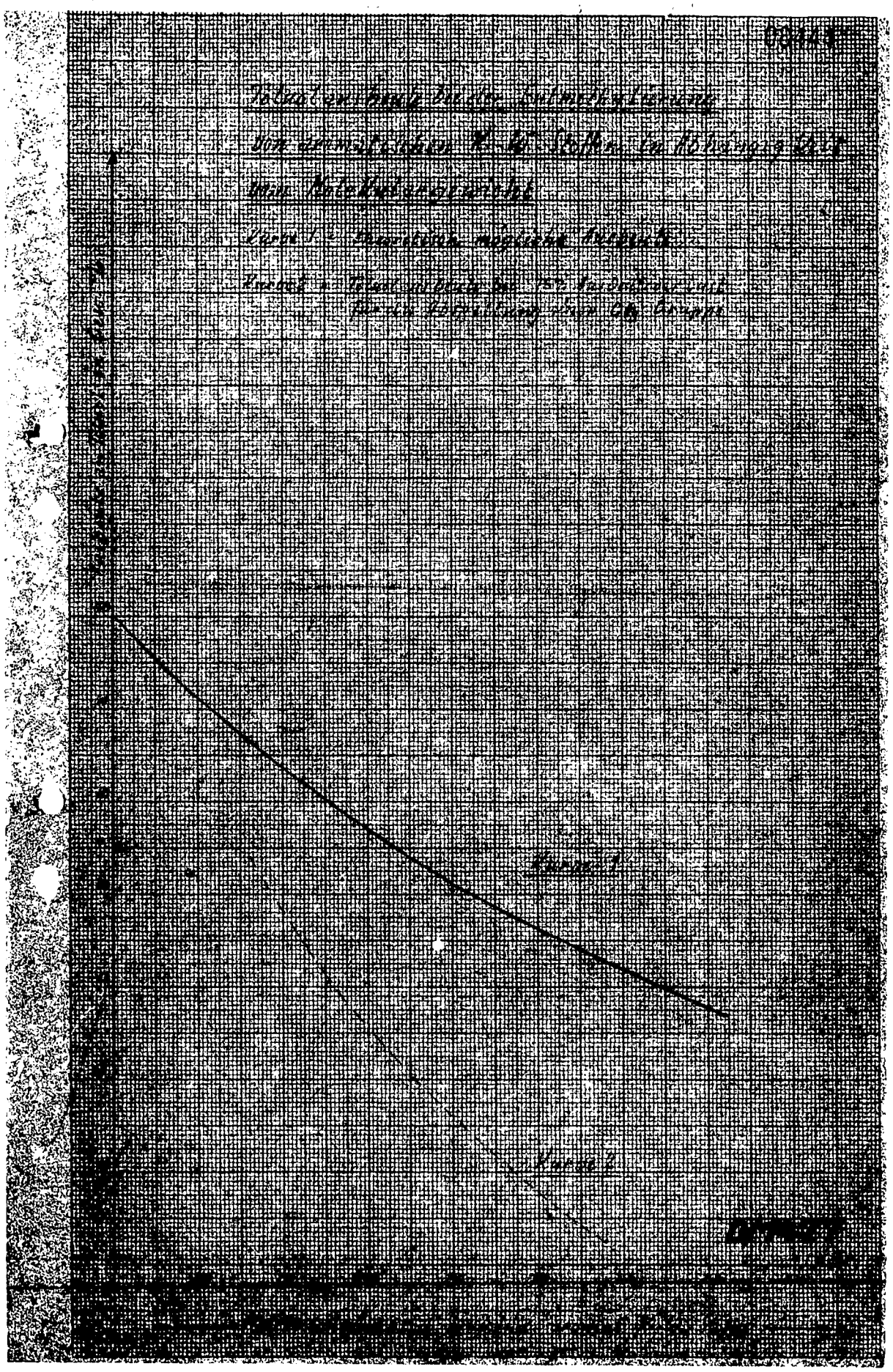
Temp. mV	Druck atü	Belastung v/v/h	Kreislaufgas auf 1 Lt I-Toluol	Ausb.d.stab.Anf.i.Gew.% bez.auf Einspr. An-fall	Tief-kühlung	Gas + Verl.	-100°C	100-115°C	109-111°C	Qual.d.Anf. d_{20}	Arom.+ Olef. 98%H2SO4	Qualität der Fraktionen bis 100°C Ar.+Olef. 98%H2SO4	n_D^{20}	109-110°C Vol.% Arom.	n_D^{20}	110-111°C Vol.% Arom.	n_D^{20}
476	50	0,6	5000	96,0	0,27	3,73	23,7	60,2	43,6	0,824	72,9	51,7	1,4510	85,0	1,4858	85,3	1,4860
485	50	0,6	5000	97,0	0,25	2,75	21,8	60,0	44,3	0,826	73,9	55,9	1,4520	88,0	1,4880		
502	50	0,6	5000	95,5	0,30	4,20	20,2	58,4	44,6	0,832	80,4	64,3	1,4601	89,5	1,4890		
510	50	0,6	5000	90,9	0,40	8,70	11,6	59,7	46,7	0,832	81,7	64,9	1,4601	86,5	1,4868	89,0	1,4886

Tabelle 11

Raffination des nach dem Still'schen Innenabsaug-Verfahren hergestellten Toluols über Al_2O_3 + 10 % MoO_3

Temp. mV	Druck atü	Belastung	Ausbeute des stab. Anfalls in Gew. % bez. auf Einspritzung An-fall	Tief-kühlg.	Gas + Verl.	-100 °C	100-115 °C	109-111 °C	Koks bez. auf Einspr. %	Qualität des Anfalles d_{20}	Ar.+Olef. 98%H2SO4	Qualität der Fraktionen -100°C Ar.+Olef. 98%H2SO4	100-115°C Vol.% Ar. a.d.Refr.	Brs.	n_D^{20}	109-111°C Vol.% Ar. a.d.Refr.	Brz.
480	15	0,75	96,0	0,0	3,2	18,7	63,1	54,2	0,38	0,844	88,7	87,0	91,5	1,4	1,4907	93,0	1,2
500	15	0,75	93,0	0,3	6,7	19,4	63,1	50,7	-	0,846	92,5	88,0	94,0	0,85	1,4924	95,0	0,65
510	15	0,75	95,5	0,59	3,9	18,6	66,5	52,8 108-111° 54,7	0,45	0,850	95,4	91,0	96,6	0,55	1,4939	97,5	0,4

POOR COPY 3



POOR COPY 3

16082

08445

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

DRAHTWORT Terasse Krefeld-Uerdingen

FERNSPRECHER Orts- und Schnellverkehr: Sammel-Nr. 40544, 40581 Fernverkehr: Nr. 40588

FERNSCHREIBER K 36 Köln 24 IG Leverkusen

GESCHÄFTSZEIT 8-17 Uhr, Sonnabend 8-13 Uhr Kasse von 10-12 Uhr außer Sonnabends

Wk/ab

Maschinentechn. A.L.Me.

17 MAI 1943

Erledigt:

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Krefeld-Uerdingen

An das

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.,
z. Hd. des Herrn Dr. O r l i c e k ,
Leuna Werke /Kr. Merseburg.

Krefeld-Uerdingen den 14.5.43

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unsere Zeichen
Dr.Or/Me	24b/3.4.43		Dir.-Abt. Dr.Adr/St

Betreff

Zyklohexanon-Oxydation.

Infolge Abwesenheit des Sachbearbeiters im physikalischen Labor können wir erst heute auf Ihre Frage nach der Mischungswärme von Anon-Zyklohexan zurückkommen. Bisher liegt hier ein Zahlenwert dafür nicht vor. Nach Um bau unseres Kalorimeters soll die Bestimmung jedoch schnellstens durchgeführt werden; wir werden Ihnen von dem Ergebnis Mitteilung machen.

Heil Hitler !

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

i.V. Dr. Ruiz Wilms

Ammon
z.Hd.

Ihre Zeichen Ihre N

Betreff

Beiliegend
über die E
Zyklohexan

Anlage:
1 Bericht.

POOR COPY 4

9908

I. G. Uerdingen

Ammoniakwerk-Merseburg
z.Hd.v.Herrn Dr.Olizek

08446

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unsere Zeichen	Krefeld-Uerdingen
Betreff			Techn.Abt.Schn/Nae. TA 39-5o	18.3.43

Beiliegend überreichen wir Ihnen einen Bericht über die Ermittlung der Gleichgewichtskurve Zyklohexan und Zyklohexanon.

Technische Abteilung

Anlage:
1 Bericht.

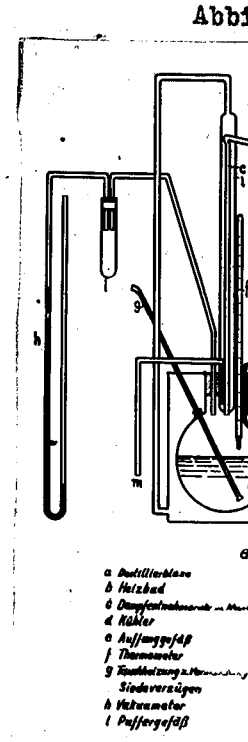
Masch... Eingan... Erledigt

Aktennot

Betr: Ermittlung von Gleich...
mit einer Apparatur n...

Zur Ermittlung der Bodenzah...
wendung einer graphischen M...
destillierenden Gemisches v...
stimmung in der "Verfahrens...
Kirschbaum beschrieben ist,
gebaut wurde.
Unsere Anordnung ist in der

Abbi...



Destillation...
von Gleichgew...
keitsg...

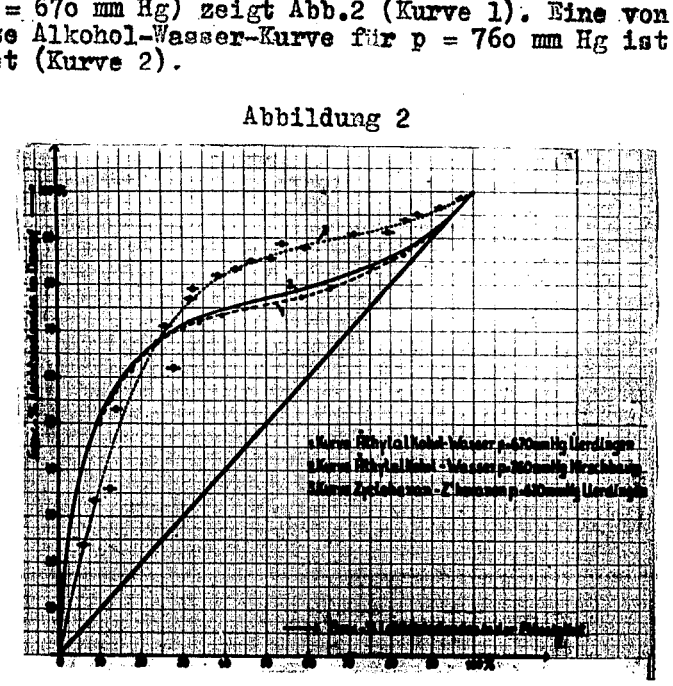
Kirschbaumsch...
Heizung: Wir beheizen ...
mantel de. Dampfentnahmerohre...
hintereinander an einen Höpp...
am Heizmantel des Dampf-Entna...
Grad höher als die Blase temp...
Dampfentnahmerohr Teilkonden...

POOR COPY

Zur Eichung der Apparatur wurde zunächst das Gemisch Äthylalkohol - Wasser untersucht: In die Dest.-Blase a (s.Abb.1) wurden Alkohol - Wasser-Gemische eingefüllt, mittels Thermostat aufgeheizt und die Vakuumpumpe angeschlossen. Der Druck von 67o mm Hg abs. wurde durch Fremdluftzufuhr (Grobregulierung) mittels des Hahnes p5 und Einstellung des Konstanthalters k (Feinregulierung) hergestellt. Bis zur Erreichung einer konstanten Siedetemperatur war der Hahn p1 so eingestellt, dass das Kondensat aus Behälter e in die Blase a zurückfloss. Sodann wurde die Verbindung von Gefäss e zur Blase a unterbrochen und die zur Analyse des Kondensats nötige Menge in Gefäss e gesammelt und abgefüllt. Vor und nach der Entnahme der Kondensatprobe wurden Proben aus der vorgelegten Flüssigkeit,aus Blase a gezogen. Sie wurden gemischt und so ein Mittelwert der Konzentration der Flüssigkeit gewonnen.

Die Bestimmung der Alkohol-Konzentration in den Flüssigkeits- und zugehörigen Dampfproben (Kondensat) mittels refraktometrischer Methode (Eintauchrefraktometer mit Thermostat) erwies sich als ungeeignet. Anscheinend war der Alkohol (vom technischen Lager) nicht frei von stärker brechenden Verunreinigungen z. B. Benzol oder Toluol. Es wurde daher die Zusammensetzung der Proben durch Spindeln des spez.Gewichtes bei konstanter Temperatur ermittelt. Die Abhängigkeit der Dampfzusammensetzung (Gew.-% Alkohol im Kondensat) von der Konzentration des vorgelegten Alkohol-Wasser-Gemisches, die Gleichgewichtskurve Alkohol-Wasser (für p = 67o mm Hg) zeigt Abb.2 (Kurve 1). Eine von Kirschbaum ermittelte Alkohol-Wasser-Kurve für p = 76o mm Hg ist zum Vergleich gezeichnet (Kurve 2).

Abbildung 2



Zyclohexan - Zyclohexanon.

Es hat sich dabei gezeigt, dass der Kirschbaums hen Verlauf. Vermutlich lassen sich diese Abweichen nicht erklären, denn die Alkohol-Wasser-Kurve für p = 5o mm Hg nach Kirschbaum verläuft unterhalb, von da ab oberhalb der 76o mm-Kurve, und es ist wohl anzunehmen, dass die Kurvenschar für 5o < p < 76o mm die Flächen zwischen den Grenzparametern stetig ausfüllt.

POOR COPY

POOR COPY

08449

So bleibt als Erklärung für die geringe Abweichung unserer Alkoholkurve von der Kirschbaumschen entweder eine Verunreinigung des benutzten Alkohols oder eine nicht ausreichende Erfüllung der Bedingung, dass zur Verhinderung von Teilkondensation im Dampfentnahmerohr dieses wesentlich höher als die Destillationsblase temperiert sein muss. Wir verzichteten jedoch auf Nachprüfung der Fehlerquellen, da für unsere Untersuchung die höchste Genauigkeit nicht erforderlich war und betrachteten unsere Apparatur als geeicht.

Es sollte nunmehr das Gemisch Cyclohexan-Cyclohexanon-Cyclohexanol untersucht werden.

Da die Siedepunkte von Cyclohexanon-Cyclohexanol nur wenig differieren (157 - 160°) und es zunächst auf die Trennung des leichtsiedenden Cyclohexan (81°) von dem Gemisch Cyclohexanon-Cyclohexanol ankam, und weiterhin in diesem Gemisch der Hauptbestandteil das Cyclohexanon war, wurde das Zweistoffgemisch: leichtsiedendes Cyclohexan im schwersiedenden Cyclohexanon untersucht.

Unsere Proben aus Flüssigkeit und Dampf wurden von Herrn Dr.Adrian zur Cyclohexanen-Bestimmung übernommen.

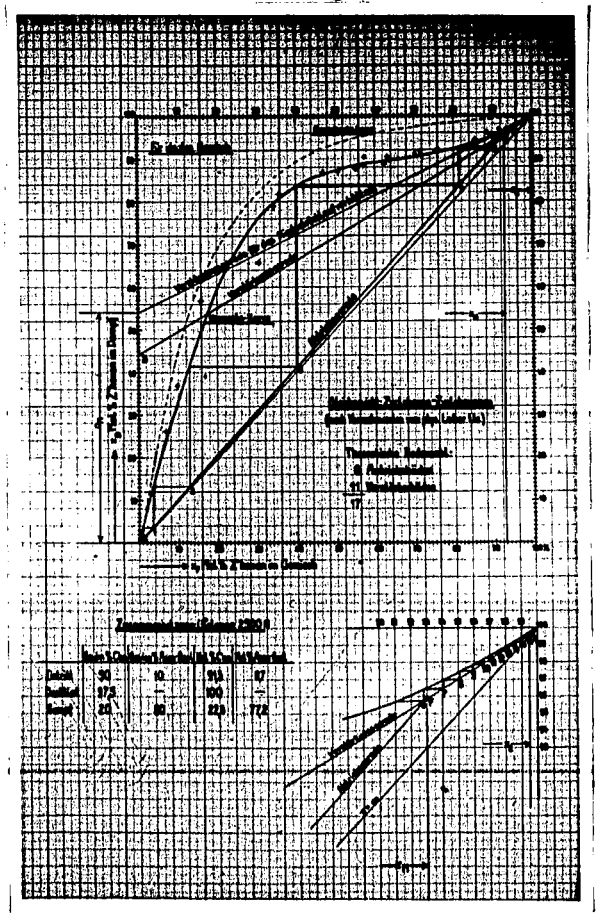
Wir geben das Resultat unserer Untersuchungen, die Gleichgewichtskurve Cyclohexan-Cyclohexanon in Abb.2 als Kurve 3 wieder. Die Streuung der Messpunkte ist wahrscheinlich auf Ungenauigkeit der Cyclohexanon-Bestimmung zurückzuführen.

Mit Hilfe der erhaltenen Gleichgewichtskurve konnte nunmehr die Berechnung der Kolonne zur Trennung von Cyclohexan vom Anon-Anol-Gemisch auf graphischem Wege durchgeführt werden.

(Siehe Bericht TA 39-5o vom 4.3.42)

In Abbildung 3 ist die Gleichgewichtskurve Cyclohexan-Cyclohexanon nach Umrechnung der Wertepaare (Flüssigkeit-Dampf) in Mol [illegible] gezeichneter Kurve (für ideales Gemisch) eingezeichnet.

Abbildung 3



Cyclohexan Cyclohexanon

FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT KREFELD-UERDINGEN

POOR COPY 4

POOR COPY

08450

Ammoniakwerk Merseburg

z.Hd.v.Herrn Dr.Ollizak

Techn. Abt. Schn/Neu. 18.3.43
TA 39-50

Anliegend überreichen wir Ihnen einen Bericht über die Ermittlung der Gleichgewichtskurve Zyklohexan und Zyklohexanon.

Technische Abteilung

ppa.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT KREFELD-UERDINGEN

54 Seiten ausser Postaufgang

Aus Abbildung 3 ist zu
im Gebiet hohen Cyclohe
Gemisches abweicht. Die
gewichtskurven war für
Für die Verstärkersäule
von Gleichgewichtskurve
nicht völlig befriedige
Verstärkerböden ausreic
vorsichtig, d.h. nach d
Das wesentliche Ergebni
wendigen Verstärkerböde
punkte (ca. 81° für Cy
und auch die Gleichgewi
Dies wurde weiter bestä
Trennung des vorliegend
(L 39).

Verteiler:

Herrn Dir.D
" Dr. Winnacker
" Dr. Adrian
" Dr. Ollieck

a.a.O.

POOR COPY

POOR COPY

Aus Abbildung 3 ist zu ersehen, dass die experimentelle Kurve besonders im Gebiet hohen Cyclohexangehaltes erheblich von der Kurve eines idealen Gemisches abweicht. Die erreichte Genauigkeit der Bestimmung von Gleichgewichtskurven war für die Abtriebssäule vollständig ausreichend.. Für die Verstärkersäule ist die Genauigkeit wie oft bei der Bestimmung von Gleichgewichtskurven für hohe Konzentrationen des Leichtsiedenden nicht völlig befriedigend. Jedoch werden die errechneten 11 theoretischen Verstärkerböden ausreichend sein, da die Kurve durch die Versuchspunkte vorsichtig, d.h. nach der ungünstigen Seite hin gelegt worden ist. Das wesentliche Ergebnis ist eine erheblich grössere Anzahl von notwendigen Verstärkerböden als die sehr weit auseinander liegenden Siedepunkte (ca. 81° für Cyclohexan und ca. 160° für Anon-Anol-Gemisch) und auch die Gleichgewichtskurve für ideales Gemisch erwarten liess. Dies wurde weiter bestätigt durch die praktischen Erfahrungen bei der Trennung des vorliegenden Gemisches an einer Kolonne im Versuchsbetrieb (L 39).

Verteiler:

Herrn Dir. D...
" Dr. Wiemacker
" Dr. Adrian
" Dr. Olicek
a.a.O.

Betrieb: C...

DIN-Format A 4

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

Cyclohexanol...

Kontaktofen.

7250 Ltr. Kontaktinhalt.
Betriebsdruck - 25 atü
Reaktionstemp. = 150° C
Prozess exotherm.
(~ 50000 WE je Ofen,
Dampfkühlung.)

63
68

4

Von der Phenolkolonne
12 x 120 kg Phenol/h.
450

M3877-16

POOR COPY 4

Kunststoffvorprodukte
Dr.Löwenberg

Leuna-Werke, den 30. August 1942

Aktennotiz

Die Luftoxydation des Cyclohexans.

Besprechungen in Uerdingen am 18.8.1942

Anwesend von Uerdingen: Herr Dr.Adrian
" Dr.Krey
von Leuna: " Dr.Korn
" Dr.Löwenberg.

In einer Besprechung in Uerdingen sind die neuesten Ergebnisse der Luftoxydation des Cyclohexans zwischen Uerdingen und Leuna ausgetauscht worden.

Zuerst wurde das von dem Sachbearbeiter gemeinsam mit Herrn Dr.Orlicek aufgestellte Schema der Leuna-Anlage durchgegangen.

Anläßlich einer Besprechung in Leuna am 24.11.41 mit den Uerdinger Sachbearbeitern war, wie aus dem Schema, das dem Bericht Dr.Löwenberg vom 14.1.42 beigegeben ist, hervorgeht, vorgesehen, daß Uerdingen die Oxydation durch Einspritzen von Natronlauge neutral bzw. schwach alkalisch durchführen wollte. Damit sollten die Korrosionsschwierigkeiten umgangen und die Bildung von Ester verhindert werden, die später in einer zusätzlichen Apparatur verseift werden mußten. Anschließend einer Besprechung in Uerdingen am 13.Jan.1942 (siehe Aktennotiz vom 14.1.42) wurde Leuna davon in Kenntnis gesetzt, daß diese Fahrweise sich nicht bewährte. Es ist uns deshalb empfohlen worden, sauer zu oxydieren und dann anschließend eine Druckverseifung durchzuführen. So entstand das Reaktionsschema, das Leuna zur Besprechung am 23. bis 26.März 42 (siehe Aktennotiz Dr.Löwenberg vom 30.März) nach Uerdingen mitbrachte. Inzwischen wurde in Uerdingen die Beobachtung gemacht, daß sich das Oxydationsgut in zwei Schichten trennen läßt und daß die getrennte Abnahme und Verarbeitung dieser Schichten gewisse Vorteile bringt, wobei der Hauptvorteil darin zu suchen ist, daß die untere Schicht fast die gesamte Säuremenge enthält. Uerdingen dachte sich den Fabrikationsgang so, daß die obere Schicht, die in der Hauptsache Cyclohexan, dann Anon, Anol und beträchtliche Mengen Ester neben Säure enthält, zuerst neutralisiert, dann vom Cyclohexan befreit und schließlich Anon Anol durch Destillation vom Ester getrennt wird. Der Ester sollte anschließend verseift werden.

Es war weiter vorgesehen, die untere Schicht nach Abtrennung der sich abscheidenden Adipinsäure gleichfalls zu verseifen.

Diese Anregungen zugrundlegend, ist das in diesem Bericht beigegebene Schema von Leuna ausgearbeitet worden.

Das Schema von Leuna.

Im Abgasweg ist zwecks Verhütung von Korrosionen vor der Ölwäsche eine Laugewäsche vorgeschaltet worden, die Ölwäsche selbst, die mit einem Anon-Anol-Gemisch betrieben wird, ist in diesem Schema mit übernommen worden. Dazu gekommen sind die Abscheider hinter den Oxydierern. Auf Anregung von Uerdingen ist der Laugeturm zur Verseifung des Oxydationsgutes in Wegfall gekommen, dafür ist für die obere Schicht eine Neutralisation mit anschließender Wasserwäsche vorgesehen. Das neutralisierte und gewaschene Gemisch aus Cyclohexan, Anon-Anol sowie Ester wird in der Cyclohexankolonne I drucklos von der Hauptmenge Cyclohexan befreit und der Sumpf der Kolonne in die Verseifung eingebracht, wo der im Gemisch enthaltene Esteranteil seine

POOR COPY

Verseifung erfährt. Nach Abtrennung der oberen Schicht und Auswaschung derselben mit Wasser erfolgt in der Cyclohexankolonne II mit einem Vakuum von 0,3 ata die Abtrennung des Restcyclohexans vom Anon-Anol, wobei zu gleicher Zeit das Wasser ausgekreist wird. In der Kolonne III erfolgt anschließend die Abtrennung des Anons, wobei als Sumpf Anol abgezogen wird, der durch Kondensation entstandene höhersiedende Anteile enthält, die im Schema mit HS bezeichnet sind. Dieses Anol-HS-Gemisch kann mit dem Anol aufgearbeitet werden, das nach Aufarbeitung des Rohproduktes aus der Cyclohexanol-Dehydrierung bzw. Luftoxydation nach Abtrennung des Anons als Sumpf hinterbleibt und ähnliche Kondensationsprodukte enthält.

Die untere Schicht wird nach Abschleudern der Adipinsäure verseift, wobei die Frage noch offensteht, ob dazu die gleiche Verseifungsanlage verwendet werden kann.

Sinngemäß werden alle auftretenden unteren ölhaltigen wässrigen Schichten bei den Destillationen, sowie die schwach alkalischen Waschwässer in der Wasser-Entölung entölt. Diese alkalischen Wässer enthalten nur geringe Natriumsalzmengen, sodaß sich deren Aufarbeitung auf freie Säure nicht lohnt.

Alle alkalischen Wässer werden in der Lauge-Entölung verarbeitet und der Sumpf der Kolonne zum Ansäuern in die Säureaufbereitung 2 eingebracht.

Das Schema von Uerdingen.

Das uns von Uerdingen übergebene neueste Schema der Oxydationsanlage (siehe Beilage) hat im Gasweg eine Natronlaugedruckwaschkolonne vorgesehen. Dahintergeschaltet sind die Gaskühler und Abscheider. Die Öldruck-Waschkolonne ist von Leuna übernommen worden, schließlich erfolgt in einer A-Kohle-Anlage die Restentölung. Dadurch, daß Leuna den Rückflußkühler aus Sondermaterial erstellen will und den Kühler oberhalb der Oxydierer anzubringen gedenkt, kann der Rückfluß durch eigenes Gefälle z.B. in das erste Beruhigungsgefäß eingeleitet werden, während Uerdingen die im Abscheider sich niederschlagenden neutralisierten vorzugsweise Cyclohexan-Mengen in die Cyclohexankolonne einspeist.

Die obere Schicht wird mit Natronlauge neutralisiert oder verseift und in einer hintergeschalteten zweiten Druckröhre mit Wasser gewaschen. Sowohl Lauge- als auch Waschwässer werden gemeinsam zur Entölung gegeben, während die neutralisierte obere Schicht zur Cyclohexankolonne geführt wird.

Auf die Aufarbeitung der unteren Schicht des Beruhigungsautoklaven geht das Schema nicht näher ein, es ist jedoch an das Abschleudern der nach Abkühlung auskristallisierenden Adipinsäure, an eine Verseifung des Zentrifugates unter Gewinnung von Anol sowie an die Aufarbeitung der Abbausäuren gedacht.

Das uns weiter von Uerdingen übergebene Schema der Produktführung der einzelnen Kolonnen ist dem Besprechungsbericht gleichfalls angeheftet.

Die Kolonnendimensionierungen sind vom Konstruktionsbüro Leuna (Herrn Dr. Orlicek) ausgelegt und auf die von Uerdingen gewünschten Produktmengen abgestimmt. Das Schema sieht wie in Leuna eine 1. Cyclohexankolonne, die drucklos gefahren wird, vor, während die 2. Cyclohexankolonne zur Entfernung des Restcyclohexans bei 200 mm Hg gefahren werden soll. Gleich wie in Leuna wird die Cyclohexanonkolonne mit 40 mm Hg betrieben. Weiter sind im Schema eine Entölungskolonne sowie eine Entwässerungskolonne vorgesehen.

Leuna hält es für bedenklich die Entölungskolonne sowie die Entwässerungskolonne sowohl für die Aufbereitung der Lauge- und Waschwässer aus der Cyclohexan-Oxydation als auch für das Rohprodukt der Luftoxydation des Cyclohexanols zu verwenden. Die bei der Cyclohexan-Oxydation anfallenden Öle aus der Entölungskolonne enthalten Cyclohexan während die aus dem Luftoxydationsprozeß des Cyclohexanols Cyclohexen enthalten. Das Einfahren dieser verschiedenen Produkte in den gleichen Trennbehälter zwecks Scheidung in eine obere wasserhaltige Öl- und eine untere ölhaltige Wasserschicht hält Leuna aus obigen Gründen nicht für angebracht.

Bei der Besprechung ergaben sich noch folgende Einzelheiten.

Die Oxydation.

Die Oxydation wird in Uerdingen immer noch mit dem einen Versuchsrohr betrieben. Schlossermangel hat es bis jetzt noch nicht ermöglichen lassen, weitere ein oder zwei Oxydationsrohre aufzustellen, um dadurch die Möglichkeit zu erhalten, die im Großbetrieb vorgesehene Fahrweise, die Oxydierer entweder hintereinander oder nebeneinander zu betreiben, einmal im Versuchsmaßstab zu erproben.

Leuna brachte die Frage nochmals auf eine geringere Anoxydation und auf die damit verbundene Möglichkeit der Herabdrückung unerwünschter Säuren sowie der Kondensationsprodukte. Uerdingen glaubt, daß eine geringere Anoxydation als 10% keinen praktischen Gewinn mehr bringen wird. Zudem erschwert der ohnehin schon hohe Cyclohexankreislauf die Vermeidung von Verlusten und setzt die Dimensionierungen der Anlage noch weiter hinauf.

Herr Dr. Wolf erprobt zur Zeit in Leuna, durch Zugabe von Wasser bei der Oxydation des Methylcyclohexanons zur Methyladipinsäure die Bildung von Kondensationsprodukten des Cyclohexanons zu verhindern. Herr Dr. Adrian hat für die Cyclohexan-Oxydation schon ähnliche Gedankengänge erwogen, nur konnten die experimentellen Prüfungen noch nicht durchgeführt werden.

Die Verseifung des Oxydationsöles.

Die Verseifung wird in einem Rührkessel von ca. 12 m^3 Inhalt mit einem Rührer mit 60 Umdrehungen innerhalb 24 Stunden durchgeführt. Die Anlage läuft diskontinuierlich. Zu Beginn der Verseifung werden ca. 2 Stunden am Rückfluß gekocht und anschließend das Anon-Anol durch aceotrope Destillation übergetrieben. Die Verseifung wird mit folgenden Ansätzen durchgeführt:

ca. 4 t Oxydationsöl werden mit 1500 kg NaOH (50%ig) und 3 m^3 Wasser versetzt, die sich aus 1 m^3 Wasser, das aus der vorhergehenden Verseifung stammt sowie 2 m^3 Frischwasser zusammensetzen.

Uerdingen glaubt, daß zur Verseifung und Abtreibung des Anon Anol Gemisches sicher geringere Zeiten nötig sind, da der zur Apparatur gehörige Kühler zu klein ausgelegt worden ist, der durch ein größeres Aggregat ersetzt werden soll.

Anläßlich des Besuches von Herrn Dr. Adrian am 12. und 13. März 1942 war verabredet worden, daß Uerdingen eine größere Menge Verseifungsprodukt nach Leuna sendet, damit dort eine Großdestillation durchgeführt werden kann, mit dem Ziele, das dabei anfallende Anon über das Oxim in Luran überzuführen und das Anol in unserer Dehydrieranlage zum Anon zu oxydieren. Dr. Adrian führte dazu aus, daß in Uerdingen im Hauptlabor Versuche laufen, Anon mit Formaldehyd zu kondensieren und daß von dieser Seite aus das in Uerdingen hergestellte Anon-Anol Gemisch beansprucht wird, weshalb die Lieferung nach Leuna unter-

blieben sei. Dazu wurde von Leuna wie folgt Stellung genommen.

Es ist für die Weiterentwicklung des Oxydationsproblems besonders zur Klärung verschiedener Destillationsfragen von Wichtigkeit, daß Leuna möglichst bald in die Lage versetzt wird, eine größere Menge dieses Verseifungsproduktes aufarbeiten zu können. Die Frage des Estergehaltes steht immer noch offen, auch ist die Frage der Dehydrierung und die der Luftoxydation dieses Anols im Hinblick auf die Verseifungszahl noch ungeklärt. Uerdingen wurde gebeten, die bisher hergestellten Versuchsmengen in Höhe von ca. 50 t nach Leuna zu geben. Um jedoch die dortigen Kondensationsversuche dadurch in ihrer Weiterentwicklung nicht zu beeinträchtigen erklärt sich Leuna bereit, Reinanan in der entsprechenden Menge nach Uerdingen zu senden. Mit dieser Regelung wären am besten die noch offenen Fragen zu klären und Uerdingen hätte sich die Aufarbeitung des Gemisches erspart. In diesem Sinne wird Herr Dr.Adrian in einer in Kürze stattfindenden Besprechung der betreffenden Sachbearbeiter diese Vorschläge unterbreiten und uns darüber berichten.

Leuna hat auf Grund eigener Versuche, die mit Oxydationsölen angestellt worden sind, die aus der Uerdinger Versuchsanlage stammen, den Eindruck, daß die Lösung des Verseifungsproblems von großer Wichtigkeit für die weitere Aufarbeitung des Produktes sowie für die Ausgestaltung des Fabrikationsganges der Anlage ist.

Uerdingen sieht, wie aus dem beigegebenen Schema hervorgeht, vor, hinter den Oxydierern eine Natronlaugedruckwäsche nachzuschalten und hat, wie schon früher einmal geplant, vor, die obere Schicht aus den Beruhigungsabscheidern, also "das Oxydationsöl" mit den gesamten Mengen Cyclohexan erst zu verseifen. Um diese Fahrweise erst einmal in der dortigen Versuchsanlage prüfen zu können, wird Uerdingen in nächster Zeit ein Verseifungsrohr zur Aufstellung bringen.

Leuna gibt zu bedenken, daß die Belastung der Verseifer oder auch Neutralisierer doch ganz wesentlich herabgesetzt wird, wenn man daran denken würde, trotz auftretender Korrosionsfragen zuerst die ca. 90% Cyclohexan abzudestillieren und erst dann die Weiterbehandlung vorzunehmen. Uerdingen macht darauf aufmerksam, daß beim Abdestillieren des Cyclohexans Harzbildung auftritt. Die Uerdinger Versuchsanlage destilliert ja das Cyclohexan vom Oxydationsöl ab, wobei sich in den Verdampfern und an den Teilen der Kolonne, an der die Einspritzung erfolgt, sich diese Harzbildung zeigt. Leuna sieht trotzdem in dieser Fahrweise eine ganz erhebliche Entlastung der nachgeschalteten Aggregate was der schlechten Verseifbarkeit des Produktes wegen von Wichtigkeit ist. Da der Prozeß wesentlich von den Cyclohexanverlusten abhängig ist, wird jeder weitere Prozeß, bei dem das Cyclohexan durchgeschleust werden muß, eine Quelle von Cyclohexanverlusten darstellen. Vielleicht ist es möglich, durch eine den Verhältnissen besser angepaßte Verdampferform diese Harzbildung mit allen ihren Schwierigkeiten zu unterbinden.

Die untere Schicht.

Die Bearbeitung der unteren Schicht aus [illegible] in Uerdingen keine neuen Ergebnisse gebracht. Von Seiten Leunas ist darauf hingewiesen worden, daß man zur Vermeidung von Cyclohexanverlusten der unteren Schicht Beachtung schenken muß. Die Isolierung der in der unteren Schicht enthaltenen Adipinsäure wurde in Leuna mit Vorteil so durchgeführt, daß man die untere wässrige Schicht mit der 2- bis 3-fachen Menge Wasser versetzt, bei ca. 60-70° das Produkt kräftig durchwirbelt, dann absitzen läßt und abkühlt. Nach Abdestillation des Wassers erhält man die Adipinsäure in einer wesentlich günstigeren Form als bei direkter Zentrifugierung des abgekühlten Ausgangs-

08457

produktes. Auch sind die Mengen der auf diese Art gewinnbaren Dicarbonsäuregemischen größer.

Uerdingen rechnet damit, daß sich aus der unteren Schicht einschl. des Wassers ca. 10-12% an Adipinsäure gewinnen lassen.

Neuere Ausbeutezahlen der Uerdinger Versuchsanlage.

Die Versuchsapparatur lieferte während eines Fahrversuches:

68,9%	6 000 kg	Oxydationsöl
8,1%	700 kg	Wasser aus der Cyclohexan-Destillation
14,9%	1 300 kg	untere Schicht (ohne Wasser)
8,1%	700 kg	Wasser in der unteren Schicht
100,0%	8 700 kg.	

6 000 kg Oxydationsöl + 1 300 kg untere Schicht (ohne Wasser) = 7 300 kg Oxydationsprodukt.

Es haben die jüngsten Versuche gezeigt, daß aus 100 kg Cyclohexan 112 - 120 kg Oxydationsprodukt zu erhalten sind. Unter Oxydationsprodukt ist zu verstehen, das vom Cyclohexan befreite Oxydationsöl der oberen Schicht + untere Schicht - Wasser.

112 kg Oxydationsprodukt entsprechen 100 kg Cyclohexan
7300 kg Oxydationsprodukt 6 500 kg Cyclohexan.

Aus 100 kg Oxydationsprodukt lassen sich 55 kg Anol-Anon gewinnen, aus 7300 kg Oxydationsprodukt lassen sich 4000 kg Anon-Anol gewinnen, aus 6500 kg Cyclohexan fallen also an 4000 kg Anon-Anol-Gemisch.

Anon-Anol bezogen auf Cyclohexan = 62%.

Aus einem anderen Versuch, der über 12 Stunden durchgeführt wurde, sind aus der Cyclohexan-Destillation 552 kg Sumpf als Oxydationsöl abgezogen worden, wobei 69 kg Wasser ausgekreist wurden. Während dieser Zeit lieferte der Beruhigungsraum als untere Schicht eine Mischung von 126 kg Säure + 65 kg Wasser.

68,0%	552 kg	Oxydationsöl
8,5%	69 kg	Wasser aus der Cyclohexan-Destillation
15,5%	126 kg	untere Schicht (ohne Wasser)
8,0%	65 kg	Wasser in der unteren Schicht
100,0%	812 kg.	

In 552 kg Oxydationsöl + 126 kg untere Schicht (ohne Wasser) 678 kg Oxydationsprodukt

wurden 381 kg Anon-Anol-Gemisch = 56,3% bezogen auf Oxydationsprodukt gefunden.

Nach der Umrechnung 112 kg Oxydationsprodukt entsprechen 100 kg Cyclohexan, werden für die 678 kg Oxydationsprodukt 605 kg Cyclohexan als Einsatz benötigt. Daraus berechnet sich das

Anon-Anol-Gemisch bezogen auf Cyclohexan zu 63%.

Bei einem schon erreichten Verhältnis:

100 kg Cyclohexan 120 kg Oxydationsprodukt werden für 678 kg Oxydationsprodukt 665 kg Cyclohexan gebraucht, das sind 67,5% Anon-Anol Gemisch bezogen auf Cyclohexan.

Zu den Ausbeutezahlen läßt sich zusammenfassend sagen, daß die praktisch erreichten Ausbeuten auf gleicher Höhe liegen wie sie damals schon von Herrn Dr. Krey angegeben und in der Aktennotiz vom 30. März 1942 niedergelegt wurden. Auf Grund damaliger Versuche war mit

...6-

einem Anon-Anol
dationsprodukt,

Hinsichtlich de
schiedenen bish
die Aufarbeitun
Auf Grund des a
Anoxydation des
die Fragen noch
meinsam mit dem
al von der Haup
10-15% des Gesa
nen, ob man z.B
dukt erst neutr
meinsam mit dem
zuerst neutrali
man gleich die

Herr Dr. Adrian
stammende obere
sicht zu stelle

Verteiler:

Herrn Dir. Dr. v
" Dir. Dr. G
" Dr. A
" Dr. K
" Dr. S
" Dr. O
" Dr. W
" DI. S
" Dr. L

einem Anon-Anol-Betrag in Höhe von 54%, bezogen auf das gesamte Oxydationsprodukt, nach Abzug des Wassers gerechnet worden.

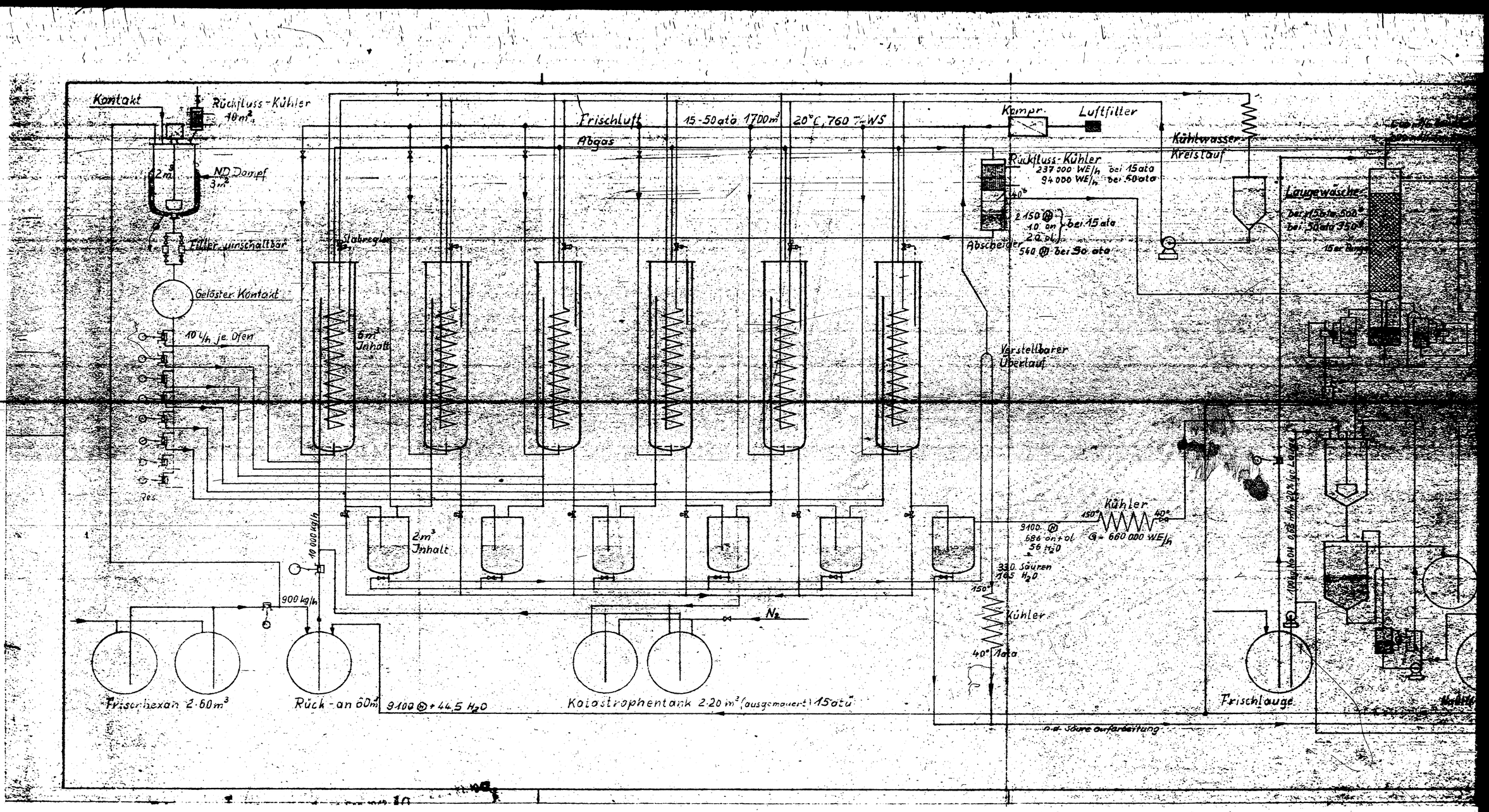
Hinsichtlich des Fabrikationsganges läßt sich, wie schon aus den verschiedenen bisher aufgestellten Schemas hervorgeht, sagen, daß über die Aufarbeitung des Oxydationsgutes noch keine Klarheit besteht. Auf Grund des augenblicklichen Standes glaubt Uerdingen nur mit einer Anoxydation des Cyclohexans mit ca. 10% rechnen zu können. Es sind die Fragen noch nicht geklärt, ob man nun das Oxydationsprodukt gemeinsam mit dem Cyclohexan zuerst in einer Kolonne aus Sondermaterial von der Hauptmenge Cyclohexan befreien soll, um dann mit nur ca. 10-15% des Gesamtproduktes die Weiterverarbeitung vornehmen zu können, ob man z.B. das vom Cyclohexan größtenteils freie Oxydationsprodukt erst neutralisieren oder gleich verseifen soll oder ob man gemeinsam mit dem Cyclohexan, also in bedeutend größeren Aggregaten, zuerst neutralisieren, um vom Sondermaterial frei zu kommen, oder ob man gleich die Verseifung vornehmen soll.

Herr Dr.Adrian hatte die Liebenswürdigkeit, uns aus neuen Versuchen stammende obere und untere Schicht zur Bearbeitung in Leuna in Aussicht zu stellen.

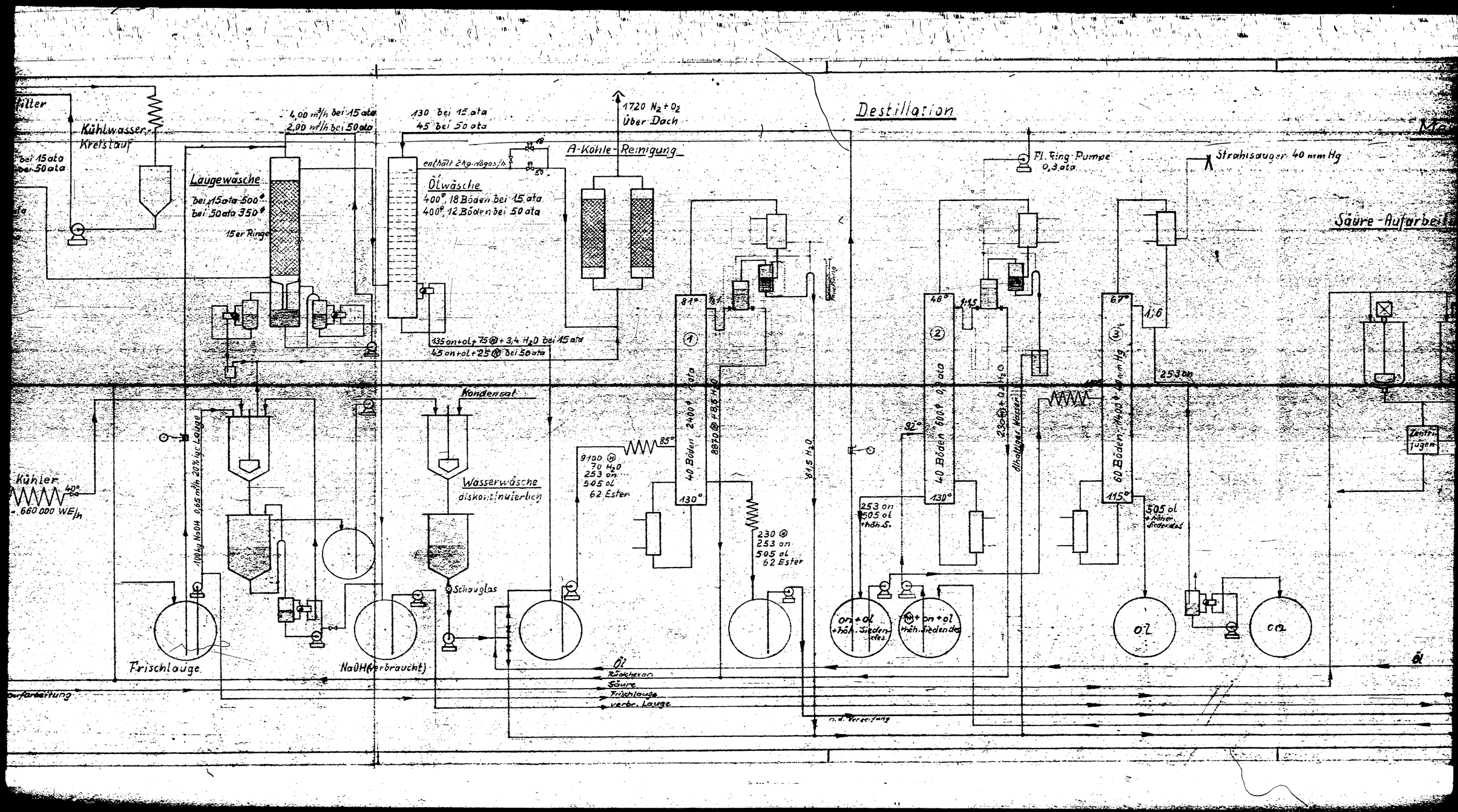
Krauter

Verteiler:

Herrn Dir.Dr.v.Staden
" Dir.Dr.Giesen
" Dr.Adrian, Uerdingen
" Dr.Korn
" Dr.Sackmann
" Dr.Orlicek
" Dr.Wolf
" DI.Söhngen
" Dr.Löwenbe.


Kontakt
Rückfluss-Kühler
10 m²
2 m³
ND Dampf
3 m²
Filter umschaltbar
Gelöster Kontakt
10 t/h je Ofen
Frischluft
Abgas
15-50 ata 1700 m³
20°C, 760 mm WS
Kompr.
Luftfilter
Kühlwasser-Kreislauf
Rückfluss-Kühler
237 000 WE/h bei 15 ata
94 000 WE/h bei 50 ata
40°
2 150 @ 10 on 2 ol bei 15 ata
540 @ bei 50 ata
Abscheider
Laugewäsche
bei 15 ata 500 m³
bei 50 ata 950 m³
15 at Lauge
Stabregler
6 m³ Inhalt
Verstellbarer Überlauf
2 m³ Inhalt
10 000 kg/h
900 kg/h
N₂
Kühler
150°
40°
9100 @ 686 on + ol 56 H₂O
Q = 660 000 WE/h
330 Säuren 165 H₂O
Kühler
150°
40° 1 ata
Frischhexan 2·60 m³
Rück-an 60 m³
9100 @ + 44,5 H₂O
Koiostrophentank 2·20 m³ (ausgemauert) 15 atü
Frischlauge
100 kg NaOH 0,25 m³ 20% ige Lauge
n. d. Säure aufarbeitung

POOR
COPY


Destillation
Kühlwasser Kreislauf
Laugewäsche
bei 15 ata 500 ℓ
bei 50 ata 350 ℓ
15er Ringe
4,00 m³/h bei 15 ata
2,00 m³/h bei 50 ata
130 bei 15 ata
45 bei 50 ata
1720 N₂ + O₂
Über Dach
A-Kohle-Reinigung
enthält 2 kg Ölgas/h
Ölwäsche
400°, 18 Böden bei 15 ata
400°, 12 Böden bei 50 ata
135 on+ol+75 Ⓦ + 3,4 H₂O bei 15 ata
45 on+ol+25 Ⓦ bei 50 ata
Fl. Ring Pumpe 0,3 ata
Strahlsauger 40 mm Hg
Säure-Aufarbeit
Kondensat
Kühler
660 000 WE/h
100 kg NaOH 0,65 m³/h 20% ige Lauge
Wasserwäsche diskontinuierlich
Schauglas
Frischlauge
NaOH (verbraucht)
9100 Ⓦ 70 H₂O 253 on 505 ol 62 Ester
40 Böden 2400 ℓ/h
8870 Ⓦ 185 H₂O
230 Ⓦ 253 on 505 ol 62 Ester
315 H₂O
253 on 505 ol +höh. S.
40 Böden 600 ℓ/h
230 Ⓦ + 2 H₂O
60 Böden, Hg ø
505 ol + höher siedendes
Zentrifugen
Öl
Rückstand
Säure
Frischlauge
verbr. Lauge
n. d. Veresterung
Aufarbeitung

POOR COPY

Schema der Cyclohexanoxy

Mengen in kg/h!

Pumpe

Strahlsauger 40 mm Hg

Säure-Aufarbeitung

Verseifung

Lauge-Entölung

Wasser-Entölung

67°

1,6

253 ab

60 Böden, Ø 600 mm

115°

505 ol

Zentri-fugen

400

Filter

Dampf

Kondensat

Wasserwasche

Tauchung

Tauchung

H_2SO_4

Abwasser

Lauge

Öl

Öl

Frisch-lauge

verbrauchte Lauge

Dampf einblasen

Säure-Aufbereitung Nº 2

Wasser+Öl

Lauge

ölhaltiges Wasser

Leuna Werke, den 15.7.42 Wk.
geändert in d. 17.9.42 Wk

POOR
COPY

08461

Mengen in kg/h !

Schema der Cyclohexanoxydation

Säure-Aufarbeitung

Verseifung

Lauge-Entölung

Wasser-Entölung

Zentri-fugen

Filter

Dampf

Kondensat

Tauchung

Tauchung

400

Wasserwäsche

Frischlauge

verbrauchte Lauge

Dampf auf Kolonne ④

Öl

Öl

Öl

Öl

H_2SO_4

Säure-Aufbereitung № 2

Wasser + Öl

Abwasser

Lauge

Lauge

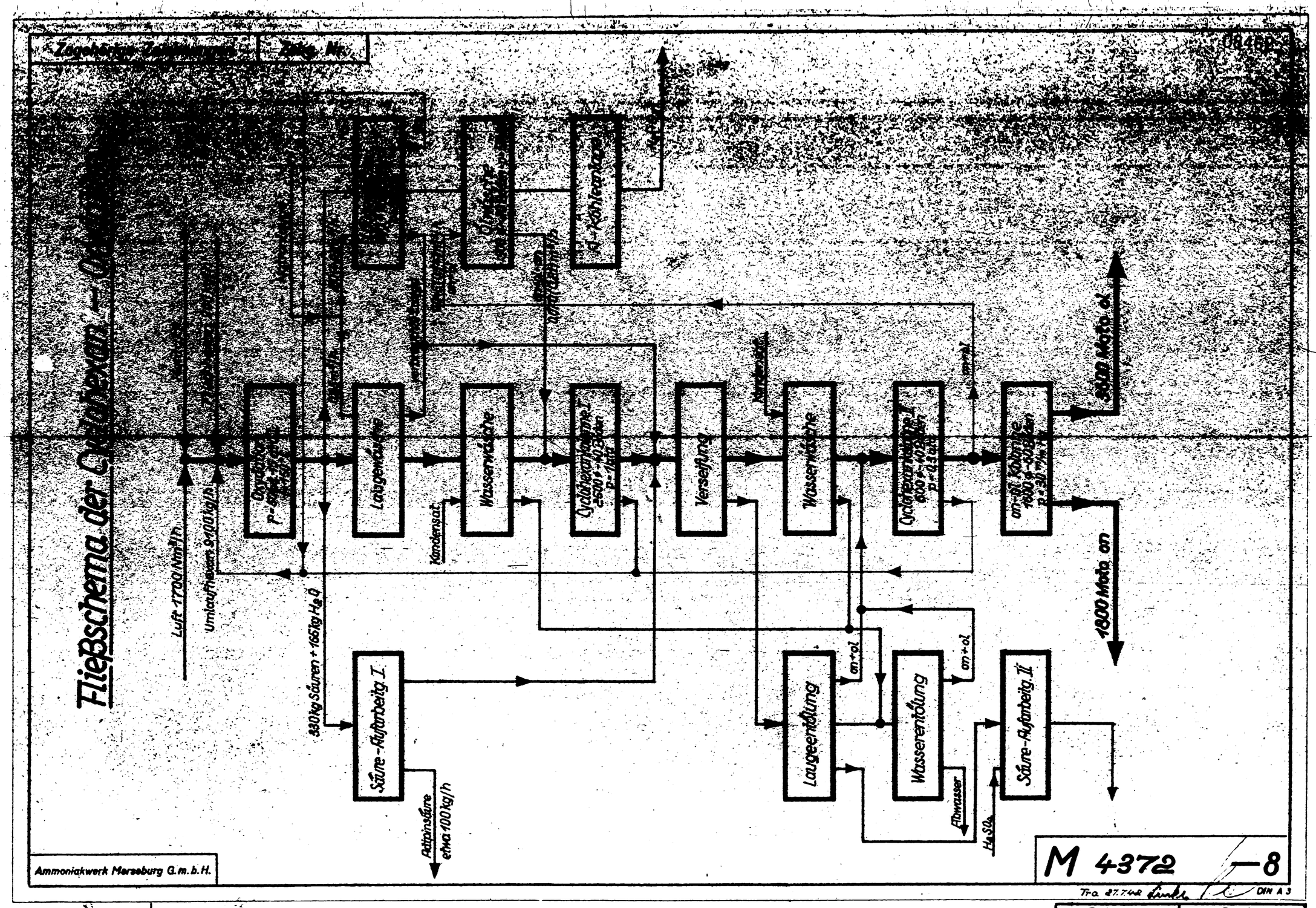
ölhaltiges Wasser

Leuna Werke, den 15.7.42 Hd.
geändert in a) 17.8.42 HK

BSk. 10a

POOR COPY

4


Fließschema der
Luft 1700 Nm³/h
Umlaufgasgem. 9-900 kg/h
330 kg Säuren + 165 kg H₂O
Kondensat
Attapulgite etwa 100 kg/h
1800 Mole am
Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
M 4372 — 8
DIN A 3
Betrieb:
Fachgruppe:
Bau-Nr.

POOR
COPY

08463

Leuna-Werke, den 7.7.1942 Lin/Si.

Besprechungsbericht

Ort: Büro Dr. Orlicek
Tag: 6.7.1942

Gegenstand: Cyclohexan-Oxydation

Anwesend die Herren:

Dr. Löwenberg
Dr. Orlicek
Ing. Weith
Ing. Linke

Das vorliegende, neue Schema wurde in allen Teilen durchgesprochen und folgende, ergänzende Angaben gemacht. In die Säure-Abscheider ist eine Heizschlange einzubauen um das Festwerden der unteren Schicht zu verhindern. Die Wasser- und Laugemengen für die Wäschen werden von Dr. Löwenberg noch angegeben. Anstelle der Rührwerke in der Wasser- und Laugewäsche sollen evtl. Mischpumpen vorgesehen werden. Die Flüssigkeiten laufen dann in Absitzbehälter. Die Wasserwäsche soll evtl. diskontinuierlich betrieben werden. Herr Dr. Löwenberg will diese Frage noch endgültig klären. Für die Cyclohexankolonne wurde angegeben, daß die Sumpftemperatur 130° beträgt und daß im Sumpf etwa 25 Mol% Cyclo-Hexan enthalten sind. Herr Dr. Löwenberg prüft, ob das Anon - Anol im Bau Me 975 destilliert werden kann. Für die Kolonne mit 0,3 ata Betriebsdruck wird eine Flüssigkeitsringpumpe und für die Kolonne mit 40 mm HgS ein Strahlsauger vorgesehen. Für die Zentrifuge zur Gewinnung der Adipin-Säure wurden folgende Angaben gemacht:

Einsatz: 500 kg/h
Roh-Adipinsäure: ca. 100 kg/h
Wasser + Säure: ca 400 kg/h

Soweit bekannt, wurde die Anzahl und die Größe der Lagerbehälter festgelegt. Das Schema wird vom Berechnungsbüro auf den neuesten Stand gebracht und Herrn Dr. Löwenberg zur weiteren Ergänzung zugeleitet.

Verteiler:

OI. Dr. Sachsse
Dr. Löwenberg
Dr. Orlicek
Dr. Wolf
DI. Söhngen
Ing. Weith
Ing. Linke
1 x Akten

Linke

POOR COPY

08464

Leuna-Werke, den 7.7.1942 Lin/Si.

Besprechungsbericht

Ort: Büro Dr. Orlicek
Tag: 6.7.1942

Gegenstand: Cyclohexan-Oxydation

Anwesend die Herren:

Dr. Löwenberg
Dr. Orlicek
Ing. Weith
Ing. Linke

Das vorliegende, neue Schema wurde in allen Teilen durchgesprochen und folgende, ergänzende Angaben gemacht. In die Säure-Abscheider ist eine Heizschlange einzubauen um das Festwerden der unteren Schicht zu verhindern. Die Wasser- und Laugenmengen für die Wäschen werden von Dr. Löwenberg noch angegeben. Anstelle der Rührwerke in der Wasser- und Laugewäsche sollen evtl. Mischpumpen vorgesehen werden. Die Flüssigkeiten laufen dann in Absitzbehälter. Die Wasserwäsche soll evtl. diskontinuierlich betrieben werden. Herr Dr. Löwenberg will diese Frage noch endgültig klären. Für die Cyclohexankolonne wurde angegeben, daß die Sumpftemperatur 130° beträgt und daß im Sumpf etwa 25 Mol% Cyclo-Hexan enthalten sind. Herr Dr. Löwenberg prüft, ob das Anon - Anol im Bau Nr 975 destilliert werden kann. Für die Kolonne mit 0,3 ata Betriebsdruck wird eine Flüssigkeiteringpumpe und für die Kolonne mit 40 mm HgS ein Strahlsauger vorgesehen. Für die Zentrifuge zur Gewinnung der Adipin-Säure wurden folgende Angaben gemacht:

Einsatz: 500 kg/h
Roh-Adipinsäure: ca. 100 kg/h
Wasser + Säure: ca 400 kg/h

Soweit bekannt, wurde die Anzahl und die Größe der Lagerbehälter festgelegt. Das Schema wird vom Berechnungsbüro auf den neuesten Stand gebracht und Herrn Dr. Löwenberg zur weiteren Ergänzung zugeleitet.

Verteiler:

OL Dr. Sackmann
Dr. Löwenberg
Dr. Orlicek
Dr. Wolf
DI. Söhngen
Ing. Weith
Ing. Linke
1 x Akten

Linke

POOR COPY

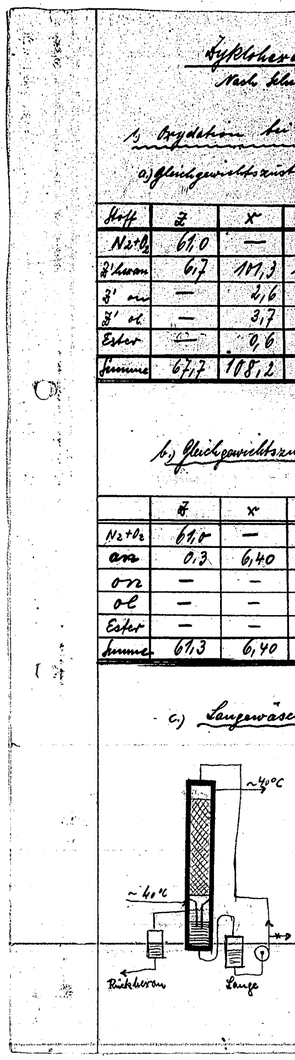
84 — 98 C8465

Gleichgewicht Cyclohexan-Cyclohexanon (98,2%)

Gew % Cyclohexan im Dest.	Gew % Cyclohexan im Sumpf
99,4	98,68
99,4	98,68
99,35	98,6
99,35	98,45
99,25	98,15
99,1	97,91
98,8	97,41
98,67	96,86
98,02	95,05
97,65	92,42
98,03	92,5
97,97	92,1
97,96	91,58
97,96	90,8
97,55	89,8
97,55	88,1
97,2	86,0
96,72	82,0
95,85	76,3
95,93	60,0
91,38	49,6
90,17	44,6
89,05	38,3
86,2	30,0
77,0	19,9
66,6	13,8
57,5	10,0
47,3	7,3
40,4	6,4
16,2	3,7
6,5	0,6
0,5	0,5
0	0,2

Mey.

POOR COPY 4



POOR COPY

1.7.42. Wf.

08466

Cyclohexan – Oxydation

Nach Schema Zchg Nr. Bsk. 19

1.) Oxydation bei 50 ata Zugeben: 9100 kg/h Cyclohexan
+ 686 " Cyclon + Cyclol + Ester
+ 1720 " $N_2 + O_2$

a.) Gleichgewichtszustand bei 150 °C.

Stoff	Z	X	ZZ	$\frac{p_0}{P}$
N_2+O_2	61,0	—	61,0	—
Cyclohexan	6,7	101,3	108,0	0,108
Cyclon	—	2,6	2,6	0,016
Cyclol	—	3,7	3,7	0,014
Ester	—	0,6	0,6	0,008
Summe	67,7	108,2	175,9	—

Z = Anzahl Mole im Gas
X = " " " mit Flüssigk.
ZZ = " " gesamt = X+Z
p_0 = Sättigungsdruck des reinen Stoffes
P = Gesamtdruck

Mgr n = 9100 kg/h Cyclohexan = 108,8 Mol
= 253 " Cyclon = 2,6 "
371 " Cyclol = 3,7 "
62 " Ester = 0,6 "
1720 " Inerte = 61,0 "
11506 kg/h = 175,9 Mol/h

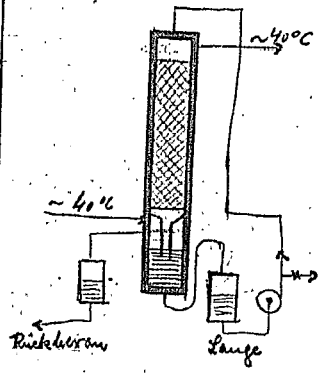
b.) Gleichgewichtszustand bei 40 °C:

	Z	X	n	$\frac{p_0}{P}$
N_2+O_2	61,0	—	61,0	—
Cyclon	0,3	6,40	6,7	0,005
Cyclol	—	—	—	0,0003
Ester	—	—	—	0,0....
Summe	61,3	6,40	68,7	0,0....

Im Abgaskühler abzuführende Wärmemenge

61 · 7 · (150–40) = 47 000 WE/h
6,4 · 7300 = 47000 "
Q_1 = = 94000 WE/h

c.) Laugewäsche



eff. Gasvolumen:

$V = 61{,}3 \frac{314 \cdot 313}{50 \cdot 288} = 32{,}5\ m^3/h \cong 1725\ kg$

Tragbelastung 20 m³/m² h, k = 3,4 (15 mm Ring)

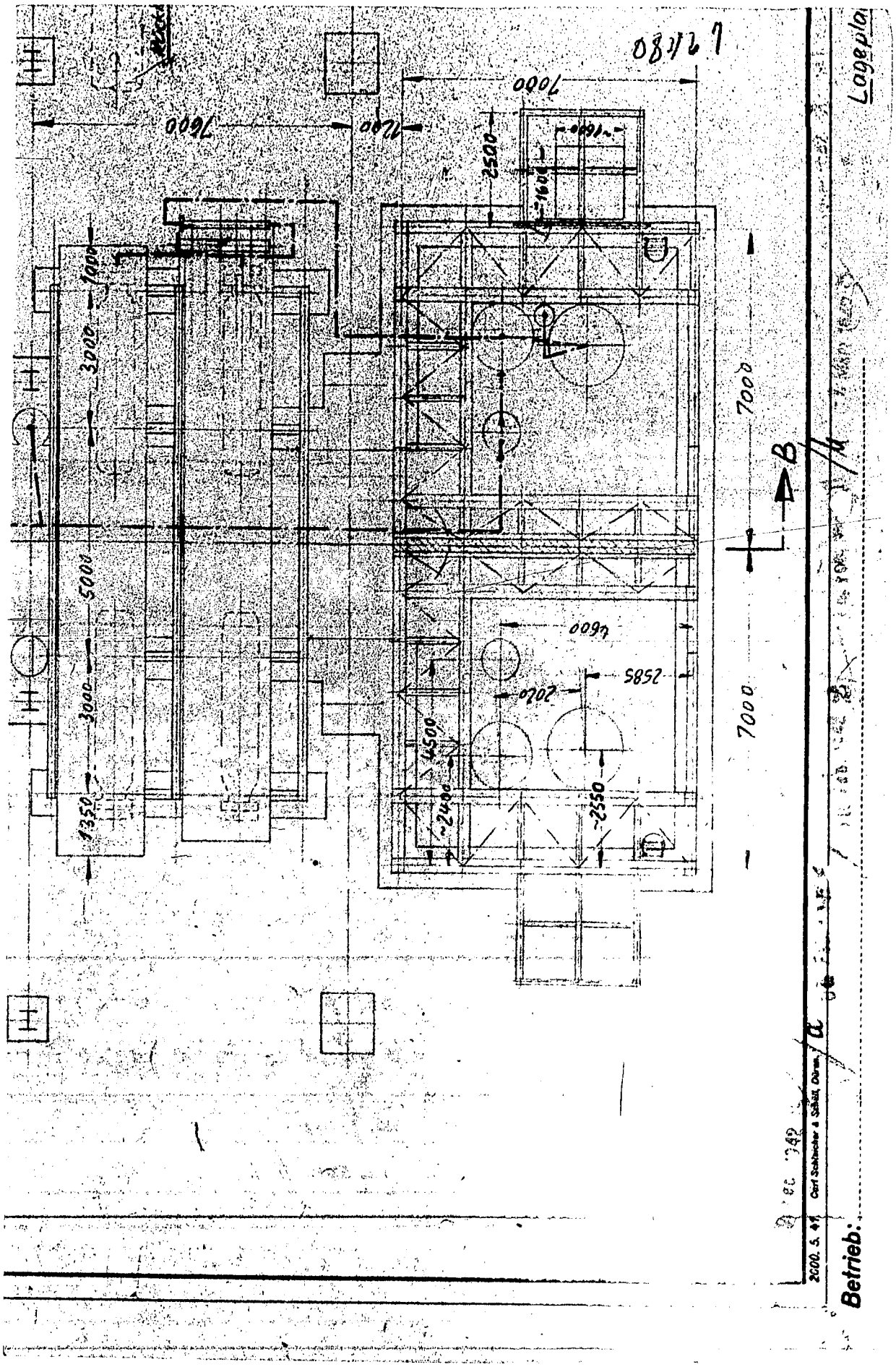
$Q = \frac{1725}{3{,}4 / 53 \cdot 1867} = 2{,}04\ m^3/h$

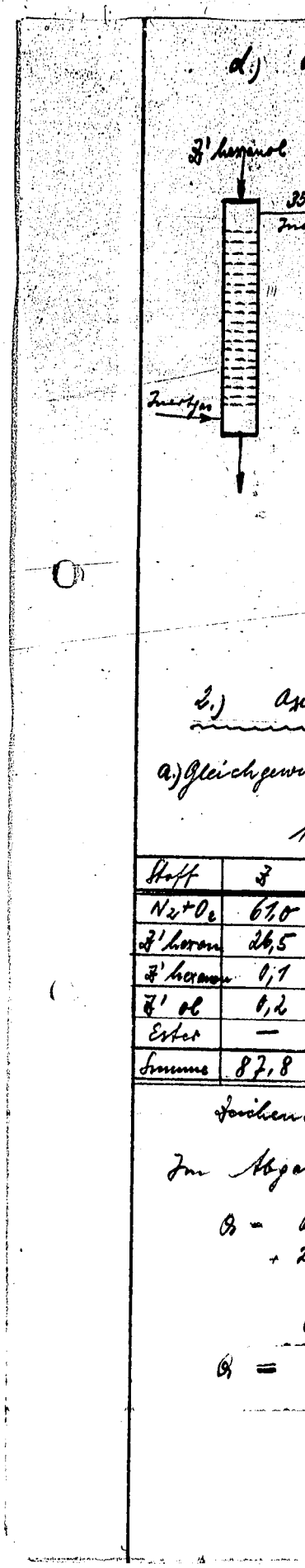
Turmquerschnitt = $\frac{2{,}04}{20} = 0{,}1\ m^2$

entsprechend 350 mm ϕ

Füllkörperschicht 3 m

POOR


08426
7600
7200
7000
2500
1600
1900
3000
5000
3000
4500
~2400
1350
7000
B
Lageplan
Betrieb:
Carl Schleicher & Schüll, Düren


d.)
Zuluft
2.)
a.)
Stoff
N₂+O₂
CO₂
H₂O
Ester
Summe

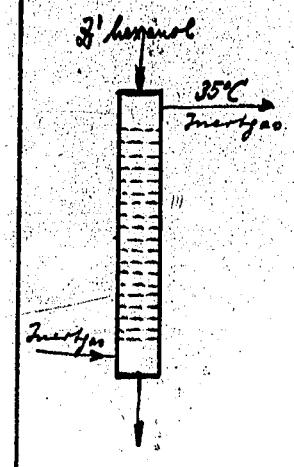
POOR COPY 4

08468

d.) Ölwäsche: Es sind 0,3 Mol (H) auszuwaschen

eff. Restgas-Volumen = $\frac{61 \cdot 24{,}9 \cdot 308}{50 \cdot 288} = 3{,}8\ m^3$

$\gamma = 53$



Zul. Geschwindigkeit $= 76 \sqrt{\frac{0{,}947 \cdot 308}{28 \cdot 50}} = 7{,}3$ cm/sec

Turmquerschnitt $= \frac{31{,}8}{3600 \cdot 1{,}073} = 0{,}721\ m^2$

entspr. 400 mm ϕ

Aufsättigung des Waschöles auf 40 Mol% Harngehalt

Waschölmenge $= \frac{0{,}3 \cdot 0{,}60}{0{,}40} = 0{,}45$ Mol $= 45$ kg/h

Erforderliche Stufenzahl: theor. 6

Ausführung 12

2.) Oxydation bei 15 ata

a.) Gleichgewichtszustand bei

	150°C				40°C				
Stoff	ϑ	x	n	$\frac{x_e}{p}$	ϑ	x	n	$\frac{x_e}{p}$	Stoff
N_2+O_2	61,0	—	61,0	—	61,0	—	61,0	—	N_2+O_2
Ø' heran	26,5	81,5	108,0	0,186	0,9	25,6	26,5	0,016	Ø' heran
Ø' heraus	0,1	2,5	2,6	0,055	—	0,1	0,1	0,001	Ø' ab
Ø' ab	0,2	3,5	3,7	0,047	—	0,2	0,2	0,...	Ø' ab
Ester	—	0,6	0,6	0,0...	—	—	—	—	Ester
Summe	87,8	88,1	175,9	—	61,9	26,5	88,4	—	Summe

Zeichenerklärung siehe unter 1.).

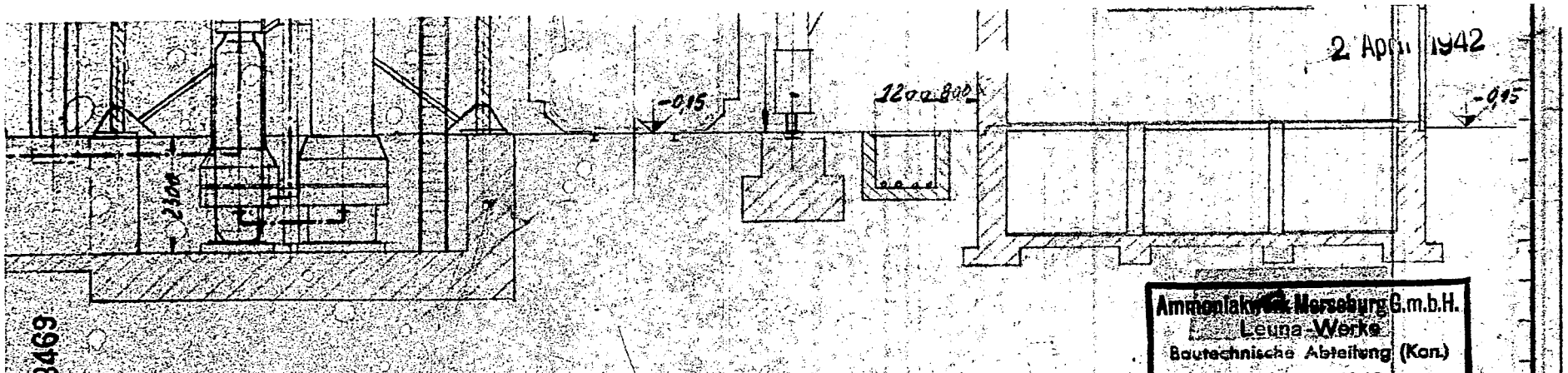
Im Abgaskühler abzuführende Wärmemenge

Q = 61 · 7 · 110 = 47000
+ 25,6 · 7300 = 187000
0,1 · 8700 = 870
0,2 · 10000 = 2000

Q = 236870 WE/h

1:500; 1:100
5. II. 1942
Ersatz für: AZ 5127 - 1
Ersetzt durch:
Probedruck:
Konstr.:
Kontr.:
Normgeprüft:
Genehmigt:
Fachgruppe:
Bau-Nr. 765+770, 779
DIN A0
Das Urheberrecht an dieser Zeichnung verbleibt uns. Sie ist dem Empfänger nur zum persönlichen Gebrauch anvertraut. Ohne unsere Genehmigung darf sie nicht kopiert oder vervielfältigt, auch nicht dritten Personen, insbesondere Wettbewerbern, mitgeteilt oder sonstwie gemacht werden. Widerrechtliche Benutzung durch den Empfänger oder Dritte hat zivil- und strafrechtliche Folgen. Die Zeichnung ist uns im Falle der Nichtbestellung sofort zurückzugeben.

POOR COPY 4



Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Leuna-Werke
Bautechnische Abteilung (Kon.)
Eingeg.: 31. MRZ. 1942

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

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.
Maschinentechnische Abteilung. 31. 3. 42

AZ 5169 b — 1

Maßstab:	Betriebsdruck: ..... at
1:500; 1:100	Probedruck: ..... at

Datum:	Konstr.:	Kontr.:	Normgeprüft:	Genehmigt:
5. II. 1942				

Ersatz für: AZ 5127 - 1 — Ersetzt durch: .....

Das Urheberrecht an dieser Zeichnung verbleibt uns. Sie ist dem Empfänger nur zum persönlichen Gebrauch anvertraut. Ohne unsere Genehmigung darf sie nicht kopiert oder vervielfältigt, auch nicht dritten Personen, insbesondere Wettbewerbern, mitgeteilt oder zugänglich gemacht werden. Widerrechtliche Benutzung durch den Empfänger oder Dritte hat zivil- und strafrechtliche Folgen. Die Zeichnung ist uns im Falle der Nichtbestellung sofort zurückzugeben

DIN A 0

,b", 6.III.42 Hdt
,a", 16.II.42 Hdt

Fachgruppe:	Bau-Nr.
—	765÷770; 779

POOR COPY

08470

b) Langewäsche

eff. Gasvolumen

$V = 61,9 \frac{24,4 \cdot 313}{15 \cdot 288} \approx 110\ m^3/h = 1770\ kg/h$

Langebelastung $20\ m^3/m^2 h$

$B = \frac{1770}{3,4 \cdot 16,1 \cdot 1204} = 3,74\ m^3/h$ (15er Ringe)

Turmquerschnitt $= \frac{324}{20} = 0,187\ m^2$

entsprechend ~ 500 m/m ϕ

Füllkörperschicht 2 m

c) Ölwäsche: Es wird 0,9 Mol/h (H) auszuwaschen

eff. Restgasvolumen $= \frac{61 \cdot 24,4 \cdot 308}{15 \cdot 288} = 106\ m^3/h$

$\gamma = 16,1$

zul. Gasgeschwindigkeit $= 16 \sqrt{\frac{0,945 \cdot 308}{38 \cdot 75}} = 13,5$ cm/sek

Turmquerschnitt $= \frac{106}{3600 \cdot 0,135} = 0,218\ m^2$

entspr. 500 ϕ

Aufladung des Waschöles auf 40 Mol% Herausgelöst

Waschölmenge $= \frac{0,9 \cdot 0,60}{0,40} = 1,35$ Mol $= 435$ kg/h

Erforderliche Stufenzahl, theor. 12

Ausführung 24

Sättigung des Kreislaufgases mit Wasser

a) Nach der Wasserwäsche $t = 40°C$

Gasanteil enthalten an

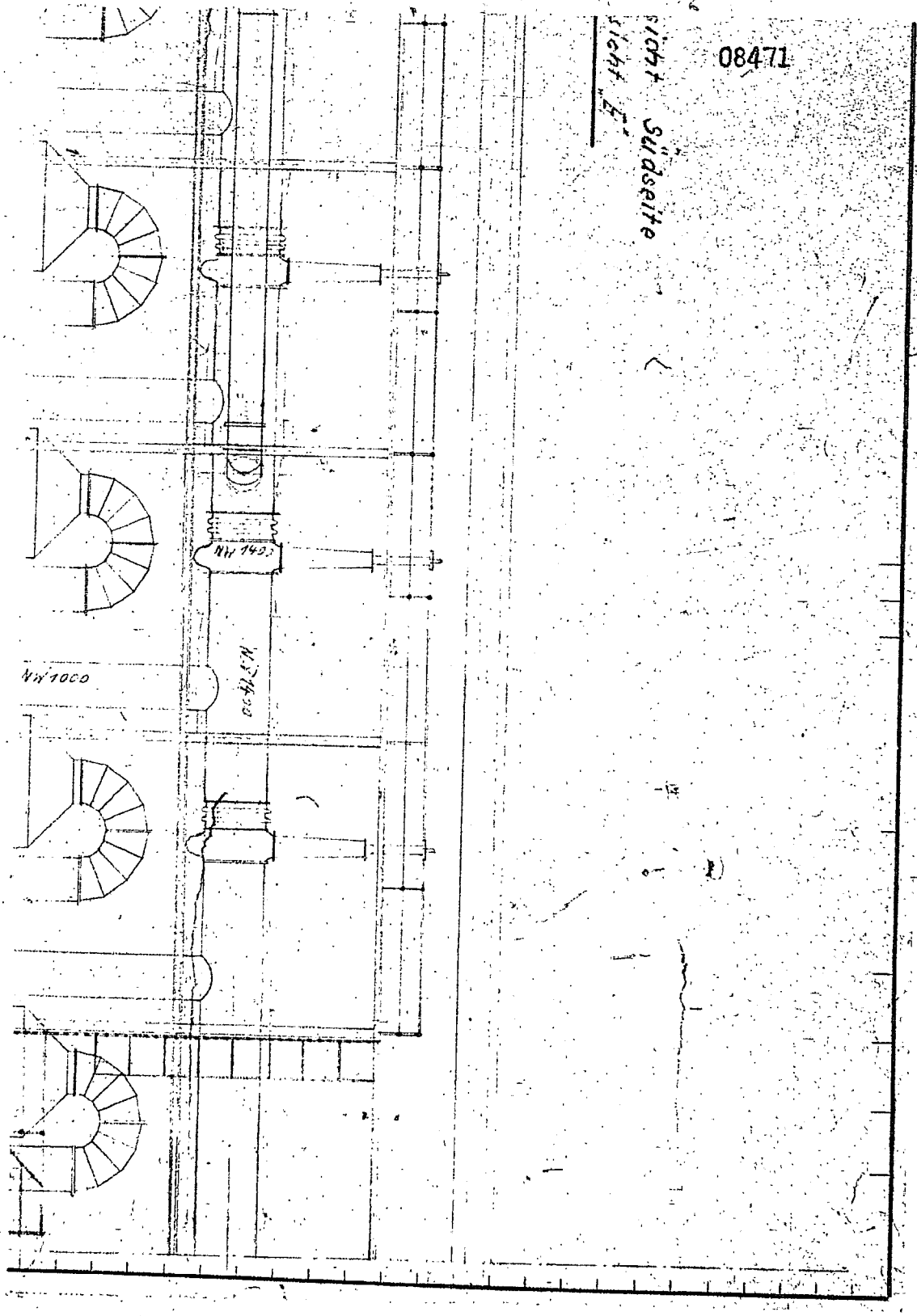
H_2S	4100	0,00032	= 1,9 kg
NH_3	253	0,0615	= 15,5 "
CO_2	371	0,129	= 47,8 "
H_2O	im Gemisch		= 66,2 kg

Gesamtes Wasser vor der Destillation = $66,2 + 3,4 = 69,6$ kg/h $= 3,87$ Mol/h

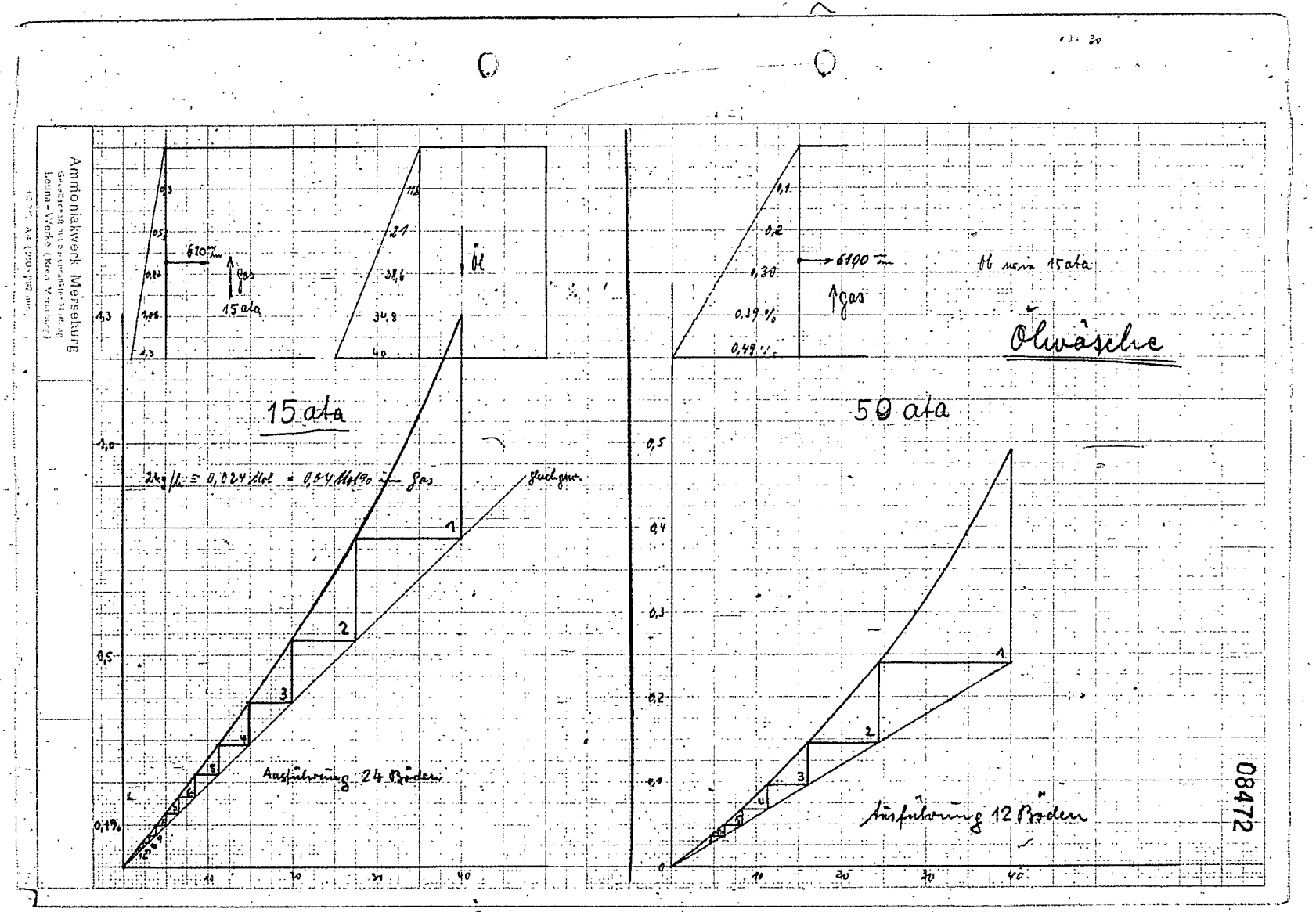
b) im Restgas mit Ölsäure bei 35 ata enthalten $61 \frac{18 \cdot 0,057}{15 - 0,057} = 4,2$ kg/h

Um gleichen Sättigungsgrad im Endzustand wie bei der Ölwäsche zu erreichen, darf das Kreislaufgas durch Äthylenglykol: $\frac{420 \cdot 135 \cdot 0,13}{420 + 135 \cdot 0,13} = 3,4$ kg/h

POOR COPY 4



POOR


Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Bez. Merseburg)
15 ata
Ölwäsche
50 ata
Ausführung 24 Böden
Ausführung 12 Böden
Gasgerade
08472

POOR COPY

Berechnung der Rektifizierkolonne 1 für Zyklohexan

08473

Oxydation bis 15 ata

			kg/h	Gew.%	Nm³/h	Vol.%	Mol/h		Siede-temp.	Gesamtwärme	
Kopfprodukt Dampf/Flüss.		Z' heran				91	105,25		7300	770	ovo WE/
1 atm		Wasser					3,89		9900	38	570 "
81 °C											
α=											
		Summe:					109,14			808	500
Einsatz Dampf/Flüss.	1	Z' heran	9100			89,9	103,00				
	2	Wasser	70			3,2	3,89				
85 °C	3	Z' on	253			2,2	2,60				
	4	Z' ol	505			4,2	5,05				
	5	Ester	62			0,5	0,60				
	6	.									
		Summe:	9990			101,1	125,14				
Sumpfprodukt Dampf/Flüss.		Z' heran				9	2,75		6600	18	ovo
130 °C		Z' on					2,60		9700	25	ovo
p= 1,16 atm.		Z' ol					5,05		9800	50	ovo
		Ester					0,60		7500	5	ovo
		Summe:				100	11,00			98	000

	Mindest-Rücklauf-	Rück-Lauf-	Bodenzahl theor.	Bodenzahl prakt.
Verstärkersäule	1:0,8	1:1	14	29
Abtriebssäule			5	11

Druckverlust je Boden 40 mm aq angenommen.

Druck im Sumpf etwa 40.10 + 1 = 1,16 ata

Kondensator: 2 x Kopfprodukt

Wärmeleistung 1617000 kcal/h

Temp. Produkt 81 °C

Kühlmittel 40 °C

K = ____ m²

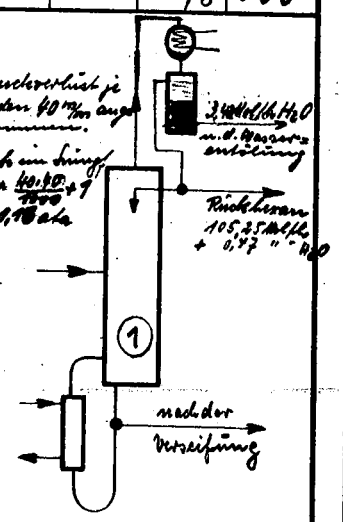
Verdampfer: 17,3 x Sumpfprodukt

Wärmeleistung 12000000 kcal/h

Temp. Produkt 130 °C

Heizmittel 203 °C

K = ____ m²



Zusammensetzung des Sumpfes bei 1,16 ata u. 130 °C

C_6H_6	2,75 Mol	= 25,0 %	× 3,5	= 0,875	ata
Z' on	2,60 "	= 23,6 %	× 0,79	= 0,177	"
Z ol	5,05 "	= 45,9 %	× 0,36	= 0,165	"
Ester	0,60 "	= 5,5 %	× 0,22	= 0,012	"
	11,00 Mol	100,0 %		1,1600	ata

Flüssige Geschwindigkeit $= 25 \sqrt{\frac{0,78 - 0,54}{88 \cdot 1}} = 4,5 \text{ cm/sek}$

Dampfmenge $= \frac{109,14 \cdot 22,4 \cdot 354}{273} = 6350 \text{ m}^3/\text{h}$

Kolonnenquerschnitt $= \frac{6350}{3600 \cdot 0,45} = 3,9 \text{ m}^2$

gewählt 2500 mm ∅

Die Kolonne ist mit Sparrie schichte auszuführen
Flüssigkeitsbelastung 3 m³/m² h

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

M d. 7. 42. Nr. –16

DIN-Format A 4

Schöne

POOR COPY 4

Berechnung der Rektifizierkolonne 2 für Isobutanol

08474

Ergebnisse bei 15 ata

		kg/h	Gew.%	Nm³/h	Vol.%	Mol/h		Mol. Verd. Wärme	Verdampfungswärme
Kopfprodukt Dampf / Flüss.	i-Butan					2,75		7660	21 000
0,3 atm	"								
46 °C	"								
α =	"								
	Summe:								
Einsatz Dampf / Flüss.	1 i-Butan				24,5	2,75			
	2 i-Butan				75	2,60			
92 °C	3 i-Butan					5,05			
	4								
	5								
	6								
	Summe:					10,40			
Sumpfprodukt Dampf / Flüss.	i-Butan					2,60			25 000
	i-Butan					5,05			50 000
120 °C									
	Summe:					7,65			75 000

	Mindest-Rücklauf	Rück-Lauf	Bodenzahl theor.	Bodenzahl prakt.
Verstärkersäule	1 : 0,7	1 : 1,5	12	15
Abtriebssäule			7	15

Kondensator: 2,5 × Kopfprodukt

Wärmeleistung 53 000 kcal/h

Temp. Produkt 46 °C / Kühlmittel 35 °C

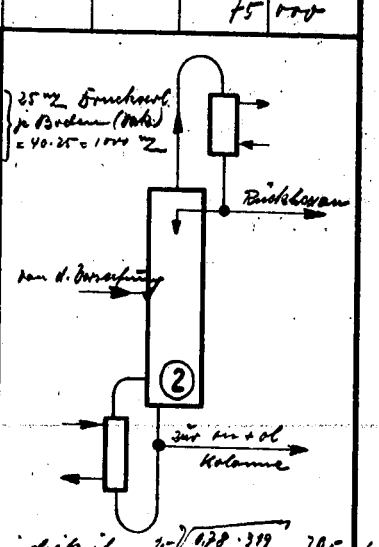
K = _____ m²

Verdampfer: 1 × Sumpfprodukt

Wärmeleistung 75 000 kcal/h

Temp. Produkt 120 °C / Heizmittel 203 °C

K = _____ m²



i-Butan = 2,60 Mol = 34% × 0,5 = 0,17 ata

i-Butan 5,05 M = 66% × 0,86 = 0,23 "

Druck im Sumpf bei 120°C = 0,408 ata

Flüssigkeitsbelastung = 30 m³/m²h

Kolonne ohne Spritzschutz

Flüssige Isobutanolmenge = $25 \sqrt{\frac{0,78 \cdot 319}{84 \cdot 0,3}} = 78,5$ m³/h

Dampfmenge = $2,5 \frac{2,75 \cdot 22,4 \cdot 319}{273 \cdot 0,3} = 600$ m³/h

Kolonnenquerschnitt = $\frac{600}{3600 \cdot 0,785} = 0,212$ m²

gewählt 600 mm ϕ

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

M 37.42. Nr. 16 I

DIN-Format A 4

Schöne

POOR COPY 4

Berechnung der Rektifizierkolonne 3 für o-m-Xylol 08475

			l/h	Gew.%	Nm³/h	Vol.%	Mol/h		Adsorptionsvermögen bei Normalbedingungen		
Kopfprodukt Dampf / Flüss.							2,6		11100		
0,153 atm abs.											
67 °C											
α =											
		Summe:									
Einsatz Dampf / Flüss.	1	o-Xylol				32,7	2,6				
	2	m-Xylol				57,3	5,05				
110 °C	3										
	4										
	5										
	6										
		Summe:				100,0	7,65				
Sumpfprodukt Dampf / Flüss.											
115 °C											
p = 0,203 atü							5,05		11800		
		Summe:									

	Mindest-Rücklauf	Rück-Lauf	Bodenzahl theor.	Bodenzahl prakt.
Verstärkersäule	1:2,6	1:6	23	48
Abtriebssäule			5	12

Kondensator: 7 × Kopfprodukt

Wärmeleistung 202 000 kcal/h

Temp. Produkt 67 °C / Kühlmittel 40 °C

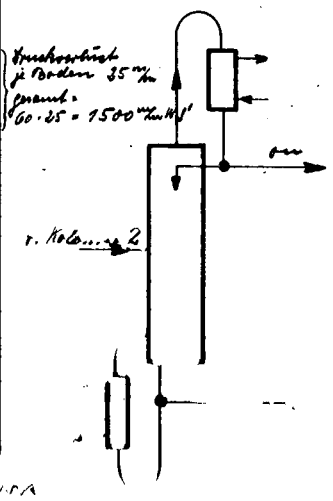
K = ____ m²

Verdampfer: 4,6 × Sumpfprodukt

Wärmeleistung 275 000 kcal/h

Temp. Produkt 115 °C / Heizmittel 203 °C

K = ____ m²



Mindestlaufzahl = $25\sqrt{\frac{0,94 \cdot 340}{98 \cdot 0,053}}$ = 196 cm/sec

Dampfmenge = $\frac{2,6 \cdot 22,4 \cdot 140}{273 \cdot 0,053}$ = 9600 m³/h

Kolonnenquerschnitt = $\frac{9600}{3600 \cdot 1,96}$ = 1,36 m²

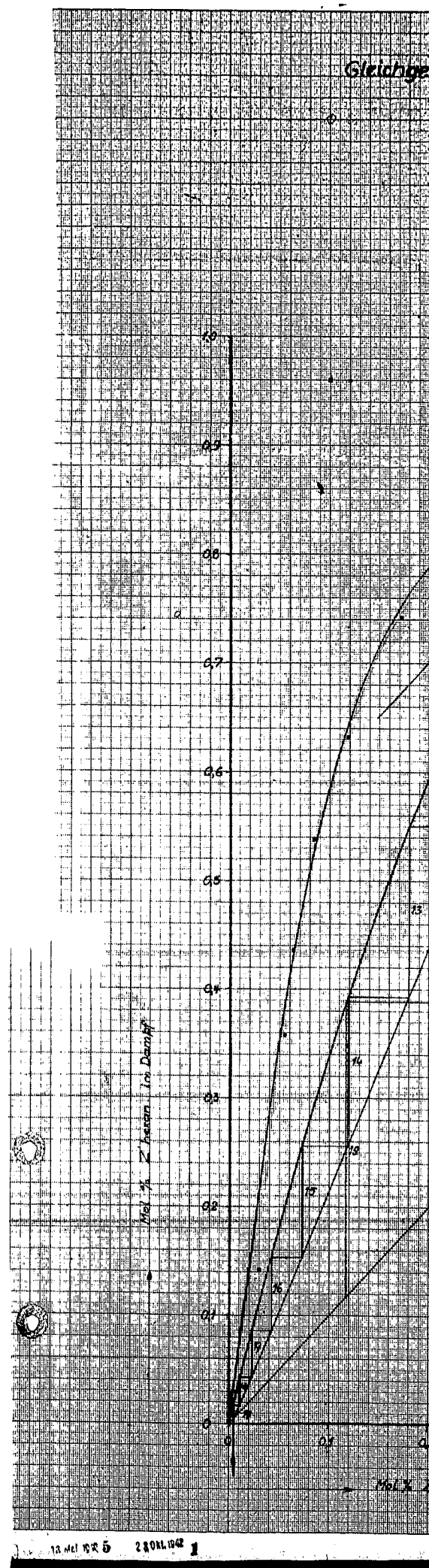
gewählt 1400 mm ∅

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

M ... 16 V

DIN-Format A 4

Schöne



POOR COPY 4

POOR COPY

08477

Cyclohexanon-Kolonne

Gleichgewicht Cyclohexanon – Cyclohexanol bei 760 mm Hg.
nach Dr. Wolf, Azeotroper Punkt bei 93,6 %

Kolonne 3

Rücklauf 1:6

28 theor. Böden

37,42. Bl.

Hexanon in Dampf

Hexanon in Flüssigkeit

BSk 6.

POOR COPY

08478

Besprechungsbericht I Leunawerke, den 15.5.1942

Ort: Konstruktionsbüro ATA.

Zeit: 12. und 13.5.1942.

Anwesende Herren:

o.V. Dr. Eckmann
DJ. Kainke (zeitweise)
Dr. Orlicek,
Dr. Löwenberg,
Dr. Wolf (zeitweise)
DJ. Sähngen
DJ. Henning } (zeitweise)
DJ. Berger }
Ing. Linke
Ing. Weith (zeitweise)

Dr. Adrian }
DJ. Schneider } von JG. Uerdingen.
Ing. Kaiser }

Betr.: Cyclohexanoxydation.

In diesem Bericht werden nur die technischen Fragen, welche bei der Besprechung behandelt wurden erwähnt.

Bei der Besprechung der Oxydierer wurde von Leuna angeregt, den Säureabscheider mit den Oxydierer zu vereinigen, dieser Gedanke ist auch von Uerdingen schon erwogen worden und auf der Zeichnung Nr. 13120 festgelegt. Man ist jedoch davon abgekommen, weil im unteren Teil des Oxydierers die konzentrierten Säuren sind und den Turm gefährden. Bei getrennter Anordnung des Abscheiders wird gegebenenfalls nur dieser zerstört. Auf die Frage, warum die Apparate als Autoklaven behandelt werden, teilt Herr Schneider mit, daß man Sicherheitsventile vermeiden will, welche nie dicht seien.

Hierzu bemerkte Herr Berger, daß, sofern geeignete Sicherheitsvorrichtungen vorgesehen werden (Manometer und Thermometer mit Alarm), auch keine Sicherheitsventile erforderlich sind und das dann die Oxydierer als Druckfässer behandelt werden können. Außerdem werden die Apparate kontinuierlich betrieben und sind somit auch nicht als Dampffässer anzusprechen.

Die Gefahr einer Drucksteigerung beim Anfahren kann vermieden werden, wenn das Hexan unter einen Druck von etwa 6 atü gesetzt wird und dann wenig Luft bezw. N_2 eingeleitet wird, bis die Reaktionstemperatur von 150° C erreicht ist. Zum Anheizen könnte gegebenenfalls auch Hochdruck-Kondensat verwendet werden. Der Vorschlag von Leuna, den Deckel am unteren Boden fortfallen zu lassen, wurde angenommen. Es werden nur 3 Stutzen von mindestens NW 100 vorgesehen. (Der ∅ ergibt sich durch die Herstellungsmöglichkeit der Auskleidung). Bei der Festigkeitsrechnung ist 1,1-fache Sicherheit gegen Warmstreckgrenze einzusetzen. Der Probedruck beträgt 65 atü.

Herr Henning machte dann Angaben, wie die Auskleidung zweckmäßig auszuführen ist und teilte vorher mit, daß die von Cenzler ausgeführte Plattierung, wie in Fig. 8 Seite 72 des VDJ-Sonderheftes 1942 dargestellt, sich nicht bewährt hat; dies wurde auch von den Uerdinger Herren bestätigt. Er empfahl Auftragschweißung, und zwar mindestens 3 Lagen je etwa 3 mm, da nur dann absolute Dichtheit und einwandfreies VA-Material gewährleistet ist (keine Einmischung von Massen). Es ist darauf zu achten, daß die Raupen in horizontaler Lage aufgebracht werden. Die Feder am Deckel soll ebenfalls durch Auftragschweißung hergestellt werden.

POOR COPY 4

08479

Für die Verkleidung des Deckels soll Blech von etwa 2 - 3 mm Dicke verwendet werden, welches in Abständen von etwa 200 mm durch elektr. Lichtbogen (Lochpunktschweißung) befestigt wird. Die Stutzen am Boden sollen ohne Flansche eingeschweißt werden. Letztere werden zunächst mit V4A-Auftragschweißung versehen und erst nach erfolgter Glühung angeschweißt.
Falls gewünscht, kann diese Schweißnaht örtlich geglüht werden.
Alle VA-Auftragschweißungen sollen nicht mit geglüht werden und sind daher erst nach der Glühbehandlung aufzubringen.
Die Fertigbearbeitung aller Dichtflächen erfolgt erst nach der Glühbehandlung.

Eine Vergütung der Schweißnähte des reinen VA-Materiale ist immer von Vorteil (Schlieffe). Die Aufhängung der Schlangen soll auf Vorschlag von Herrn Reinke ähnlich wie bei den Autoklaven für Hüls ausgeführt werden. Das Material der Schlangen müßte V4A sein. Wegen Molybdän-Ersparnis wird erwogen, außen silberplattierte Schlegen zu verwenden, da außen plattierte Remanit-Rohre nicht hergestellt werden. Herr Dr. Adrian teilte noch mit, daß im Abgas nur 0,05 % Säure sein soll. Die Reihenfolge der gegen Abgase beständigen Materialien ist: Remanit, Aluminium, Eisen, Blei.

In Gaskühler kann wegen der Kondensation nur V4A oder die entsprechende Remanit-Qualität Verwendung finden.

Für die Ausmauerung wurden folgende Angaben gemacht. Der Apparat wird mit einer etwa 2 - 3 cm starken Schicht Oppanol ORG ausgekleidet und erhält 2 Lagen Mettlacher Platten mit Höchster Kitt SWD. Die obere Schicht wird mit Asplit JL verfugt, weil dieser wärmebeständiger ist. Zwischen der 1. und 2. Lage soll ein weiterer Kragen aus VA eingelegt werden, welcher mit dem Stutzen verschweißt ist, ähnlich wie bei Luran ausgeführt.

Für die Dichtungen wurde geglühtes Massiv-Aluminium vorgeschlegen; dies ist aber nur im Deckel brauchbar, weil dort die Säure nicht in konzentrierter Form auftritt. Weiterhin wurde die Goetze-Dichtung W 120 (Asbest mit Remanit umkleidet) erwähnt. Z.Zt. werden an verschiedenen Stellen Jt-Dichtungen verwendet.

Bezüglich der Reaktionswärme wurden von Uerdingen folgende Angaben gemacht: Die gesamte Reaktionswäre beträgt 2 400 000 WE/h, davon sind 1 656 000 WE/h an das Kühlwasser abzuführen. Diese Wärmemenge ist bezogen auf einen Einsatz von 900 kg Frischhexan. Es wurde vereinbart, daß Uerdingen durch Versuch diese Werte nachprüft. Herr Dr. Adrian machte darauf aufmerksam, daß die Wandtemperatur der Schlange höchstens 10° tiefer sein darf, als die Reaktionstemperatur. Dies sei aber schon sehr kritisch.
Die Temperaturdifferenz sollte möglichst nur 1 - 2°C betragen.

Für die Oxydationstürme soll ein Kondensat-Kreislauf vorgesehen werden.

gez. Reinke Linke

POOR COPY 4

AMM
Briefzeichen:
Betrifft:
Auftrag-Nr.:
Kontierung: Energie
Reaktion 5
Lösemittel 16
Entwässerung 10
ab- an Kat. 5
Thermometer 5
4 1
+ Kühlg. Wärme 2
Zeon
Informa
L 1181 4756 - 500 - 100 DinA6

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Maschinentechnische Abteilung

08480

Briefzeichen: Durchschlag für:

Betrifft: den 194

Auftrag-Nr.:

Kontierung: Energien für D. Heran - Apparatierung

Reaktion 500000 WE

Lösepentolin 1600000 4

Entwässerung 1000000 9

Öl- und Kst. 500000 4

Thermoverbrauch 500000

6100000 Wasser = 450 m³/h

3 Kühlg. Wasser 2600000

3600000 WE = 8 t/h Dampf 16 atü

450

Information wurde an Herrn W. Löhnert gegeben.

W.

L 1101 4758 - 500 - 100 Dm AS

POOR

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

300 x A4 (210 x 297 mm)

Löslichkeit von Wasser in Cyclohexan

H_2O in Vol%

0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100°C

Gleichgewichtsdiagramm Wasser–Cyclohexan

H_2O im Dampf

30%
20%
10%
0

0 0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2

Theoretisches Gleichgewicht

Angenommenes Gleichgewicht

Vol% H_2O in Flüssigkeit

084781

POOR COPY 4

Kontakt

Sinterit

Stab

Ventilator

100000 kg/h

10 kg Kontakt / Std

Abgas

150°C

Strombahnleitung

Leitung zum Ofen

120–180°

1720 kg N_2+O_2
3360 kg ⊕ bei 15 ata
328 kg ol
580 kg on

1720 kg N_2+O_2
630 kg
38 kg ol bei 50 ata
105 kg on

1,0 ÷ 45 t/h

t/h Frischlauge

20% NaOH
42 m³/h bei 150 ata
12 m³/h bei 50 ata

30°

35°

bei 15 ata 2 Türme 6 m
je 8 m. Schicht
bei 50 ata 1 Turm 40 m
6 m. Schicht

Kühler? Sammelbehälter

ca. 10 | 50 m³

1450 m³/h (0°C 760)

40°

[1700 kg N_2, 20 kg O_2]

3260 ⊕ ol bei 15 ata
615 ⊕ ol bei 50 ata
101 on

Rieselkühler
Q: 1460000 WE/h bei 15 ata
F: 100 m²
Q: 125000 WE/h bei 50 ata
F: 30 m²

300 kg/h ol+on bei 15 ata
175 kg/h ol+on bei 50 ata

Abgas

6,00 m²

bei 15 ata 300 ϕ 3 m. Schichthöhe
bei 50 ata 200 ϕ 1 m. Schichthöhe

Wärme

Zirkon

300 kg ol+on
100 kg ⊕ bei 15 ata

175 kg ol+on
14 kg ⊕ bei 50 ata

NaOH 20%

9786

Rieselkühler

750 kg NaOH

150°

40°

Q = 660000 WE/h

Sammelrinne mit Rippen

1 ata

908 kg

ol+on+an

Strombahnleitung zum Ofen

1700 m³, 20°C, 760 mm

15÷500 ata

320 Säuren
165 H_2O
495

150°

Schlangenkühler
Q: 55000

40°

1 ata

900 kg/h

9100

an

Kontakt

Sinterit

Stab

Ventilator

100000 kg/h

Abgas

150°C

Strombahnleitung

Leitung zum Ofen

1720 kg N_2+O_2
3360 kg ⊕ bei 15 ata
328 kg ol
580 kg on

1720 kg N_2+O_2
630 kg
38 kg ol bei 50 ata
105 kg on

1,0 ÷ 45 t/h

t/h Frischlauge

20% NaOH
42 m³/h bei 150 ata
12 m³/h bei 50 ata

30°

35°

bei 15 ata 2 Türme 6 m
je 8 m. Schicht
bei 50 ata 1 Turm 40 m
6 m. Schicht

Kühler? Sammelbehälter

ca. 10 | 50 m³

1450 m³/h (0°C 760)

40°

[1700 kg N_2, 20 kg O_2]

3260 ⊕ ol bei 15 ata
615 ⊕ ol bei 50 ata
101 on

Rieselkühler
Q: 1460000 WE/h bei 15 ata
F: 100 m²
Q: 125000 WE/h bei 50 ata
F: 30 m²

300 kg/h ol+on bei 15 ata
175 kg/h ol+on bei 50 ata

Abgas

6,00 m²

bei 15 ata 300 ϕ 3 m. Schichthöhe
bei 50 ata 200 ϕ 1 m. Schichthöhe

Wärme

Zirkon

300 kg ol+on
100 kg ⊕ bei 15 ata

175 kg ol+on
14 kg ⊕ bei 50 ata

NaOH 20%

9786

Rieselkühler

750 kg NaOH

150°

40°

Q = 660000 WE/h

Sammelrinne mit Rippen

1 ata

908 kg

ol+on+an

Strombahnleitung zum Ofen

1700 m³, 20°C, 760 mm

15÷500 ata

320 Säuren
165 H_2O
495

150°

Schlangenkühler
Q: 55000

40°

1 ata

900 kg/h

9100

an

* Kann teilgereinigtes Gas nicht in den Ofen zurückgeführt werden?

POOR COPY

4

Destillation.

Säure Aufarbeitung

1,0 ÷ 45 to/h

20% NaOH

Abgas.

Riesel-Kühler

Q = 1150000 WE/h

Q = 300000 WE/h

Q = 100000 WE/h

Wasser

NaOH 20%

Dampf.

Rohadipinsäure

zentri-fugen

POOR COPY

C_4 nC_4 n-Buten

Lauge Entölung

Wasser Entölung

Lauge Aufarbeitung.

Säure Aufarbeitung

Q = 10000 WE/h

on+ol

3% ol (entspr. 2 %)

Verseifung.

NaOH 20% ig

Neutrale Aufarbeitung

Lauge

Filter

Lauge + ol

Dampf

Dampf

Dampf

zentri-fugen

Rohadipinsäure nach der Adipinsäurereinigung

Ansäuerung

H_2SO_4

ausgeschmolzen

Zwischenbehälter

Zwischenbehälter

Kühler

Säure auf-arbeitung II

Rohadipinsäure

Restsäure

Ev. gemeinsame Aufarbeitung der Säuren

Ester Unter Voraussetzung daß der Ester hochsiedend ist

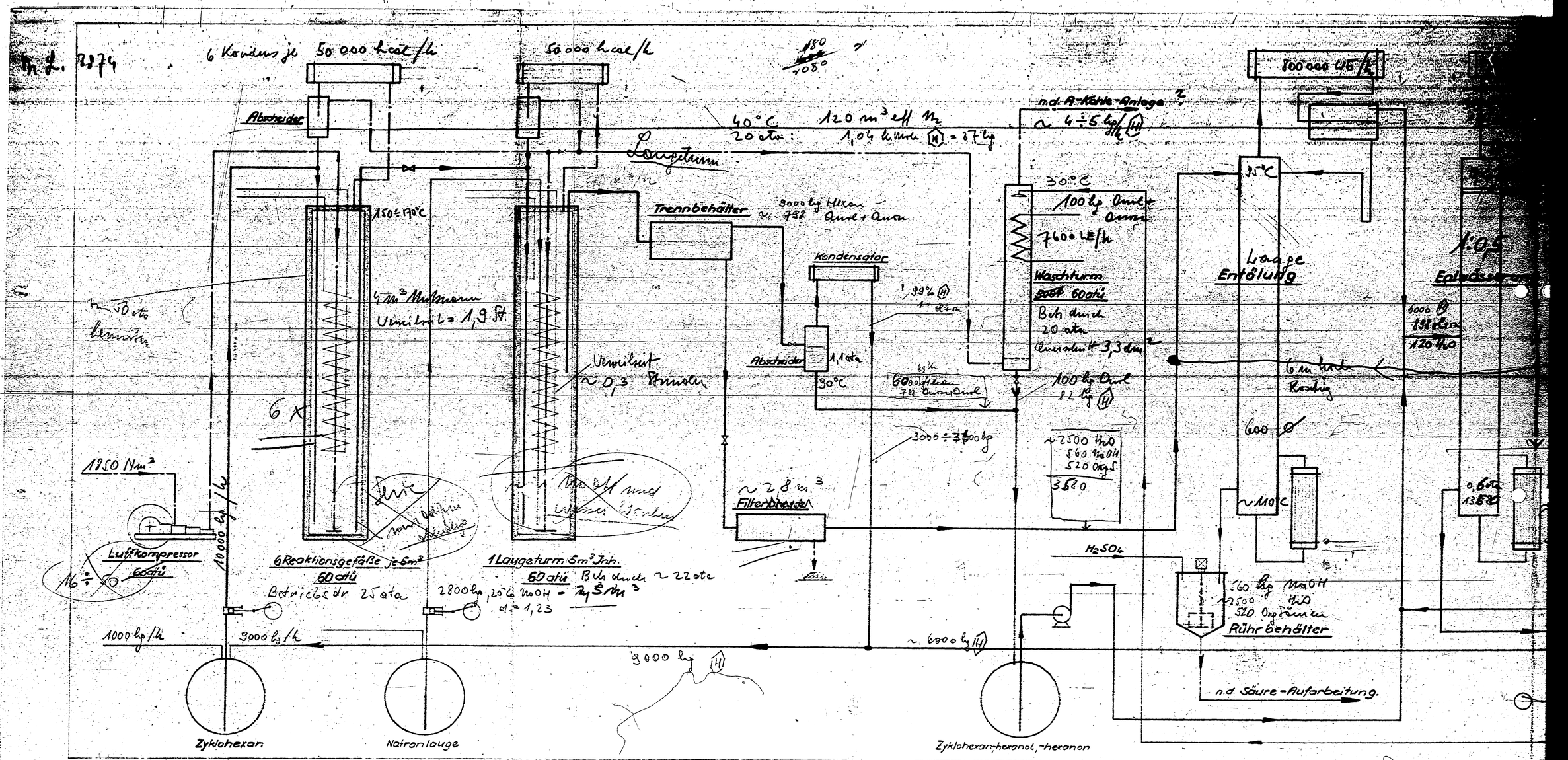
Annahme

Schema der Zyklohexan-Oxydierung.

B. Sk. 2

16.4.42 Depreg

POOR COPY


6 Kondens je 50 000 kcal/h
50 000 kcal/h
Abscheider
40°C
20 ata
120 m³ eff N₂
1,04 kMole
= 87 kg
Laugeturm
n.d. Kühle-Anlage
~ 4 ÷ 5 kg/cm²
800 000 Cal/h
30°C
100 kg Cyclo-Anon
7600 kcal/h
Waschturm
600 ati
Betr. druck
20 ata
Querschnitt 3,3 dm²
100 kg Cyclo-Anon
~2 kg
35°C
Lauge Entölung
1:0,5
Entölungs-
6000 kg
131 cbm
120 kg
Trennbehälter
3000 kg Hexan
Nr. 731 Cyclo+Anon
Kondensator
99% Hexan
Abscheider
1,1 ata
30°C
kg/h
6000 kg Hexan
731 Cyclo-Anon
3000 ÷ 3500 kg
~2500 kg H₂O
560 kg NaOH
520 Org. S
3580
6 m³ Mischraum
Umsatz = 1,9 Std.
50 ata
Umsatz
~0,3 Std.
6 x
1950 Nm³
10 000 kg/h
Luftkompressor
60 ati
16 ÷ 20
6 Reaktionsgefäße je 6 m³
60 ati
Betriebsdr. 25 ata
1 Laugeturm 5 m³ Inh.
60 ati
Betr. druck ~ 22 ata
2800 kg 20% NaOH
d = 1,23
~ 2,8 m³
Filterbehälter
600 Ø
~110°C
0,6 ata
135°C
H₂SO₄
160 kg NaOH
2500 H₂O
520 Org. Säuren
Rührbehälter
n.d. Säure-Aufarbeitung.
1000 kg/h
9000 kg/h
9000 kg
~ 6000 kg
Zyklohexan
Natronlauge
Zyklohexan-hexanol, -hexanon

POOR
COPY

POOR
COPY

08483

40°C
20 ata
120 m³/h
1,04 kg/m³ = 87 kg

Laugeturm

Trennbehälter

3000 kg Hexan

Kondensator

99% (H)
1-fach

Abscheider
1,1 ata
30°C

60 kg/h

100 kg Cyclo + Anon

7600 kJ/h

Waschturm
60 atü
Beh. durch
20 ata
Querschnitt 3,3 dm²

100 kg Cyclo
12 kg (H)

n.d. A-Kohle-Anlage
~ 4÷5 kg/h (H)

30°C

3000÷3600 kg

~2500 H₂O
560 NaOH
520 Oxyd.
3600

~28 m³
Filterbehälter

H₂SO₄

160 kg NaOH
2500 H₂O
520 Oxydsäuren
Rührbehälter

~6000 kg (H)

9000 kg (H)

n.d. Säure-Aufarbeitung.

Zyklohexan-hexanol, -hexanon

800 000 WE/h

35°C

Lauge Entölung

6 m hoch
Raschig

600 Ø

~110°C

6000 (H)
888 Cyclo
120 H₂O

9000 (H)
120 H₂O

50°C

0,4 ata

1:0,5

Entwässerung

5 Böden

6000 kg (H)

30 Böden

0,6 ata
135°C

~900 000 WE

Wasser

Kühler

Fernbehälter

120 kg H₂O

Wasser-Entölung

100 kg/h

798 kg/h

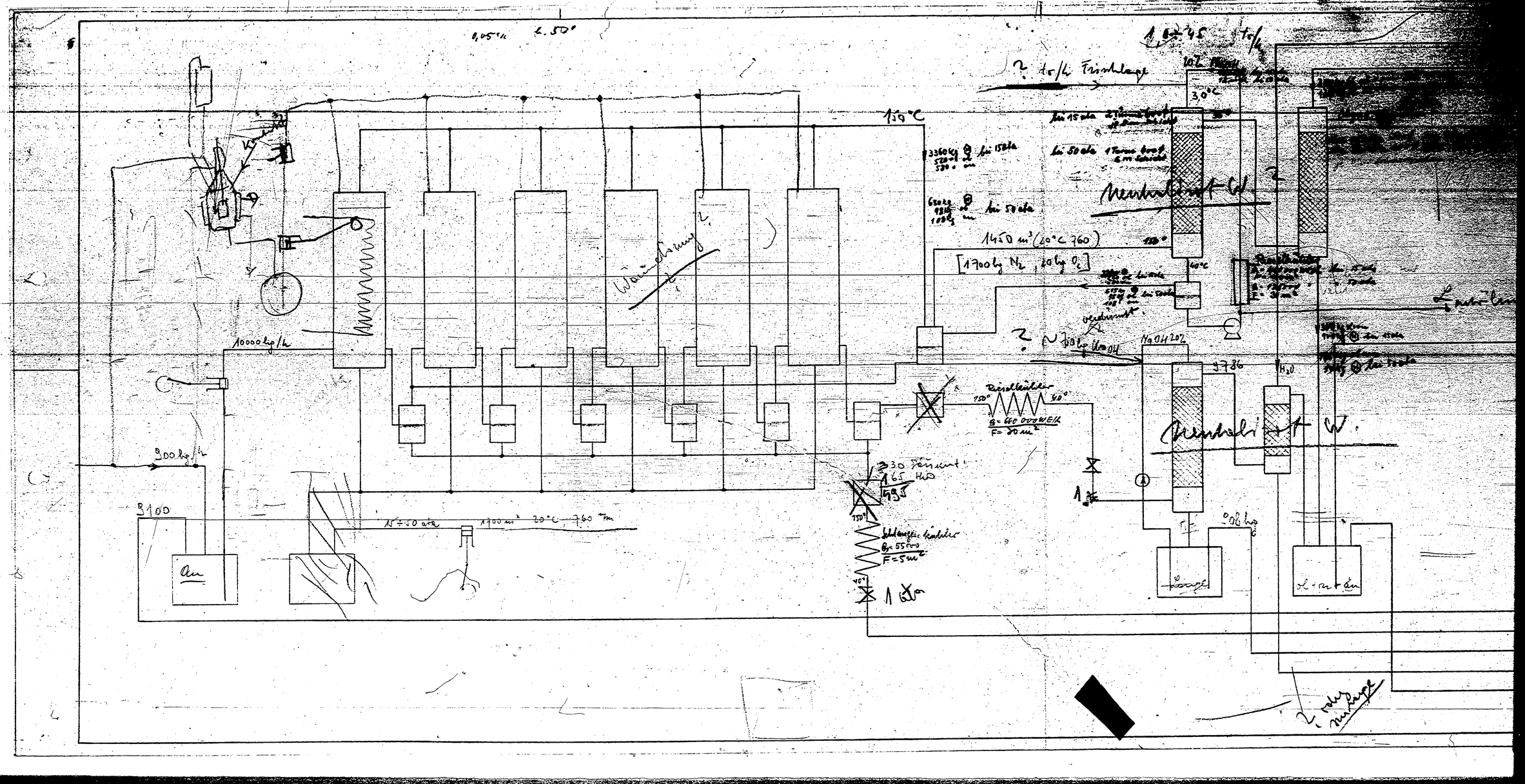
Zyklohexanol, -hexanon

1) Grundlage (H) + ol + n-ol + Wasser
weitere ol + n-ol + Wasser
mit der Fa. Küchling

Schema der Zyklohexan-Oxydierung.

B.Sk. 1

18.342 Weiß.


10000 kg/h
900 kg/h
8100
15÷20 ata
1700 m³ 20°C 760 mm
139°C
Wärmetausch
Rieselkühler
B= 660 000 W/m²K
F= 50 m²
Schlangenkühler
B= 55 000
F= 5 m²
NaOH 20%
H₂O
3,0°C
1450 m³ (20°C 760)
[1700 kg N₂ , 20 kg O₂]
Kreislauf
Kompr.
Kontakt
Verdampfer

POOR
COPY

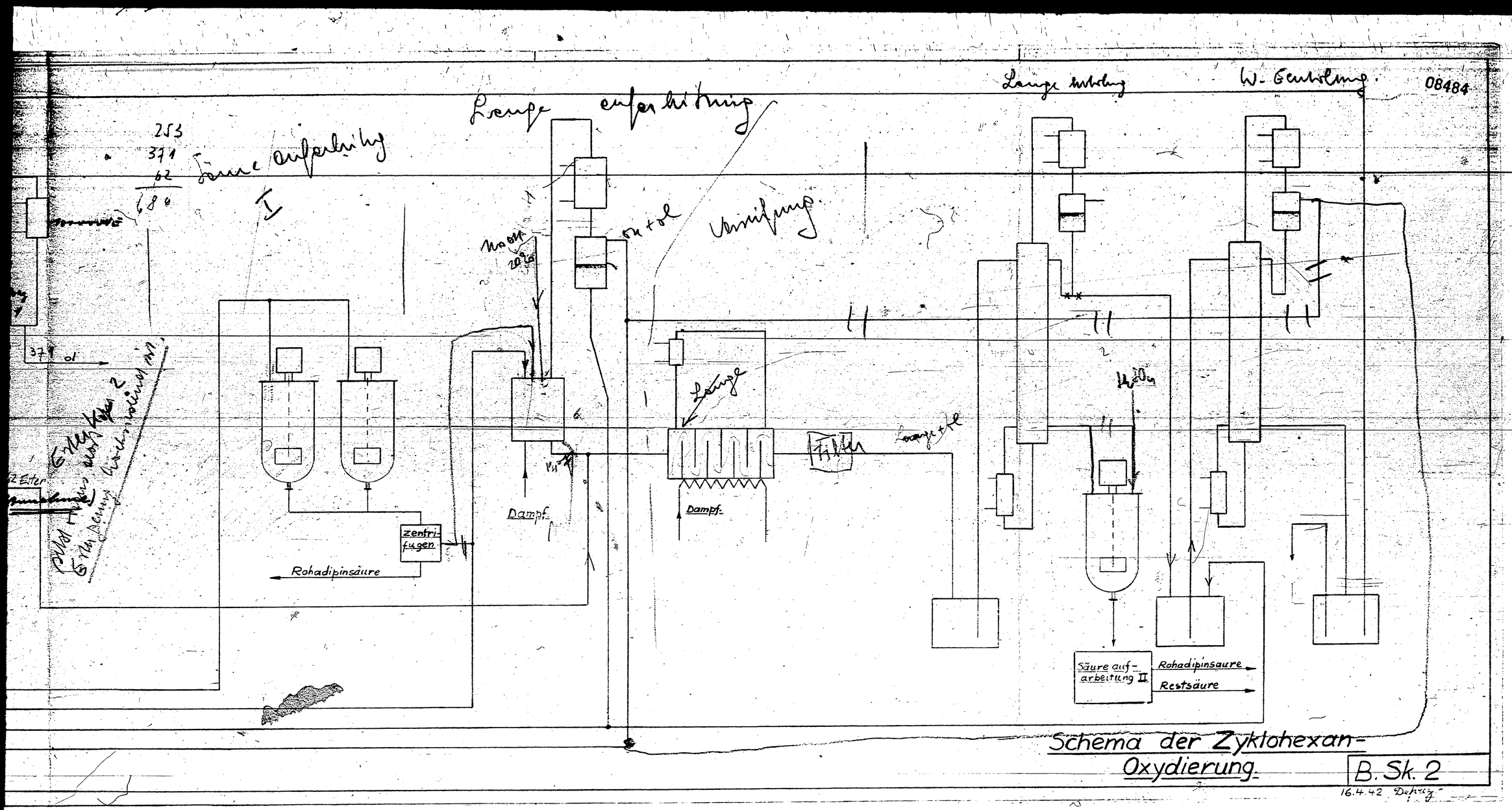
Destillation

Rohadipinsäure

zentrifugen

Dampf

POOR COPY



Schema der Zyklohexan-
Oxydierung.

B. Sk. 2

16.4.42 Dehnz

POOR
COPY

Herrn Wirth 08485

IG.Farbenindustrie
z.Hd. v. Herrn Dr. Adrian

Uerdingen

Ke/Orlic/Wt/Ho 24 21.5.1942 Kg.

Destillation zur Cyclohexanoxidation, Uerdingen.

Beiliegend senden wir Ihnen die Daten über die Abmessungen der Destillierkolonnen zur Cyclohexanoxydation Uerdingen. Bei der Auslegung der Kolonnen sind wir davon ausgegangen, daß

1. das Anon nicht über 130°C erwärmt wird und dass
2. die Cyclohexan-Kolonne, die Entwässerungs-Kolonne und die Cyclohexanol-Kolonne an die gleiche Vakuumpumpe angeschlossen werden können. (0,3 ata am Kopf.)

Die Durchmesser sowie die Anzahl der Böden bezw. die Füllkörperschichthöhe sind in beiliegendem Mengenschema BSK 8 eingetragen. Die Anzahl der theoretischen Stufen wurde nach Gleichgewichtskurven aus dem Bericht des Herrn Dr. Wolf, Leuna, ermittelt. Von diesen graphischen Rechnungen liegt jeweils ein Kontofot bei.

Bei der Durchrechnung der Cyclohexankolonne mit einer Kopfreinheit von 99,95 Vol.% und einer Sumpftemperatur von 130°C ergab sich ein ∅ von 3200 mm.

Da für die Kolonne von 3200 mm ∅ sehr große Vakuumpumpen notwendig sind, werden wir prüfen, ob es nicht zweckmäßiger ist, die Hauptkolonne bei atmosphärischen Druck zu fahren und am Sumpf ein Gemisch würde dann in einer weit kleineren Vakuumkolonne getrennt werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung werden wir Ihnen demnächst mitteilen.

Außerdem erhalten Sie eine Skizze über die Ausführung von Stutzeneinführungen in ausgemauerte Behälter sowie unsere Zeichnung M 4696 b - 1 über eine bei uns bereits ausgeführte Bedienungstafel in der Cyclohexanolanlage.

Die von Ihnen bei Ihrem letzten Hiersein am 13.5.1942 gewünschte Literaturangabe über den Preßeffekt ist folgende:

Verfasser F. Pollitzer, Zeitschrift physikalische Chemie
Band 110, Seite 778, Jahrgang 1924.

Durchschlag:
Herrn Dr. Orlicek
Herrn Dr. Löwenberg.

Anlage: verschiedene Zeichnungen.

+) abzuziehen, welches bei 130°C siedet. Das Gemisch würde

POOR COPY

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

DIN-Format A 4

Mengen-Schema zur Cyclohexan-Oxydierung Verdünnen

BSk. 8

20.5.42 Fl.

Mengen in Mol/h

Cyclohexan-Kolonne

Entölungs-Kolonne

Entwässerungs-Kolonne

Cyclohexanon-Kolonne

Cyclohexanol-Kolonne

aus der Nachoxydation 2,83 H_2O+0,04 Öl

alk. Lauge 3,75 NaOH+38,3 H_2O+0,7 Öl

aus der Nachoxydation 4,95 Öl+1,67 H_2O

1:2

3,75 H_2O

46°C
0,30 ata

25 Böden
von der Oxydation 118,64

3200 φ

58

15 Böden

0,42 ata
130°C

2,58 anon
3,71 anol } 99,9%

zurück zur Oxydation
0,25 H_2O 108,35 Hexan (99,95 Vol.%)

1 ata
98°C

6,471
6,39 H_2O+0,084 Öl

1,964
1,94 H_2O+0,024 Öl

10 m 2,5er Raschigringe
(Randschüttung 15er Ringe)

900 φ

1,06 ata
101°C

46,75 H_2O+3,75 NaOH

1,037
0,765 Öl+0,272 H_2O

0,9 ata
78°C

10 Böden

400 φ

0,35 ata
120°C

1,151 anon
1,54 anol

1,821
1,343 Öl+0,478 H_2O

46 Böden

111°C

14 Böden

67°C
p-40% Hg

1900 φ

p-200% Hg
123°C

1:6

6,73 anon

5,25 anol +
0,62 Rückstand

115°
0,3 ata

9 Böden

600 φ

15 Böden

0,4 ata
175°

1:0,6

525 anol

Rückstand 0,62
98% ig

084486

POOR
COPY

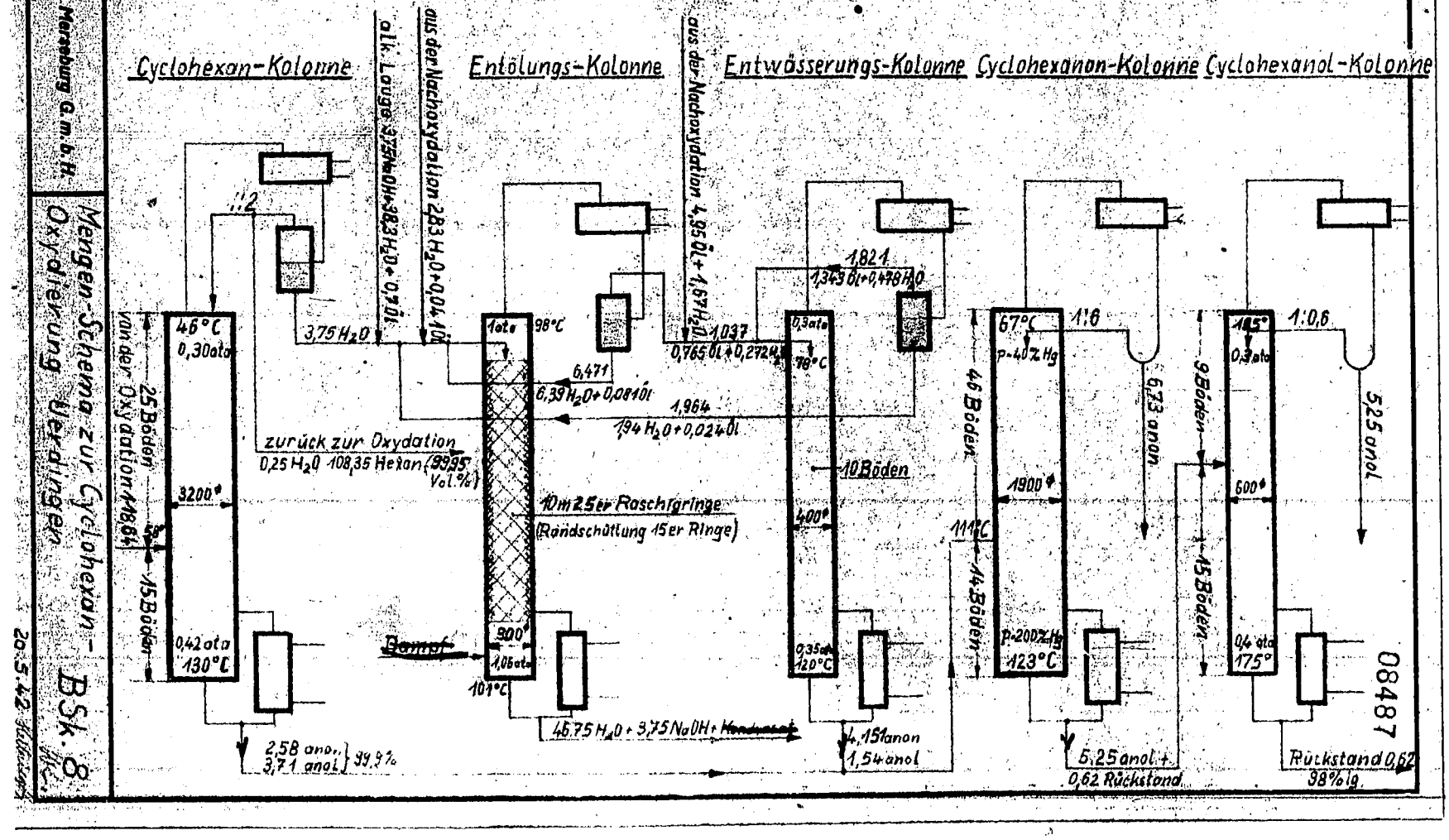
Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

Mengen-Schema zur Cyclohexan-Oxydierung Verfahren BSK. 8

20.5.42

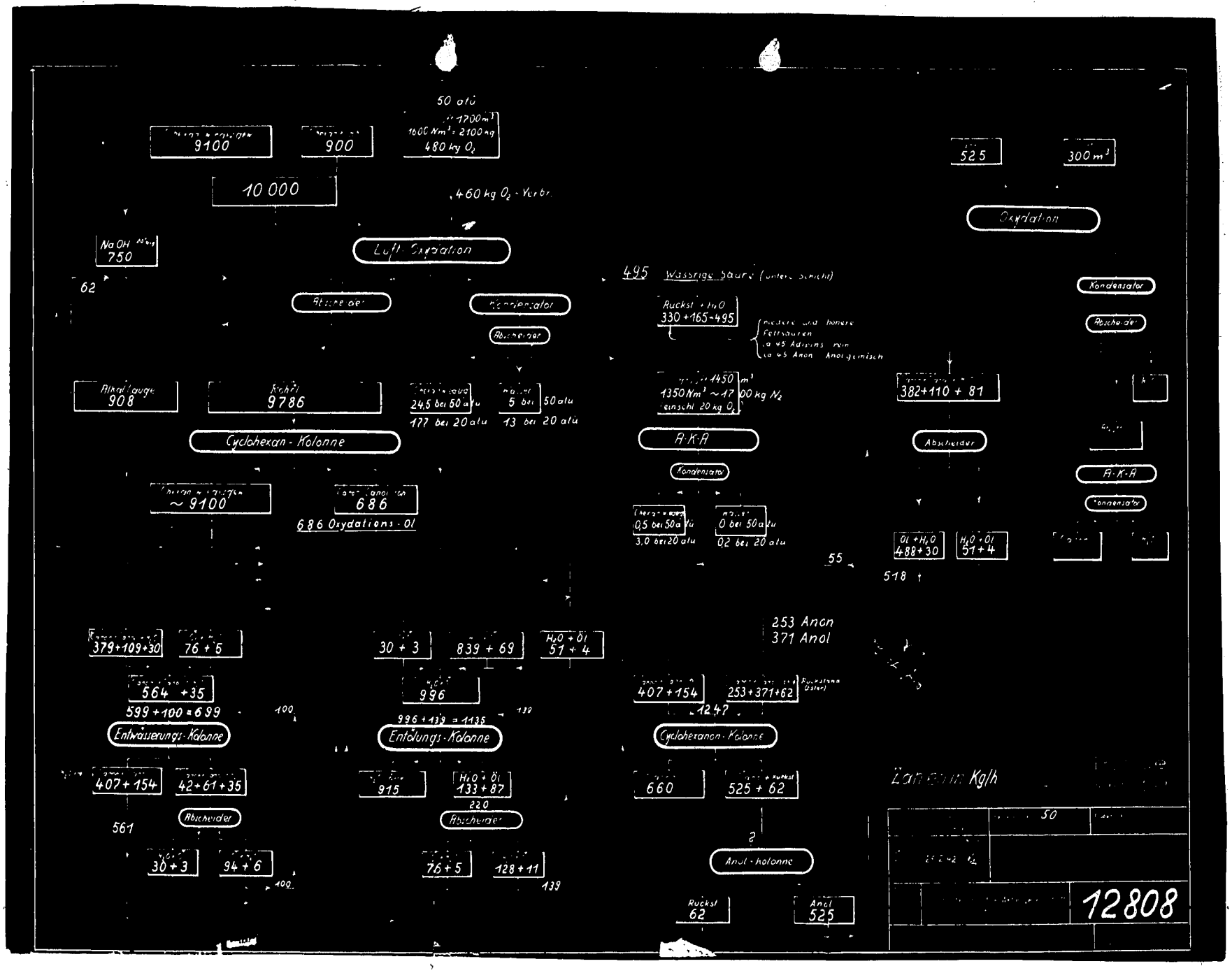
DIN-Format A 4

Mengen in Mol/h



08487

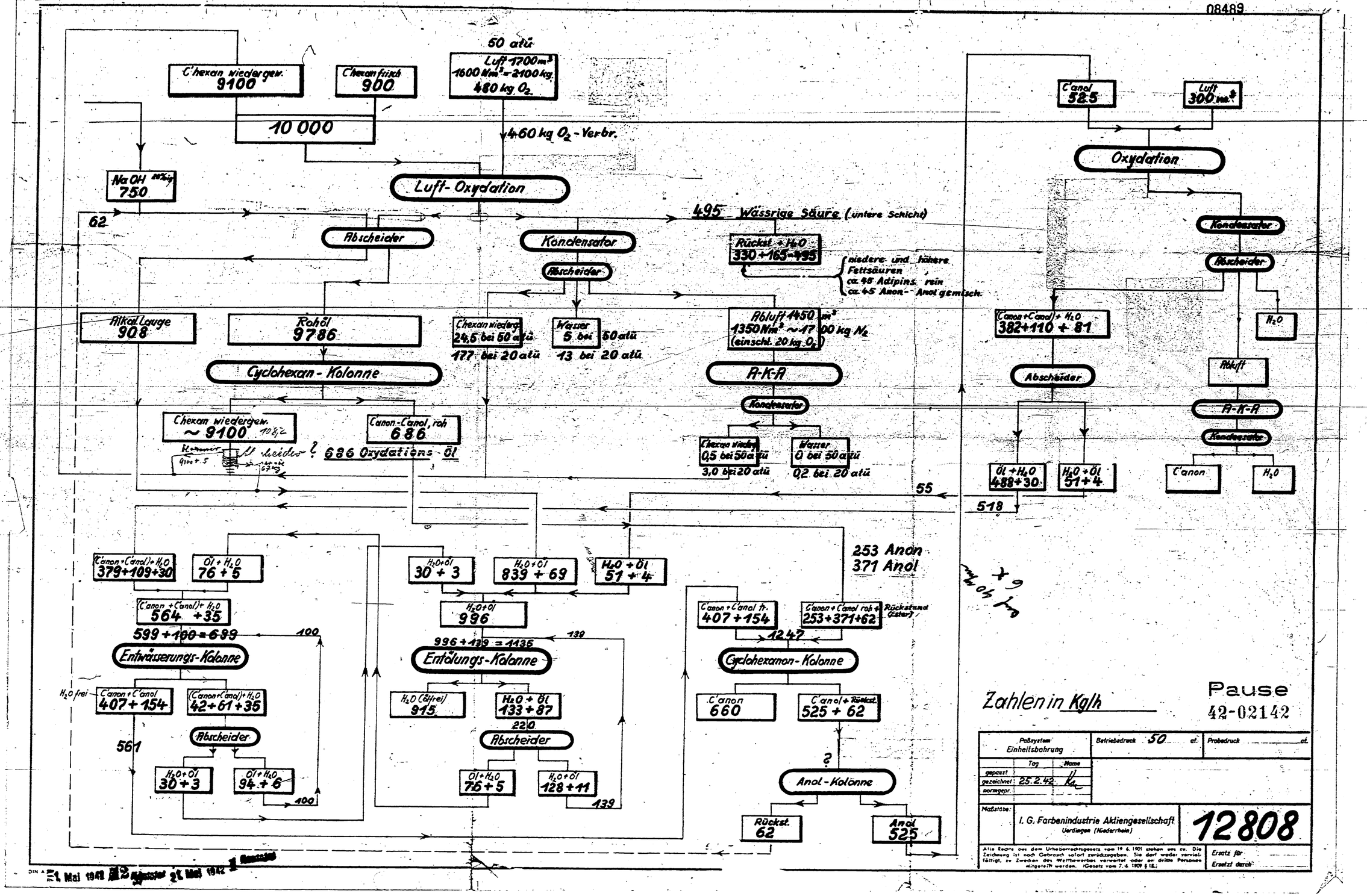
POOR COPY


50 atü
9100
900
1600 Nm³ = 2100 kg
480 kg O₂
10 000
460 kg O₂ - Verbr.
NaOH
750
Luft-Oxydation
62
Kondensator
Abscheider
Alkalilauge
908
Kreislauf
9786
245 bei 80 atü
177 bei 20 atü
5 bei
50 atü
13 bei 20 atü
Cyclohexan - Kolonne
~ 9100
686
686 Oxydations - Öl
525
300 m³
Oxydation
495 Wässrige Säure (untere Schicht)
Kondensator
Ruckst. + H₂O
330 + 165 - 495
niedere und höhere Fettsäuren
ca 45 Adipins. rein
ca 45 Anon Anon gemisch
Abscheider
1450 m³
1350 Nm³ ~ 1700 kg N₂
einschl. 20 kg O₂
382 + 110 + 81
A-K-A
Absscheider
Kondensator
A-K-A
Kondensator
0,5 bei 50 atü
3,0 bei 20 atü
0 bei 50 atü
0,2 bei 20 atü
55
518
Öl + H₂O
488 + 30
H₂O + Öl
51 + 4
253 Anon
371 Anol
379 + 109 + 30
76 + 5
564 + 35
599 + 100 = 699
100
Entwässerungs-Kolonne
30 + 3
839 + 69
H₂O + Öl
51 + 4
996
996 + 139 = 1135
139
Entölungs-Kolonne
407 + 154
253 + 371 + 62
1247
Cyclohexanon-Kolonne
407 + 154
42 + 61 + 35
561
Abscheider
915
H₂O + Öl
133 + 87
220
Abscheider
660
525 + 62
?
Anol-Kolonne
30 + 3
94 + 6
100
76 + 5
128 + 11
139
Rückst.
62
Anol
525
Kg/h
50
12808

POOR COPY

4

08489



POOR COPY

08490

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, KREFELD-UERDINGEN

TA 39 - 50

Entwurf. Kl/Gr. 4.3.1942 1

Die Cyclohexan - Destillation

Ohne Wasser! Das in der Oxydation entstehende Öl, das zu rund 90% aus leichtersiedendem Cyclohexan und 10% aus schwerersiedendem Cyclohexanon und Cyclohexanol besteht, wird der Kolonne aufgegeben.
Durch Destillation soll ein reines Cyclohexan gewonnen werden.

Um die Größenverhältnisse der dazu erforderlichen Kolonne rechnerisch vorherbestimmen zu können, wird zur Trennung ein ideales Zweistoffgemisch angenommen. (Cyclohexan-Cyclohexanon) Der Fehler wird dabei nicht groß sein, da die Dampfdruck-Kurven von Anon und Anol sehr nahe zusammenliegen und beide von der Dampfdruckkurve des Cyclohexans bei gleichem Druck große Temperaturdifferenzen aufweisen.

Daten der Stoffkomponenten:

Cyclohexan siedet bei 760 mm Hg bei 81°C

Molekulargewicht	m	= 84
spez. Gewicht		= 0,778
spez. Wärme	c_p	= 0,497
Verdampfungswärme	r	= 86,7
Molare Verdampfungswärme	r_m	= ~~7450~~ 7290 = ~ 7300

Cyclohexanon siedet bei 157°C

Molekulargewicht	m	= 98
spez. Gewicht		= 0,947
Verdampfungswärme	r	= 109
Molare Verdampfungswärme	r_m	= 10700

Cyclohexanol siedet bei 168°C

Molekulargewicht	m	= 100
spez. Gewicht		= 0,947
Verdampfungswärme	r	= 108
Molare Verdampfungswärme	r_m	= 10800

Die Destillation erfolgt unter atmosphärischem Druck. Durchschlag

POOR ORIGINAL

Bodenzahl.

Die Bestimmung der theoretischen Bodenzahl der Kolonne erfolgt mit Hilfe der vom physikalischen Labor Verdingen vorschriftsmäßig ermittelten Gleichgewichtskurve für das Xylolisomeren-Xylolisomeren-Gemisch. Sie ist vom Labor in Gewicht% ermittelt und für diese Rechnung in Mol% umgerechnet und aufgetragen.

In Gemisch-Zulauf zur Kolonne sind enthalten:

9ooo kg/h	Ziherman	= 91,8	Gew.%	= 93 Mol%	= X_E
8oo "	= (Anzahl)	= 8,2	"	= 7 "	=
9800 kg/h		1oo		1oo	

Destillat-Reinheit 99,5 %, reicht nicht aus!

Rücklauf v = 1,5 faches des theor. Rücklauf.

$$v = 1{,}5 \times \left(\frac{X_E}{Q_E} - 1\right) = 1{,}5 \left(\frac{99{,}5}{54{,}5} - 1\right) = 1{,}5 \times 0{,}825$$

$$v = 1{,}25$$

Ergebnis

Aus dem Gleichgewichtsdiagramm werden 17 theoretische erforderliche Glockenböden ermittelt.

Praktisch wird diese Bodenzahl noch im Verhältnis zum Bodenwirkungsgrad η, der zwischen 0,5 und und 1 und teilweise auch höher liegen kann, vergrößert.

Die vergleichsmäßige Kolonnenhöhe einer Raschigkolonne mit Ringen der Abmessung mit 25 x 25 mm würde etwa $\frac{17}{0{,}5 \times 4}$ = 8,5 m betragen müssen.

Für 99,5 % ca 12 ÷ 16 m.

Kolonnenquerschnitt.

Für die Bemessung des Querschnitts wird mit dem ungünstigeren Fall 2-fachen Rücklaufes gerechnet.

POOR COPY

POOR COPY

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, KREFELD-UERDINGEN

Mi/Ho | 4.3.42 | 3

Destillatmenge bei v = 2:

G = 3000 x (2+1) = 9000 kg/h = 320 Mol/h

1 Mol ——— 22,4 m^3

320 " ——— 7150 m^3

Die Temperaturen in der Kolonne betragen:
im Sumpf ca. 160°C und im Kopf etwa 80°C.
Zur Volumen-Bestimmung wird mit einer mittleren Temperatur von t = 100°C gerechnet.

Damit wird:

$$V = 7150 \times \frac{273}{273} = 9600\ m^3$$

bei $\gamma_D = 2{,}7\ kg/m^3$

Unter Zugrundelegung einer Dampfgeschwindigkeit von w_D = 2,8 m/sec. für eine Kolonne mit ca. 300 mm Bodenabstand wird der Querschnitt

$$F = \frac{V}{10_D} \times \frac{1}{3600} = \frac{9600}{2{,}8} \times \frac{1}{3600} = 3{,}4\ m^2$$

entsprechend einem Durchmesser von d = 2,08 m.

Im Betrieb zurzeit w = 0,54

entspr. Kol. Querschnitt d = 2,53

Verteilung

D.I.Scheinhardt/I.Kaiser
D.I.Schneider
Dr. Adrien
Akte

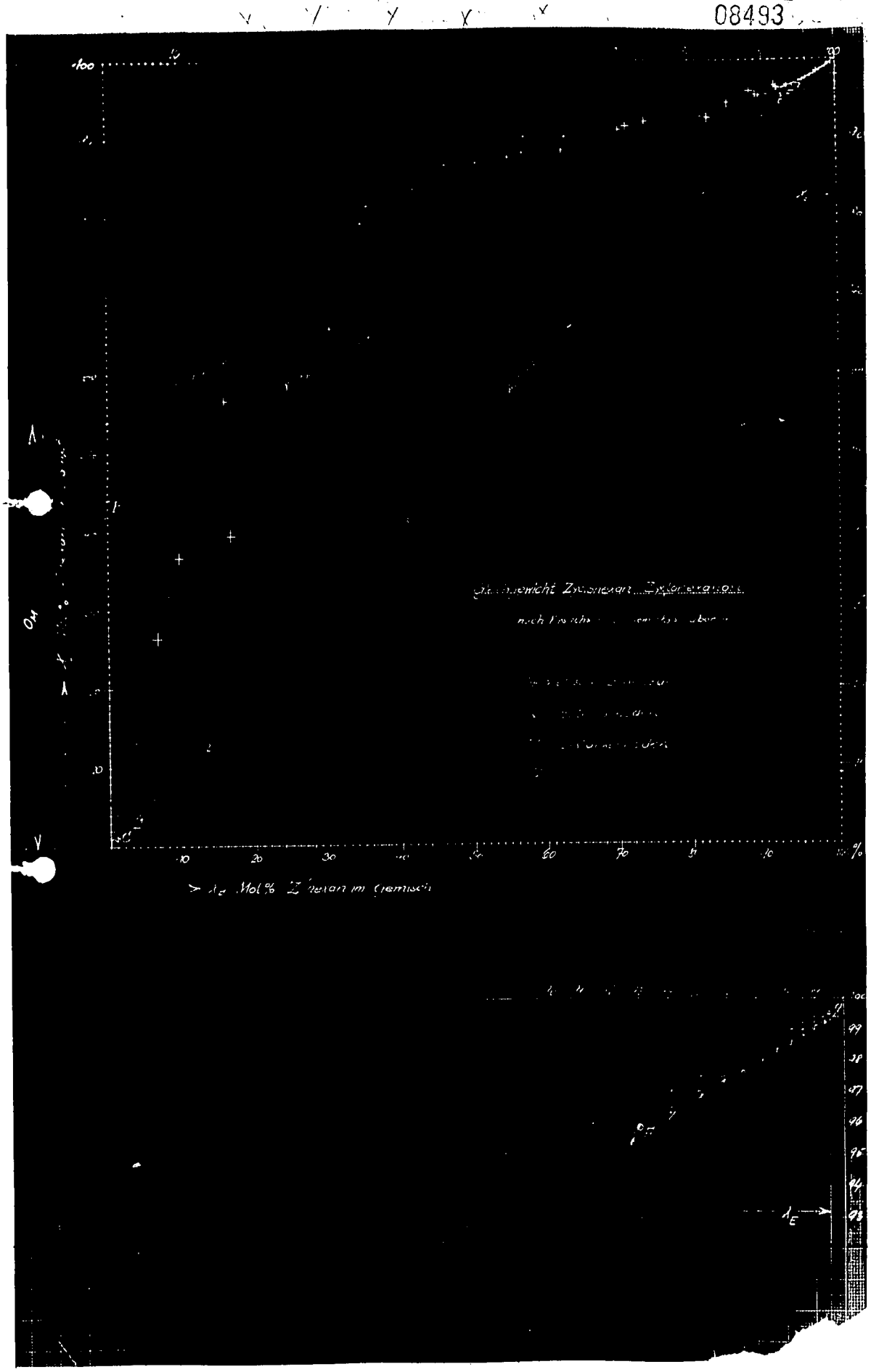
286. 200 M. 4110. 12.

Durchschlag

POOR COPY

POOR COPY

08493



POOR
COPY

4

08494

Gleichgewicht: Zyclohexan – [illegible]

Rücklauf 1:2

Mol % Z'hexan im Dampf

Mol % Z'hexan im Gemisch

B.Sk. 5

POOR COPY 4

Entspannung i. Entölung 98495

Gleichgewicht: Wasser – Cyclohexanol (30,3%)

bei 760 mm Hg ... bzw. 1013 mm Hg

Entwässerung

Arbeitslinie $\frac{L}{G} = \frac{3478}{3785} = 2,5$

Gerade $W = \frac{20}{100-20} = 0,25$ kmol/kmol

Isotherme $Y^* = \frac{2,8 \cdot 32}{47,3 \cdot 1,5} = 1,26$ kmol/kmol

Querschnitt $F = \frac{96,8}{3600 \cdot 1,0} = 0,1\ m^2$

$D = 400\ mm$

Entölung

Arbeitslinie $\frac{L}{G} = \frac{57,800}{7,405} = 7,81$

$k = \frac{2,5}{1,26} = 1,2$

$\beta = 15,2 \cdot 1 = 15,2$

$\beta = 15,2$ kmol/h

$F = \frac{4,7}{15,2} = 0,309\ m^2$ $D = 350\ mm$ bei 15 cm Füllhöhe

Flüssigkeit

Dampf

Isotherme

Kmol/h Wasser im Dampf

Mol % Wasser in Flüssigkeit

33,9%

Kmol/h Wasser im Dampf

Mol % Wasser in Flüssigkeit

Fl. BSt. 7

POOR COPY 4

Entphönerung d. Entölung 08495

Gleichgewicht: Wasser – Cyclohexanon (25,5 %)
bei 150 mm Hg bzw. 105 mm Hg

Entwässerung

Inhaltslinie $tg = \frac{3,478}{3,785} = 2,5$

Geschw. $w = \frac{\dots}{\dots} = 10\ t/m^2/h$

Belastung $\frac{36 \cdot 17,1 \cdot 359}{22,3 \cdot 0,3} = 264\ m^3/m^2/h$

Querschnitt $F = \frac{764}{3,14 \cdot 11^2} = 0,7\ m^2$

$D = 600\ kg/m^2$

Entölung

Inhaltslinie $tg = \frac{57,906}{7,405} = 7,81$

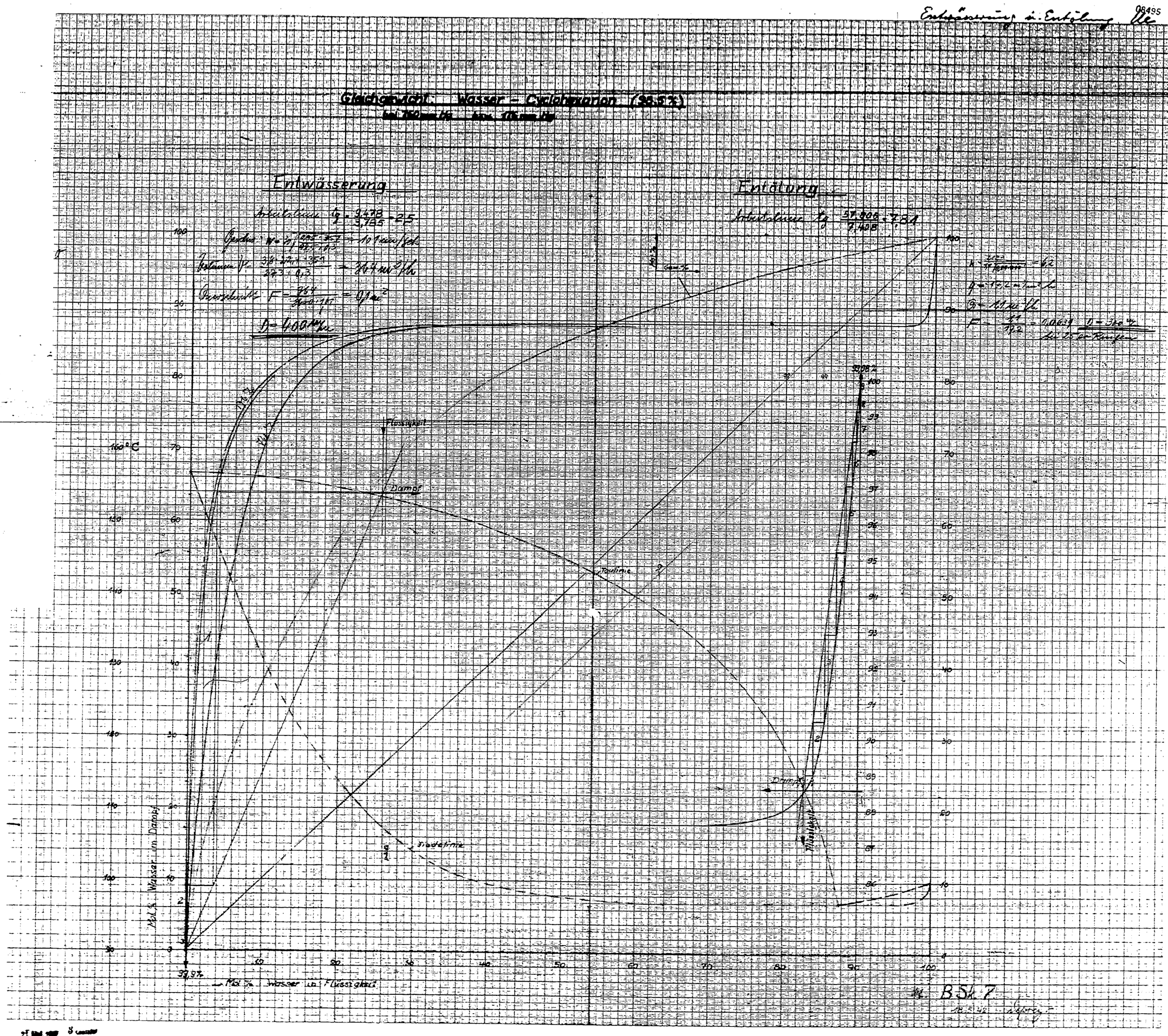
$k = \frac{\dots}{\dots} = 6,2$

$q = 15,2 - 1 = \dots$

$Q = 11\ m^3/h$

$F = \frac{\dots}{7,2} = 1,06\ m^2$ $D = 360\ kg/m^2$

bei 25 at Druck



POOR COPY 4

08496

Gleichgewicht Cyclohexanon – Cyclohexanol bei 40 mm Hg.

nach Dr. Wolf: Azeotroper Punkt bei 98,6 %

Cyclohexanon-Kolonne Vorderzone

Hexanon i. Dampf

Hexanon in Flüssigkeit

Rücklauf 1:6

39 theor. Böden $p = 40$ mm Hg, aus Kopf

Ausführung 60 Böden

Einbau auf dem 47. Boden von oben

Belastung $\frac{(1+6)\cdot 673 \cdot 28{,}9 \cdot 180 \cdot 760}{273 \cdot 40} = 35\,000$ m³/h

Dampfgeschw. $w = 3{,}2\sqrt{\frac{0{,}991 \cdot 995 \cdot 270}{98 \cdot 40}} = 25{,}2$ cm/sek.

Querschnitt $\frac{25\,000}{3600 \cdot 2{,}52} = 2{,}78$ m²

D = 1900 ϕ

BSk 6

POOR COPY 4

Gleichgewichtskurven zwischen Dampf und Flüssigkeit für das Dampfdruckverhältnis $\frac{p_1}{p_2} = \alpha$ von 1 ÷ 4,5.

Alkohol-Kohlensäure Verdampfer

Leichtsiedendes im Dampf

Leichtsiedendes i. Flüssigkeit

Kopfprodukt:	Kg	%	Mol	%	Einsatz	Kg	%	Mol	%	Sumpfprodukt	Kg	%	Mol	%
1														
2														
3														
4														
5														
Summe:														

Rektifizierkolonne ..... für .....

Temp. Kondensator (oben) ..... °C

Temp. Verdampfer (unten) ..... °C

Druck ..... at

POOR COPY 4

MICRO

TECHN

REEL
PHOTOG
NAVY D
28 FEB
REEL