Form PB-3

START
OF
REEL
(Roll

24K

Form PB-4

Name of Target: RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Type of Organisation: Fabrikation von Chemikalien (Stickstoff und Kunstduenger)

Land: Rheinland (Ruhrgebiet)

Kreis: Oberhausen

City: Oberhausen Holten

Street: Bruchstrasse

Roll Number: 24 K

Team: K

Date: July 1st 1946

SCREENERS
NAME
M. SHERWOOD

SAFETY FILM

auf kalten N_2H_2-Gemisch aus den Mittelwerten der Abb.6 ca. 11 mm Hg, mit Lochblech und Sieb etwa 13 mm Hg.

Die entsprechenden Laboratoriumsergebnisse für kalten N_2H_2-Gemisch waren bei einer Mischung von 30 % Kontakt und 70 % Steinen 12 - 15 mm Hg, in einem Falle bei sehr grober Steinbildung 20 mm Hg, bei einer Mischung von 40 % Kontakt und 60 % Steinen bzw. bei reiner Kontaktfüllung 21 - 22 mm Hg. Man erkennt, daß die Laboratoriumswerte für eine Füllung von 30 % Kontakt und 70 % Steinmaterial mit den Rechtswerten für eine Füllung von 35 % Kontakt und 65 % Steinmaterial recht gut übereinstimmen.

Man müßte daher annehmen, daß man jetzt auch aus den Laboratoriumsergebnissen, die in den Abb. 4 u.5 dargestellt sind, gemäß der Beziehung zwischen Widerstand und Litergewicht der Abb.6 die entsprechenden Werte auch für 300° heiße Luft und für 300° heißes N_2H_2-Gemisch ableiten könnte. Wie aber die beiden in heißem Rechter tatsächlich gemessenen Kurven der Abb.7 zeigen, trifft dies keineswegs zu. In Abb.6 sind, durch Kreise gekennzeichnet, die in Rechter gemessenen Werte für heiße Luft und heißes N_2H_2-Gemisch und die ebenfalls in Rechter ermittelten Werte für kalte Luft und kaltes N_2H_2-Gemisch, durch Punkte gekennzeichnet, entsprechend ihren tatsächlichen Litergewichten eingezeichnet. Man erkennt, daß die Werte für die heißen Gase vollständig herausfallen. Auch aus Abb.7 ist dies klar ersichtlich. Bei 20 cm/sec Strömungsgeschwindigkeit ergeben sich z.B. folgende Werte:

N_2H_2 kalt	13 mm Hg
N_2H_2 heiß	16,5 mm Hg
Luft kalt	27,5 mm Hg
Luft heiß	23,5 mm Hg

Bei demselben Strömungsgeschwindigkeit haben also die 300° heißen Gase trotz ihrer Litergewichte von nur rund ⅓ demjenigen der kalten Gase praktisch denselben Strömungswiderstand wie die kalten Gase! Die Erklärung für diese Tatsache ist u.E. durch die gesteigerte Zähigkeit der heißen Gase, die sich in der Kontaktfüllung offenbar erheblich stärker auswirken kann als in Rohrleitungen, gegeben. Die Zähigkeit der Luft

I 1172
082162

steigt z.B. bei Erwärmung um rund 500° auf etwa den dreifachen Betrag.

Da für die SLF-Anlage ebenfalls mit einem Kontakt-Steinverhältnis von 35 % : 65 % gerechnet wird, dürften für die dort geplanten Reaktoren von 2 m Durchm. und für eine Strömungsgeschwindigkeit von 40 cm/sec auf Grund der Messungen im 2 m - Reaktor der LS-Versuchsanlage, die, wie dargelegt wurde, für beide Gase mit den früheren Laboratoriumsergebnissen für ein Kontakt-Steinverhältnis von 30 % : 70 % bei normaler Staubbildung übereinstimmten, folgende Strömungswiderstände eingesetzt werden:

bei der Luftbehandlung 92 mm Hg plus ca. 6 mm Hg für den Widerstand des Lochbleches und Sieben, also ca. 98 mm Hg oder ca. 1,30 m W.S.;

bei der Wasserstoffbehandlung maximal 54 mm Hg plus ca. 6 mm Hg für den Widerstand des Lochbleches und Sieben, also ca. 60 mm Hg oder ca. 0,80 m W.S., entsprechend dem etwa höheren H_2-Gehalt des später verwendeten Reaktionsgases von ca. 85 % gegenüber den in der obigen Reihe verwendeten H_2N_2-Gemisch mit nur ca. 75 % H_2-Gehalt jedoch etwas kleiner als 0,80 m W.S.

Aus Sicherheitsgründen sollte man jedoch mit etwas höheren Widerständen rechnen, da, wie in den Abb. 4 u.5 gezeigt, bei größerer Staubbildung unter Umständen erheblich größere Widerstände eintreten könnten.

Zum Schluß sei noch kurz die interessante Beobachtung mitgeteilt, daß der Strömungswiderstand bei der jetzigen 2 m - Reaktorfüllung im Verlaufe des jetzt 14 Tage dauernden Betriebes nicht angestiegen ist. Das beweist, daß die Staubbildung nur beim Ein- und Auffüllen des Kontaktes auftritt.

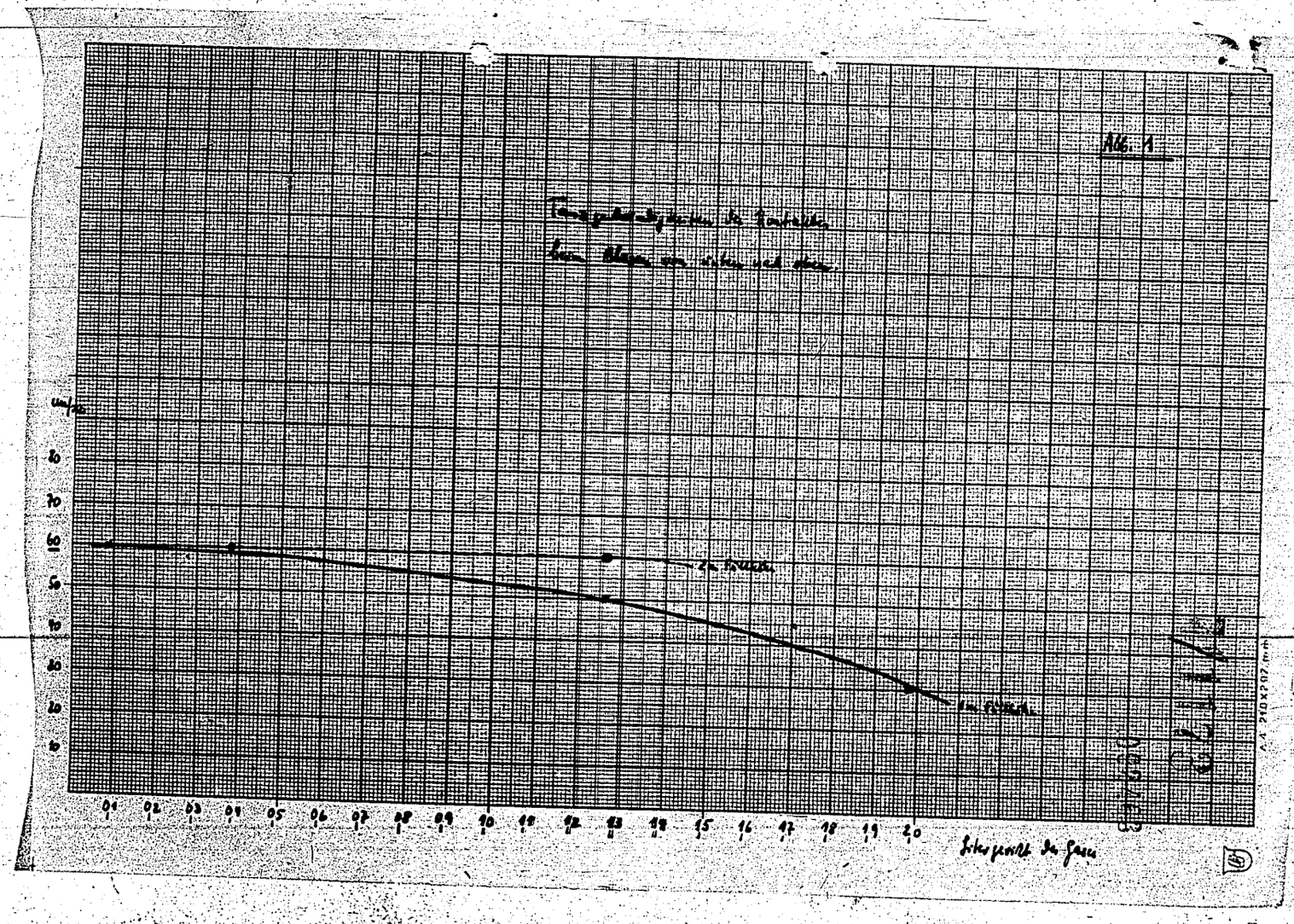


Fig. 1
Température de fusion
d'un alliage en cours de refroidissement
Température en °C
Durée en minutes
Eastman Kodak Co.

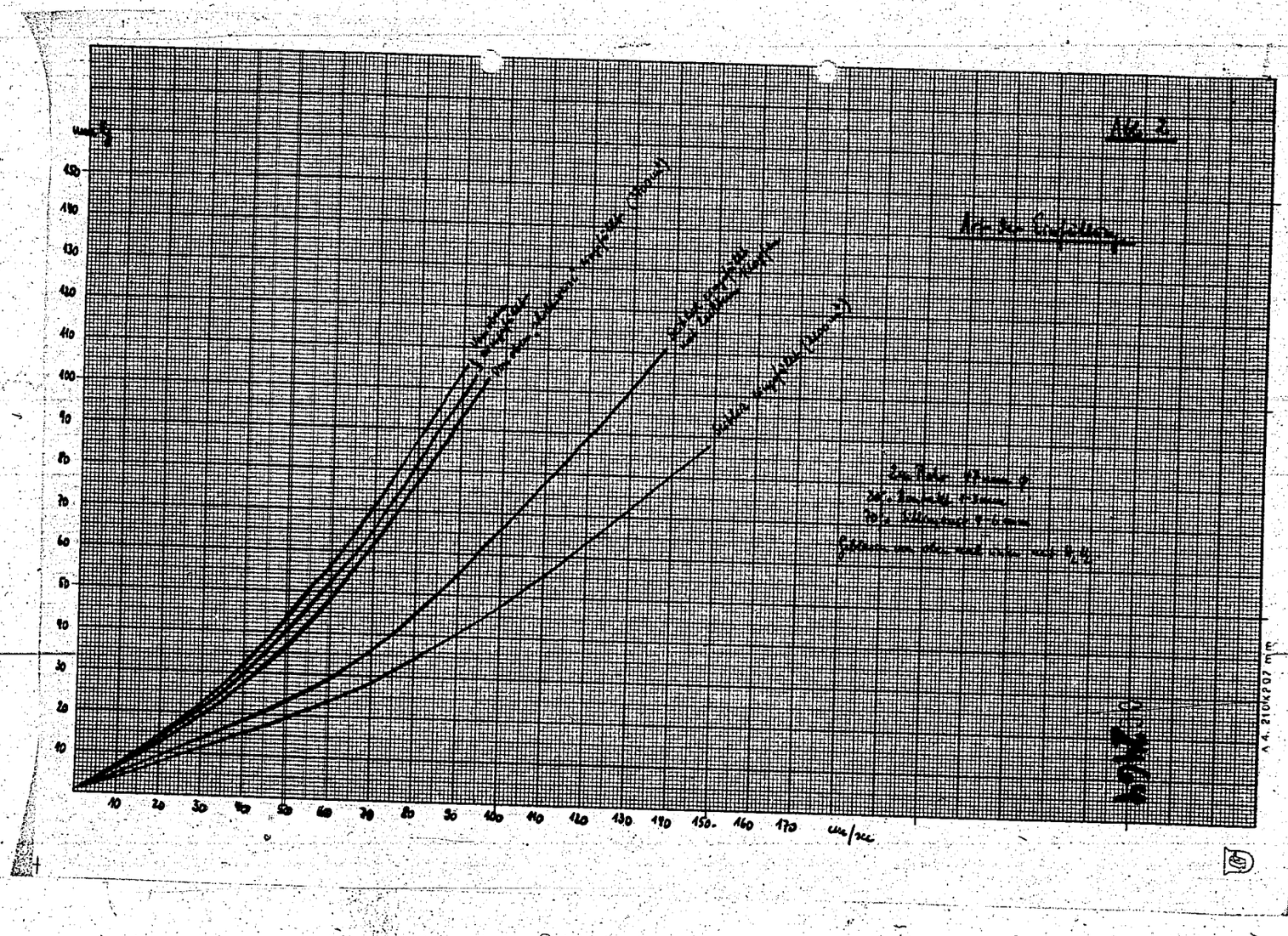


Abb. 3
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
cm/sec

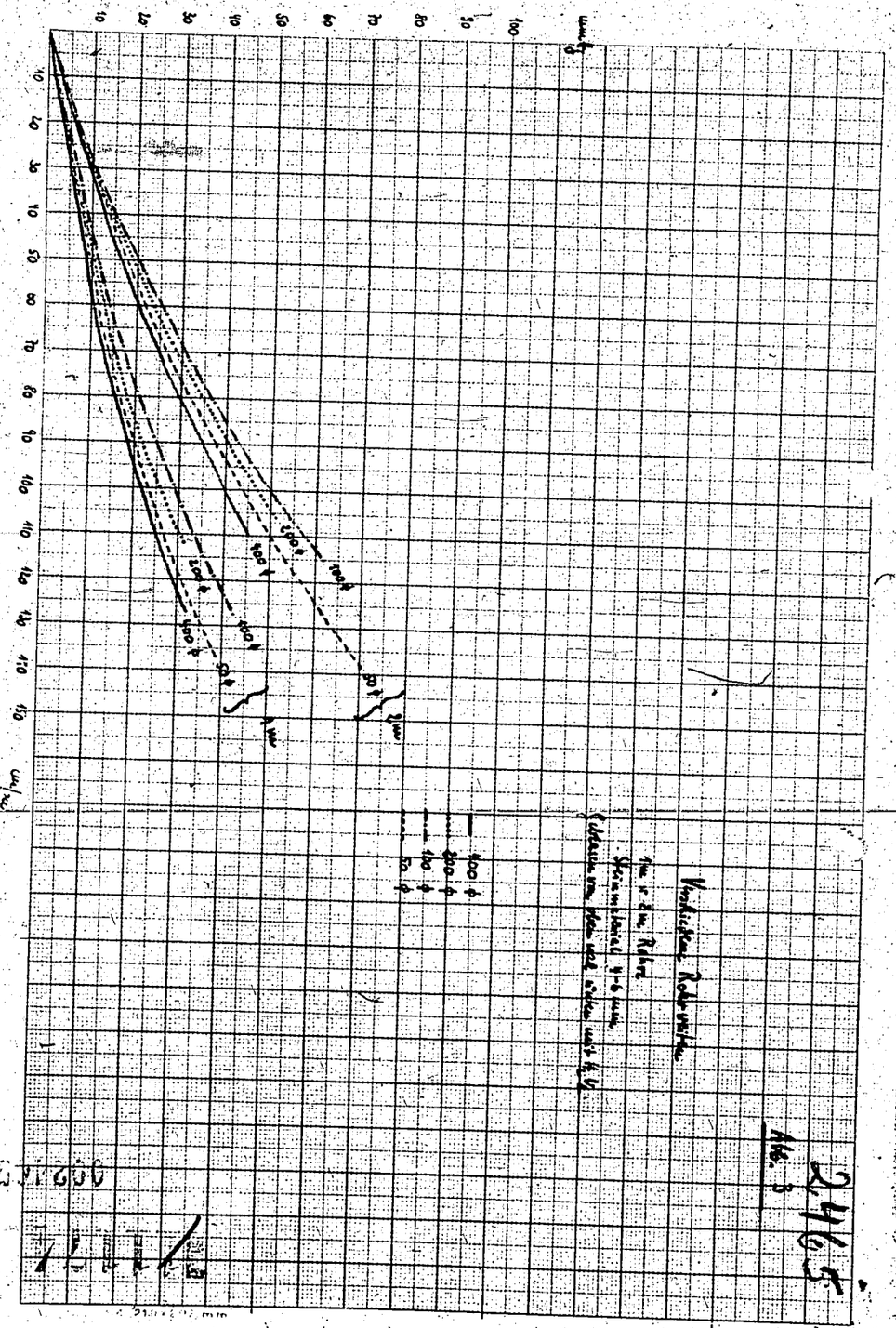
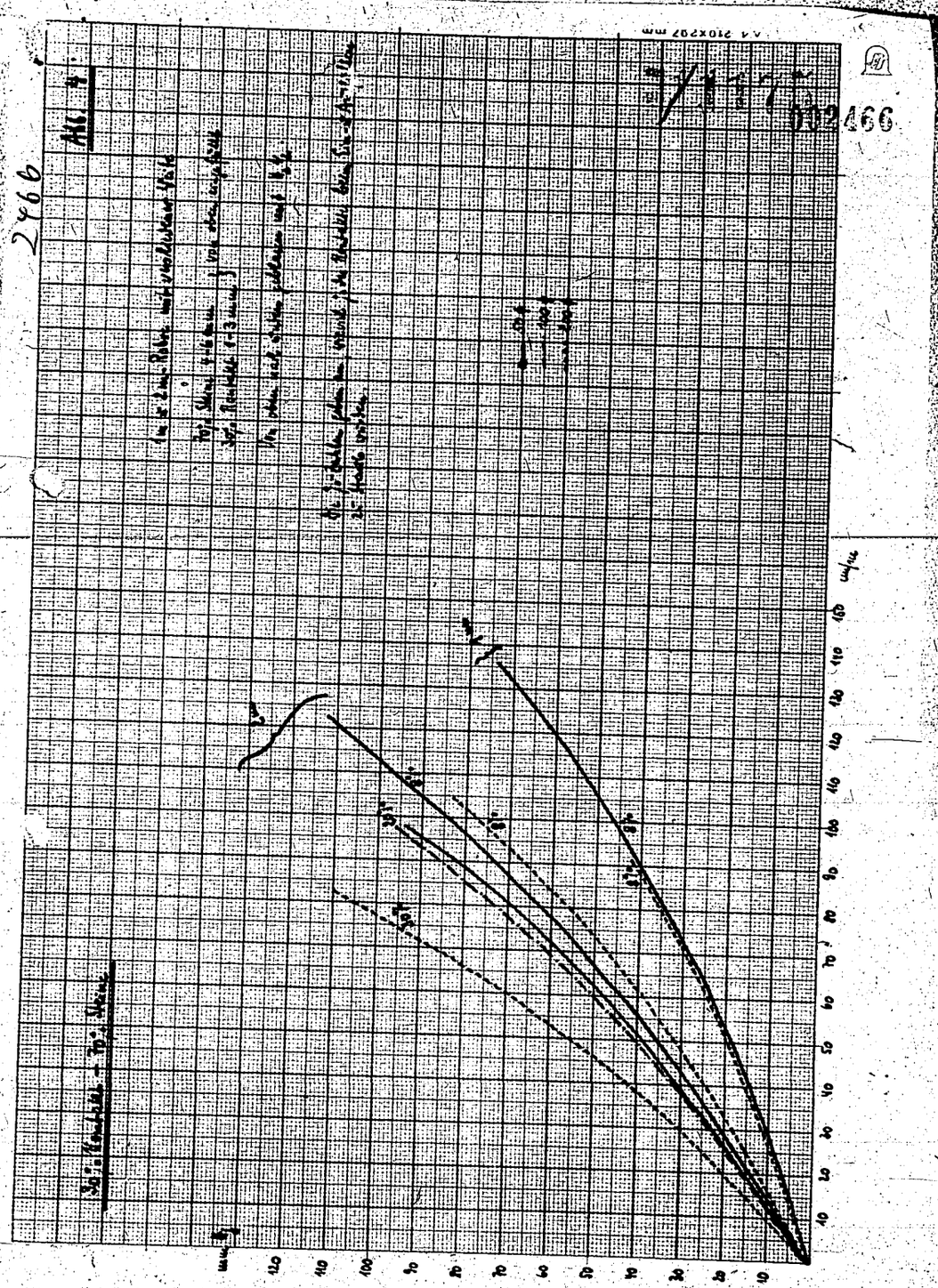

Hydraulischer Radiusmaßstab
1 mm = 1 mm Radius
Skizzenmaßstab 1:5 mm
Gefälle 1 cm, Rohr voll, Rohrwand glatt

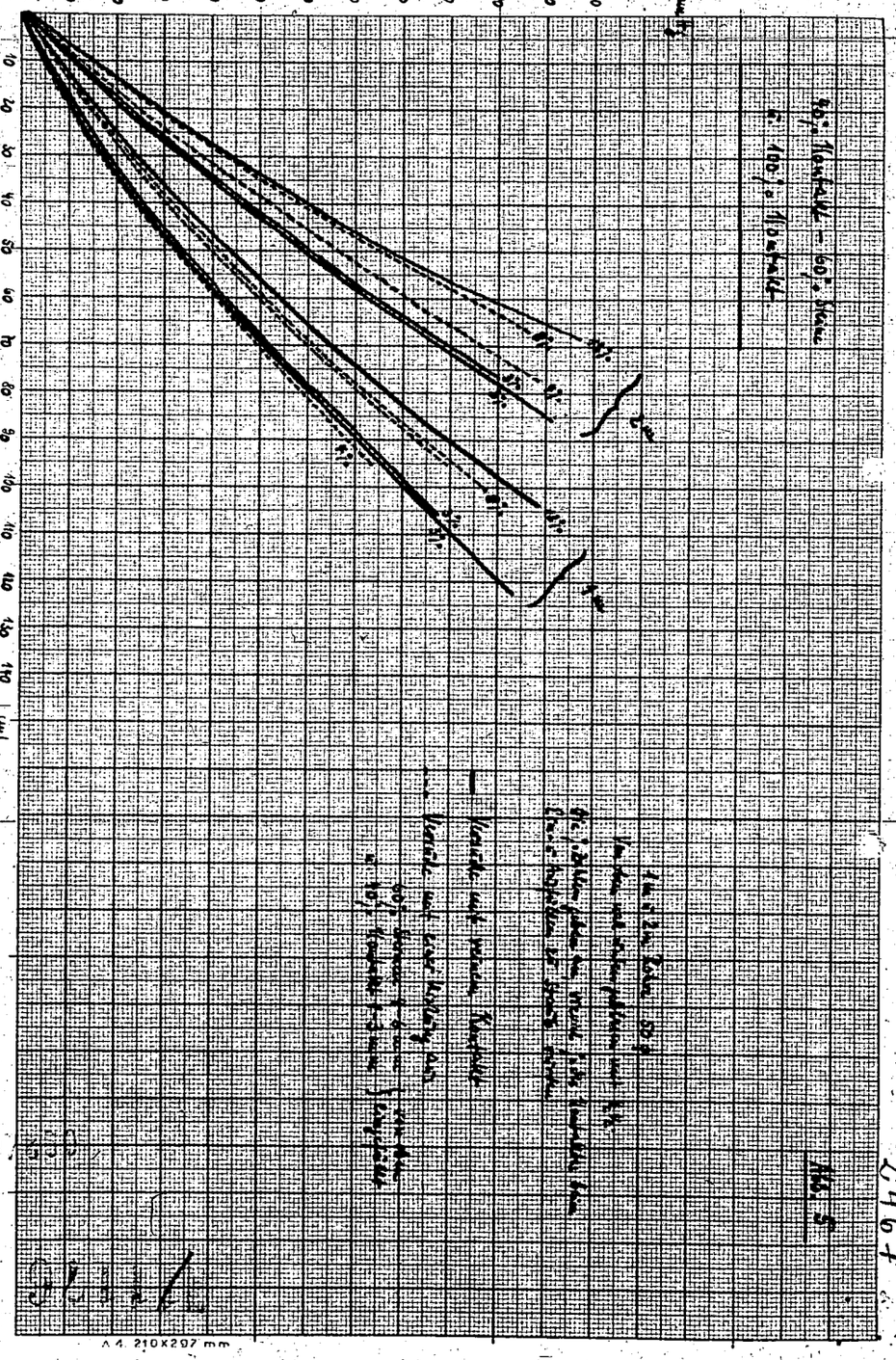
Abb. 3

2465

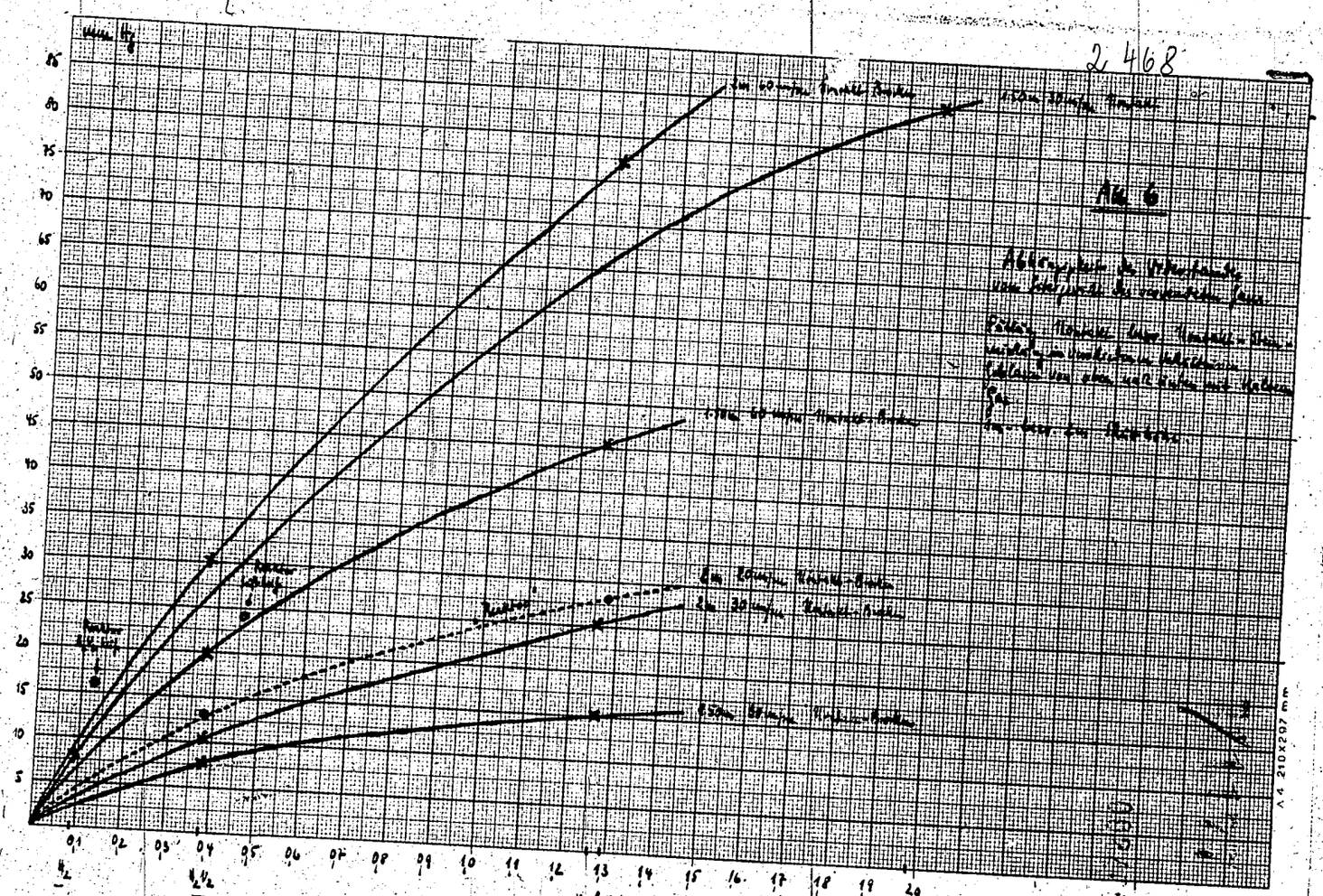


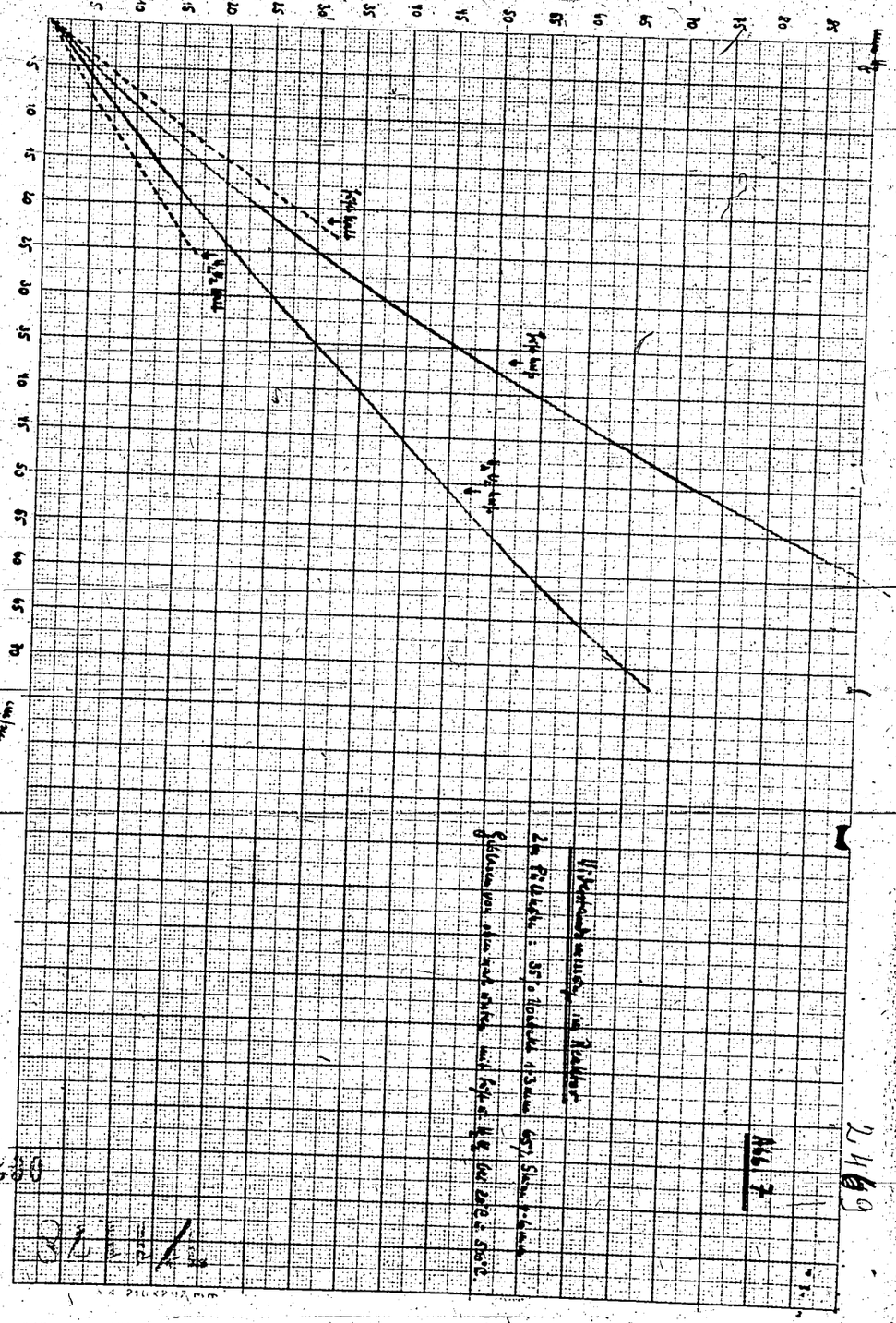
33

3747



2.468





Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Tr/Mm.
40/7/1

SLT II
Geheim!
S 11

3. Juli 1940.

00247

1/1170

Herrn Dr. H a g e m a n n .

Betrifft: G.L.T.-Anlage.

Im nachfolgenden wird ein Vergleich von der Kostenabschätzung zwischen einer Anlage zur katalytischen Spaltung von 10 000 t Primärprodukt und einer Aromatisierung für 17 900 t Primärprodukt gegeben. Zugrunde gelegt ist die Aufgabe, das in der Fischersynthese anfallende bis 200° siedende Benzin in ein Motorbenzin mit 65 ROZ überzuführen. Für die Aromatisierung kommen die zwischen 90 und 200° siedenden Fraktionen infrage. Bei 55 000 Jato-Erzeugung und unter der Annahme, daß 50 % in der Niederdrucksynthese und 50 % in der Mitteldrucksynthese gemacht werden, ergibt das einen Anfall von 10 200 t 90 - 200° - Produkt aus der Niederdruck- und 7 700 t aus der Mitteldrucksynthese, insgesamt also 17 900 t. Bis 90° sieden aus der Niederdrucksynthese 7 100 t, aus der Mitteldrucksynthese 4 600 t, insgesamt 11 700 t. Für diese 11 700 t wurde eine ROZ von 67 errechnet. 17 900 to haben auf Grund der vorliegenden Messungen eine mittlere Oktanzahl von 8,6. Aromatisiert man bis auf 50 % Aromatengehalt, so ergibt sich bei einem Blendwert der Aromaten von 120, wie von uns in einer großen Anzahl von Messungen immer wieder bestätigt wurde, eine Oktanzahl von 64. In Mischung mit dem bis 90° siedenden Produkt erhält man danach ein Produkt mit der verlangten Oktanzahl von 65. Die Ausbeute bei der Aromatisierung beträgt 86 Gew.%. Das spez. Gewicht des aromatisierten Schwerbenzins beträgt 0,790, so daß man unter Zugrundelegung eines spez. Gewichtes von 0,656 für die bis 90° siedenden Benzine zu einem mittleren spez. Gewicht von 0,73 für das Fertigbenzin kommt. Unter Zugrundelegung der genannten Ausbeute von 84 % fallen 26 700 t fertiges Motorenbenzin an.

Mit dieser Aromatisierung war zu vergleichen, wie oben ausgeführt, die katalytische Spaltung. Man kann mit Erfolg die Fraktionen oberhalb 150° aufspalten. Bis 150° sieden unter

A/4 80000 12. 39 O. 16874

002471

Zugrundelegung obiger Jahresproduktionszahlen von der Niederdrucksynthese 13 200 t mit einer Oktanzahl von 52 bei einer Siedekennziffer von 84, aus der Mitteldrucksynthese 8 900 t mit einer Siedekennziffer von gleichfalls 84 und einer Oktanzahl von 48. Es ergeben sich also insgesamt 22 100 t bis 150° siedendes Primärprodukt mit einer Mischoktanzahl von 50,6. Für die gesamten bei der katalytischen Spaltung anfallenden Produkte kann man nach der Polymerisation einen Blendwert von 95 ansetzen. Es sind demnach 10 500 t Produkte erforderlich, um in Mischung mit den primär anfallenden 22 000 t die gewünschte Motoroktanzahl von 65 zu geben. Einschließlich des als Blendmaterial anzuwendenden Butans ist bei den katalytischen Spaltversuchen im Laboratorium eine Fertigausbeute von 87 % erzeilt worden, wobei damit gerechnet ist, daß bei vorsichtiger Polymerisation eine Abtrennung zu schwer siedender Polymerisationsprodukte nicht erforderlich ist. Auf Grund dieser Zahlen muß mit einem Einsatz in der katalytischen Spaltung von 12 000 t gerechnet werden. 7 500 t des Primärproduktes sieden zwischen 150 und 200°. Zu diesem müßten also noch weitere 4 500 t aus der Primärsynthese bzw. auch aus der Schmierölverarbeitung in höher als 200° siedende Materialien in die katalytische Spaltung hineingenommen werden. Sollte eine derartige Zurverfügungstellung aus höheren Fraktionen nicht möglich oder unerwünscht sein, so kann der Schnitt in Primärbenzin etwas tiefer gelegt werden, beispielsweise auf 140°, und das Produkt oberhalb 140° katalytisch gespalten werden. Die Spaltung geht zwar etwas schlechter, ist aber noch durchaus durchführbar.

Für die Wirtschaftlichkeitsberechnung sind folgende Zahlen zugrundegelegt:

1.) Aromatisierung.

Anlagekosten.

Lt. beiliegender Anlage sind die Anlagekosten auf Grund der für die GLT-Anlage eingeholten Angebote z.T. nach Rücksprache mit den betreffenden Firmen umgerechnet worden. Ganz wegefallen sind die komplizierten Destillationen der GLT-Anlage sowie die Raffination. Die ganze Anlage ist entsprechend dem

A/4 30000 12. 59 O. 18874

7118
002478

Durchsatz von 17 900 t gegenüber 40 000 t bei der GLT-Anlage umgerechnet worden. Mit berücksichtigt sind die Verlängerung der Rohrleitungsquerschnitte, Schieberquerschnitte usw. Die Anlagekosten ergeben sich mit praktisch genau 5 Mill. RM. Demgegenüber kostet die katalytische Spaltung für die genannte Leistung voraussichtlich 2,8 Mill. RM. Hier ist die Kostenschätzung nicht so sicher, weil sie nur zum kleinen Teil auf wirklichen Angeboten beruht. Die wesentliche Verteuerung der Aromatisierung liegt, wie ein Vergleich der Anlagen 1 und 2 lehrt, 1.) in der Reaktorengruppe, die durch die wesentlich kompliziertere Schaltung in 4 Einzelgruppen unter Zwischenschiebung der Wasserstoffreduktion teurer wird, 2.) in der in der katalytischen Spaltung fehlenden, aber für die Aromatisierung unumgänglich notwendigen großen Gastrocknung. Ferner kann das Rauchgas in der Rauchgaserzeugung bei der katalytischen Spaltung durch Dampf ersetzt werden und besonders durch die Vereinfachung der ganzen Gebläse und Überhitzergruppe, die ~~bei der~~ für die katalytische Spaltung fast vollkommen in Fortfall kommt bzw. nur etwa 1/3 des Betrages der Aromatisierung ausmacht. Durch die Vereinfachung der Schaltung ergibt sich auch eine besondere Ersparnis in den Absperrorganen. Es werden nur ungefähr 10 % der für die Aromatisierung benötigten Umschaltorgane für die katalytische Spaltung erforderlich sein. In der dann folgenden Wirtschaftlichkeitsberechnung macht ein wesentlicher Posten der sehr verschiedene Katalysatorverbrauch aus, der bei der Aromatisierung rund auf dem 2 1/2 bis 3-fachem liegt. Schließlich ist wichtig, daß das erhaltene Endprodukt bei der Aromatisierung eine Oktanzahl von 65 aufweist, während es bei der katalytischen Spaltung eine Oktanzahl von 95 hat. Während, wie die nachfolgende Wirtschaftlichkeitsberechnung ergibt, die Kosten pro Tonne aromatisiertes Produkt nach einmaligem Durchgang etwa übereinstimmt mit dem Preis für die Tonne des erzeugten katalytischen Spaltbenzins, muß man sich darüber klar sein, daß in dem aromatisierten Produkt noch etwa die Hälfte unumgesetztes Primärprodukt steckt, während das katalytische Spaltprodukt restlos umgewandelt ist. Bewußt fortgelassen sind

31182
002473

die Kosten für die notwendige Polymerisation der katalytischen Spaltprodukte, da ich nicht geprüft habe, wie sich diese Kosten unter Gutschrift der vollen Ausnutzbarkeit der bestehenden Polymerisationsanlage stellen würden. Bekanntlich sind die eigentlichen Betriebskosten der Polymerisation bei voller Anlage-, Belastung und glattem Durchgang, äußerst gering.

Unter Zugrundelegung einer Ausbeute von 87 % Benzin mit 95 Oktan, 0,6 bis 0,7 Reid und einem spez. Gew. von 0,715 erhält man bei der katalytischen ~~Polymerisation~~ Spaltung aus Ausgangsprodukt 22 100 t plus 12 000 t = 34 100 t 32600 t Fertigbenzin. Der Verlust beträgt mithin 1500 t. Zum Preise von 250 RM ergibt das RM 375000. Die Umwandlungskosten betragen lt. Anhang 3 ca. 90 RM pro t, d.h., für 10 500 t 945 000 RM, in Summa also 1,32 Mill. RM. Auf die erzeugten 32 600 t Fertigbenzin errechnet sich pro t Fertigbenzin ein Aufwand von 4,05 Rpfg. Im Vergleich dazu werden bei der Aromatisierung aus 11 700 t Primärbenzin und 17 900 t zwischen 90° und 200° siedendes Benzin, d.h., aus insgesamt 29 600 t, 26 700 t Fertigbenzin erzeugt. Es ergibt sich mithin ein Verlust von 2 900 t, der, zum gleichen Preise von 250 RM eingesetzt, einen Verlust von 725 000 RM verursacht. Lt. Anlage 4 kostet die Aromatisierung pro Tonne 95 RM; für 15 000 t entsteht also ein Aufwand von 1 425 000 RM. Mithin beträgt der Gesamtaufwand 2 150 000 RM. Da diese für 26 700 t aufzuwenden sind, beträgt der Aufwand pro Tonne Fertigbenzin 8,05 Rpfg., d.h., praktisch genau das Doppelte wie bei der katalytischen Spaltung. Hervorzuheben ist, daß das aromatisierte Produkt ein höheres spez.Gewicht hat, das, wie oben schon angegeben, sich zu 0,73 errechnet.

Kuhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Stpf/Mm.

9 11 e
1/118
002474

I. Katalytische Crackung.

1.) 22 000 t Primärprodukt < 150°
12 000 t zu spalten (7 500 t (150 - 200°)
(4 500 t (Dieselöl)

Bei einmaligem Durchgang 35 % Aufspaltung.
Einsatz in die KC-Anlage 34 300 Jato

$\frac{34\ 300}{8\ 000}$ = 4.25 to/h d = 0.724
= 5.9 m^3/h

Belastung 11 %
Kontaktraum = 54 m^3 = 108 m^3 für die ganze Anlage
(2-fache Schaltung)

8 Reaktoren à 15 m^3 Kontaktraum
(3.1 m ø 2 m Höhe)

Wärmebilanz
4.25 t x 0.35 . 300 = - 447.000 WE bei Reaktion.
Es fallen 2 % des Einsatzes CH an.
4.25 . 0.02 . 9 500 = 807 000 WE Verbrennungswärme
bleiben abzuführen 360 000 WE

Zugelassene Erwärmung der Luft $\Delta t = 50$

50 . 0.32 = 16 WE/m^3 Luft
$\frac{360\ 000}{16}$ = 22 500 m^3/Luft/h sind nötig, um den Wärmeüberschuß abzuführen.
Strömungsgeschwindigkeit der Luft (gleichzeitig 4 Reaktoren à 7.5 m^3 = 30 m^2)
$\frac{22\ 500 \cdot 2.83}{3\ 600 \cdot 30}$ = 59 cm/sec

Erwärmung des Kontaktes Δt Kontakt
8 Reaktoren = 120 m^3 Kontakt
120 . 0.8 . 0.25 . 1000 = 24 000 WE/°C
$\frac{807\ 000}{24\ 000}$ = 33.6°C bei Verbrennung
$\frac{447\ 000}{24\ 000}$ = 18.6°C bei Reaktion

Rohrleitungen
1.) Benzin (140) $\frac{224}{1.40}$ = 160 m^3/t
680 m^3 Benzin
$\frac{4\ 230\ m^3}{4910\ m^3}$ Dampf

A/4 39000 12. 59 Ö. 18874

V 1181

002475

2.) Luft $\frac{22\,500\ m^3}{4\,230\ m^3}$ Dampf

$26\,730\ m^3$

$\frac{26\,730}{4\,910} = 5.5$ Bei 70 m Luftgeschwindigkeit ist 12.7 m Benzingeschwindigkeit.

Einsatztank.

Reserve

4.25 t/h Gesamteinsatz, davon 1.5 t Frischeinsatz/für 7 Tage =

1.5 x 7 = 250 t

$\frac{250}{0.724} = 350\ m^3$

Anlage 1

002476

Anlagekosten.

350 m³ Tank	RM 17 000	17 000
Benzinofen für 4.25 t Bi u. 3.4 t Dampf	360 000	
Benzinzuführung	40 000	
Fundamente	10 000	
Meß-u.Regelinstrumente	20 000	
Kamin	5 000	
Anschlußleitungen	20 000	
Dampfrohre	25 000	380 000
8 Reaktoren	200 000	
Rohrleitungen	80 000	
Absperrorgane	60 000	
Schaltung	30 000	
Steuerleitungen u.Preßluftanl.	30 000	
Isolation	70 000	
Kontaktbeschickung u.Absaug.	100 000	
Meß-u.Regelinstrumente	25 000	
Schaltwarte	30 000	
Fundamente	20 000	645 000
Flashkammer mit Zusatzkühler, Wärmeaustauscher, Fraktionierkolonne, Kompressor, Ölwäsche, Stabilisator	450 000	
Fundamente	20 000	
Gasometer 500 m³	20 000	490 000
Luftanfeuchtung Abhitzekessel u.Erhitzer	200 000	
Rohrleitungen	50 000	
2 St.Gebläse mit Motoranschl.	80 000	330 000
Allgem.Rohrleitungen Dampf, Wasser, Produkte, Gas		300 000
El. Anschlüsse		50 000
All. Gebäude u.Pumpenhaus		200 000
zu übertragen:		2 412 000

A/4 50000 12. 59 O. 18874

Übertrag: RM	2 412 000
Entwässerung innerhalb der Anlage	30 000
Baustelleneinrichtung	30 000
Montage	200 000
	2 672 000
Sonstiges	228 000
	2 900 000

Die Kontakt-Anlage ist nicht berücksichtigt. Sie dürfte für ca. 50 - 100 000 RM zu erstellen sein.

12 000 jato Einsatz mit 87 % Ausbeute gibt 10 400 jato Spaltbenzin = 865 t/Monat.

Anlagekosten: $\frac{2\ 900\ 000}{10\ 400}$ = 280.-- RM/t

A/4 20000 12. 39 O. 18874

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 2

V 1187

002478

Anlagekosten.

Destillation einschl. Meß- und Regelinstrumente, el.Einricht. Eisenkonstruktion	320 000	
Anschlußrohrleitungen	40 000	360 000
Benzinzuführung	40 000	
Ofen	170 000	
Kamin	5 000	
Meß- u.Regelinstrumente	20 000	
Fundamente	10 000	
Anschlußrohrleitungen	20 000	265 000
8 Reaktoren	200 000	
Meß- u.Regelinstrumente	25 000	
Absperrorgane	150 000	
Autom.Schalteinrichtung	70 000	
Steuerleitungen u.Preßluftanschl.	60 000	
Rohrleitungen	130 000	
Schaltwarte	40 000	
Fundamente u.Gebäude	40 000	
Isolation	70 000	
Beschickung u.Entleerungseinricht.	150 000	935 000
2 St.Luftgebläse m.Motoren	80 000	
2 St. H_2-Gebläse " "	110 000	
2 St. Rauchgebläse "	50 000	
Erhitzung v.Luft und H_2	360 000	
" " Spül-H_2	80 000	
H_2-Trocknung	280 000	
Spül-H_2-Kühlung	60 000	
Fundamente	100 000	1 120 000
zu übertragen:		2 680`000

A/4 89000 12.59 O. 18874

1180 002479

Übertrag:		2 680 000
Rauchgaserzeugung m.Kühler	150 000	
Kühlung, Kondensation u.Ölwäsche	320 000	
Gray-Turm	60 000	
Fundamente	40 000	570 000
Rohrleitungen (allgemein)	400 000	400 000
Gasometer 2500 m³	80 000	
" 1500 "	60 000	
" 1500 "	65 000	
Anzeige- u.Regelinstrumente	20 000	
Anschlüsse	40 000	
Fundamente u.Bauarbeiten	70 000	335 000
Tank 1000 m³ . 500 m³ 150 " 100 " einschl. Regelinstr., Armaturen, Fundamente, Geländevorbereitg. u. Leitungen	110 000	110 000
Entwässerung innerhalb der Anlage	30 000	
Baustelleneinrichtung	40 000	
Gebäude für Schalthaus, Gebläsehaus, allgemein	250 000	
Montage	300 000	
Motore el.Einrichtungen, Verteilg.-Station etc.	200 000	820 000
		4 915 000
Sonstiges		185 000
		5 100 000

Anlagekosten $\frac{5\ 100\ 000}{15\ 000}$ = 340,-- RM/to

Unberücksichtigt ist dabei die Toka-Anlage mit ca. 200 000 RM.

A/4 39000 12. 39 O. 18874

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 3

Katalytische Crackung.

22 000 to Primärprodukt ∠150°
12 000 to zu spalten gibt mit 87 % Ausbeute
10 400 to Spaltbenzin.

Fabrikationskosten pro to Fertigprodukt.

1.) 15 % Amortisation = 435 000 RM = 42,00 RM

2.) Energiebedarf $\frac{10\,400\ t}{8\,000\ St} = 1{,}3\ t/h$

a) Gas

3.4 to H_2O = 4 230 m^3 x 0.37 x 300 = 500 000 WE
4.25 t Bi 4 250 x 0.5 x 500 = 1 060 000 "
4 250 x 80 = 340 000 "
1 900 000 WE

Feuerwirkungsgrad $\frac{1.9 \times 10^6}{0.6} = 3.17 \times 10^6$ WE

$\frac{3.170\,000 \times 1.4}{1000 \times 1.3}$ (1000 WE = 1.4 Pfg.) = 3,50 RM

Luft + Dampf 26 730 x 400 x 0.32 = 3 420 000 WE

$\frac{3\,420\,000\ (100\%\ \text{Wirkungsgrad}) \times 1.4}{1000 \times 1.3}$ 3,70 "

b) El. Energie

Frischluftgebläse 360 Kw (100 Kw = 1.75)

$\frac{360 \times 1.75}{100 \times 1.3}$ 4.80 "

Sonstige el. Energien 50 % von 4.10 2.40 "

c) Dampf (für Kolonnen) ℓ2.50/to

$\frac{4.8 \times 2.50}{1.3}$ 4.8 t 8.50 "

d) Frischwasser 36 m^3 (6 Pfg/m^3) $\frac{36 \times 0.06}{1.3}$ 1.70 "
120 m^3 Rückkühlwasser 1,25 m^3 1,40 "

e) Löhne 9 Mann x 3 Schichten x 250 RM =
6 750 RM/Monat $\frac{6\,750}{865}$ 7.80 "

f) Katalysator 108 t à 200 RM
108 x 200 = 21 600 RM
7 200 RM Zuschl.f.Chemikalien
28 800 RM/1/2 Jahr Lebensdauer

$\frac{28\,800}{5\,200}$ 5.60 "

g) Sonstiges 2.60 "

84,-- RM

A/4 39000 12. 59 O. 18874

002180

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

2481

Aromatisierung

11 700 to Primärprodukt
17 900 to zu aromatisieren (2,25 t/h)
gibt bei einmaligem Durchgang mit 84 % Ausbeute 15 000 to Produkt.

Fabrikationskosten pro to Fertigprodukt.

1.) 15 % Amortisation = 785 000 RM / 15 000 t = 51,-- RM

2.) Energiebedarf $\frac{15\,000 \text{ to}}{8\,000 \text{ Std}}$ = 1,87 t/st.

a) Gas

Benzinvorwärmer 2 250xo,5x500 = 570 000 WE
Benzinverdampfer 2250x 80* = 180 000 "
750 000 WE

$\frac{750\,000}{0.6}$ = 1 250 000 WE
40 000x0.30x300 = 3 850 000 WE
$\frac{3\,850\,000}{0.7}$ = 5 500 000 WE
6 750 000 x 1.4 = 9.50 RM/h
$\frac{9.50}{1.87}$ 5.10

b) el.Energie

Gebläse für Luft u. H_2	600 Kw
Trocknung	100 "
Rauchgas	50 "
Sonstiges	150 "
	900 "

$\frac{900 \times 1.70}{1.87}$ = 8.20

c) Dampf für Ölwäsche 3 to à 2.50 $\frac{3 \times 2.50}{1.87}$ = 4.--

d) Wasser
Frischwasser 20 m^3 (6 Pfg/m^3)
$\frac{20 \cdot 0,06}{1.87}$ = 0,6o

Rückkühlwasser 70 m^3 (1,5 Pfg/m^3)
$\frac{70 \times 0.015}{1.87}$ = 0,6o

e) Löhne für 12 Mann x 3 Schichten x 250 RM
9000 pro Monat $\frac{9000}{1250}$ = 7,20

f) Katalysator 26 t à 4 000 RM
120 m^3 Kontaktraum davon 40 m^3 Kontakt
40 x 0,65 = 26 to Kontakt
$\frac{26 \times 4000}{7\,500}$ = 13,90

zu übertragen 90,6o RM

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

2/1191
002462

	Übertrag	90,60
g) Silikagel 20 t à 2 200	44 000 / 15 000 =	3,--
		93,60
	Sonstiges	2,40
		RM 96,--

A/4 30000 12. 59 O. 18874

Geheim!

	Therm. Spaltung Kosten pro RM/h	Pfg/kg	Aromatisierung Kosten pro RM/h	Pfg/kg	Katal. Spaltung Kosten pro RM/h	Pfg/kg
1) Elektr.Energie	1.--	0.05	17.70	0.44	18.70	0.28
2) Dampf	2.64	0.13	2.95	0.07	18.50	0.28
3) Gas	20.80	1.04	22.50	0.56	31.50	0.47
4) Gas	-	-	2.60	0.06	-	-
5) Löhne und Gehälter	7.30	0.36	9.10	0.23	9.10	0.14
6) Wasser	3.95	0.20	8.40	0.31	21.90	0.33
7) Kontakt	-	-	23.30	0.58	9.50	0.14
8) Silikagel	-	-	2.40	0.06	-	-
9) Laborkosten	15.--	0.75	15.--	0.38	15.--	0.22
10) Reparatur	7.50	0.38	30.50	0.76	30.50	0.46
11) Allg. Unkosten	3.--	0.15	3.60	0.09	3.600	0.05
12) Generalien	-	-	-	-	-	-
13) Steuern	1.--	0.05	5.70	0.14	5.70	0.09
Summe	62.19	3.11	143.75	3.58	164.--	2.46

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten

2483

16300 + Kat. Spalt
25000 Aromat

4

Geheim!

	Therm. Spaltung Kosten pro RM/h	Pfg/kg	Aromatisierung Kosten pro RM/h	Pfg/kg	Katal. Spaltung Kosten pro RM/h	Pfg/kg
1) Elektr.Energie	1.—	0.05	17.70	0.44	18.70	0.28 0,70
2) Dampf	2.64	0.13	2.95	0.07	18.50	0.28 0,70
3) Gas	20.80	1.04	22.50	0.56	31.50	0.47 1,17
4) Gas	-	-	2.60	0.06	-	- -
5) Löhne und Gehälter	7.30	0.36	9.10	0.23	9.10	0.14 0,35
6) Wasser	3.95	0.20	8.40	0.21	21.90	0.33 0,83
7) Kontakt	-	-	23.30	0.58	9.50	0.14 0,35
8) Silikagel	-	-	2.40	0.06	-	- -
9) Laborkosten	15.—	0.75	15.—	0.38	15.—	0.22 0,55
10) Reparatur	7.50	0.38	30.50	0.76	30.50	0.46 1,15
11) Allg. Unkosten	3.—	0.15	3.60	0.09	3.600	0.05 0,12
12) Generalien	-	-	-	-	-	- -
13) Steuern	1.—	0.05	5.70	0.14	5.70	0.09 0,22
Summe	62.19	3.11	143.75	3.58	164.—	2.46 6,15

2484

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

A/5 3000 6. 40 0. 8111 6/1743

00 2200

	Therm. Spaltung		Aromatisierung		Katal. Spaltung	
	Kosten pro		Kosten pro		Kosten pro	
	h	kg	h	kg	h	kg
1) Elektr.Energie	1.—	0.05	17.70	0.44	18.70	0.28
2) Dampf	2.64	0.13	2.95	0.07	10.50	0.28
3) Gas	20.80	1.04	28.50	0.56	31.50	0.47
4) Gas	-	-	2.60	0.06	-	-
5) Löhne und Gehälter	7.30	0.36	9.10	0.23	9.10	0.14
6) Wasser	3.95	0.20	8.40	0.31	21.90	0.33
7) Kontakt	-	-	23.30	0.58	9.50	0.14
8) Silikagel	-	-	2.40	0.06	-	-
9) Laborkosten	15.—	0.75	15.—	0.38	15.—	0.22
10) Reparatur	7.50	0.38	30.50	0.76	30.50	0.46
11) Allg. Unkosten	3.—	0.15	3.60	0.09	3.660	0.05
12) Generalien	-	-	-	-	-	-
13) Steuern	1.—	0.05	5.70	0.14	5.70	0.09
Summe	62.19	3.11	149.75	3.58	164.—	2.46

+ 12,40 / 176,15 — 3.88 — + 12,40 / 176,40 — 2.60

2485

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten

A15 — 2000 c. ad a. 2001 gloria

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Tr/Mn.
40/6/2

4. Juni 1940.

B

Herrn Professor M a r t i n .

002160

Betrifft: Schmieröle mit hoher Polhöhe.

Der Grund, daß die Crackprodukte aus Kaltpreßöl bessere Schmierölpolymerisate ergeben als die Crackprodukte aus normalem Dieselöl, liegt nach unserer Auffassung nicht in einer verschiedenen Isomerisierung begründet, sondern lediglich in der Tatsache, daß das Kaltpreßöl wesentlich höher siedende olefinische Anteile enthält. Aus der in dem angezogenen Bericht übermittelten Siedeanalyse geht hervor, daß beim normalen Crackprodukt über 190° ca. 20 % sieden, während beim Kaltpreßöl ca. 55 % über 190° sieden. Untersucht man entsprechende Fraktionen von Kaltpreßöl, Crackprodukten und normalen Crackprodukten, also beispielsweise die Fraktion 60 - 80, 80 - 120, 120 - 140, so ergeben sich praktisch keine Unterschiede in den Polhöhen der entsprechenden Öle. Die guten Polhöhen erhält man eben bei der Polymerisation verhältnismäßig langkettiger Olefine, wie sie nur im Kaltpreßöl vorhanden sind, da ja das Kaltpreßöl beim Einsatz in die Crackanlage einen Siedebeginn von ca. 320° hat, so daß in der Fraktionierkolonne der Crackanlage ein Crackprodukt mit einem Endsiedepunkt von ca. 300° geschnitten werden kann, das wirklich reines Spaltbenzin darstellt, während das bei niedriger siedenden Dieselöleinsätzen natürlich unmöglich ist.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Stpf./hm.
40/5/3

B

26. Mai
~~31. Mai~~ 1940.

Streng vertraulich.

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. K o l l i n g
Dipl.-Ing. S p i s k e
Dipl.-Ing. S t u h l p f a r r e r

Bericht über die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

1.) Aufgabestellung.

In einer geeigneten Apparatur ist die Wirksamkeit und die Wirkungsweise von verschiedenen Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu prüfen. Besonderes technisches Interesse hätte eine weitgehende Aufspaltung zu vorwiegend ungesättigten bzw. vorwiegend verzweigten C_3-, C_4- und C_5- - Kohlenwasserstoffen, da man aus diesen Spaltprodukten durch Polymerisation oder auch durch Alkylierung Benzin hoher Klopffestigkeit herstellen kann. Die Abspaltung von CH_4 und von C_2-Kohlenwasserstoffen bzw. eine starke Wasserstoffabspaltung und Kohlenstoffabscheidung ist nicht erwünscht, da sie nur Verluste darstellen. Als Ausgangsmaterial steht Dieselöl aus der Fischersynthese, also vorwiegend n-Paraffine mit 11 - 18 C-Atomen zur Verfügung. Das anfallende Benzin ist von untergeordneter Bedeutung, da man es, wenn es nicht anderweitig mit Vorteil verwendbar ist, im Recycle wieder in die Spaltapparatur einsetzen kann, um C_3- C_5- Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

2.) Apparatur.

Für die Durchführung dieser Aufgabe wurde eine geeignete Apparatur geschaffen, die in der beiliegenden Zeichnung dargestellt ist. Sie besteht im einzelnen aus einer elektrisch geheizten Verdampfer- bzw. Vorwärmerschlange, die mittels Kontaktthermometer auf eine konstante Temperatur

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

gehalten wird. Darum schliesst sich der eigentliche Kontaktofen, ein elektrisch geheiztes und elektrisch gesteuertes Rohr, in welchem die Kontaktzone so eingerichtet ist, daß sie praktisch vollkommen temperaturkonstant ist. Der Kontaktofen ist senkrecht aufgestellt, da in einem waagerecht oder schwach geneigt liegenden Kontaktrohr leicht freie Durchgangsräume oberhalb der Kontaktschicht gebildet werden. Nach dem Kontaktrohr folgt ein Kühler und anschliessend ein Abscheider, in welchem Öl und Wasser abgetrennt werden können. Daran schließen sich zwei Stabilisatoren, in denen Dieselöl bzw. Benzin abgeschieden wird. Der erste Stabilisator, welcher Öl zurückhält, ist eine elektrisch geheizte Kolonne, die durch Reglerthermometer auf konstanter Temperatur gehalten wird. Der zweite Stabilisator ist eine Tieftemperaturkolonne mit Vakuummantel, in welchem das Benzin von 30 - 200° siedend zurückgehalten wird, während das Gas durchgeht. Nun folgt eine oder mehrere Kondensationsfallen, die mit Kohlensäureeis in Alkohol oder mit flüssiger Luft gekühlt werden; dort scheiden sich alle C_3-, C_4- und auch noch zum Teil C_5-Kohlenwasserstoffe ab. Das Restgas wird dann noch in einer automatisch arbeitenden Gassammelflasche aufgefangen und gemessen. Die entsprechenden Einstellventile für Dieselöl bzw. Wasser und die nötigen Strömungsmesser und Druckregler für Luft bzw. Stickstoff vervollständigen die Apparatur. Der Einsatz von Dieselöl erfolgte anfangs mittels einer Laber-Benkinpumpe, jedoch wurde er später einfacher und bei den kleinen Mengen genauer und betriebssicherer mittels Druckventilen mit gleichbleibendem N_2-Druck bewerkstelligt.

3.) Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial wurde reines Cetan ($C_{16}H_{34}$: d_4^{20} = 0.7740, n_D^{20} = 1.4332) von der I.G. verwendet, um erstens stets das gleiche Produkt einzusetzen und zweitens durch die einheitliche Zusammensetzung des Ausgangsproduktes Komplikationen bei der Reaktion auszuschließen.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

4.) Endprodukt und dessen Untersuchung.

Als Endprodukt fällt Öl, Benzin, Tiefkondensat und Endgas an, welche getrennt untersucht werden können. Von Öl und Benzin wird in einer Mikrokolonne eine Siedeanalyse durchgeführt, um das Arbeiten der beiden Stabilisatoren zu kontrollieren; ferner wird von beiden Produkten Dichte, Brechungsindex und Jodzahl bestimmt, um diese Produkte, die mit verschiedenen Katalysatoren in verschiedener Menge anfallen, vergleichen zu können. Die Menge des anfallenden Öles und Benzins wird gewogen und gewichtsmäßig auf den Einsatz bzw. das Ausbringen bezogen. Das Tiefkondensat (kondensiertes Gas) wurde anfänglich in der HV-Kolonne destilliert und die einzelnen Fraktionen mittels Gasanalyse identifiziert. Später wurde eine Destillationsapparatur nach Podbielniak in Zusammenarbeit mit Dr. Petri und Herrn Schmitz gebaut und ein entsprechender Arbeitsgang (mit Bestimmung der Isoolefine nach Mc.Millan) ausgearbeitet. Danach werden alle Komponenten von C_2 - C_5 zum Teil durch Feindestillation und zum Teil durch Gasanalyse bestimmt. Der als Endgas anfallende Teil wird mittels normaler Gasanalyse untersucht und die einzelnen Mengen ebenso wie beim Tiefkondensat in Gewichtsprozenten auf den Einsatz oder das Ausbringen bezogen.

5.) Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die bei den Versuchen anfallenden Spaltprodukte, die durch Analyse qualitativ und quantitativ erfaßt werden konnten, können entweder auf den Einsatz an Gasen oder auf das Gesamtausbringen bezogen werden. In der auf Einsatz bezogenen Bilanz ergibt sich bei den meisten Versuchen eine Differenz zwischen Einsatz und Ausbringen in der Größenordnung von 2 - 5 %, die als unausgewiesener Verlust angegeben sind. Diese Verluste sind meist auf Undichtigkeiten bzw. Ungenauigkeiten an der Ölzufuhr oder an anderen Stellen der Apparatur zurückzuführen. Es erscheint daher richtiger, die Umwandlung auf das Ausbringen zu beziehen. Die Umwandlung wird daher stets aus der Differenz vom Ausbringen und Ölkondensat, bezogen auf das Ausbringen,

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

gerechnet. Die anfallenden Mengen Benzin, Gas und Kohlenstoff, sowie die einzelnen Komponenten des Gases werden dann in Gewichtsprozenten, bezogen auf die Umwandlung (= 100), angegeben. Aus den Gewichtsprozenten der einzelnen Komponenten des angefallenen Gases lassen sich Verhältniszahlen von C_4-Kohlenwasserstoffen zu C_3 + C_4-Kohlenwasserstoffen, ferner von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Gesamtkohlenwasserstoffen bzw. von Butylenen zu C_4-Kohlenwasserstoffen und Propylen zu Propan berechnen. Aus all diesen Werten ist erkennbar, ob ein Katalysator mehr oder weniger aufspaltend wirkt, ob er mehr gasförmige oder flüssige Kohlenwasserstoffe liefert, ob er mehr gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe gibt und dergl. mehr.

6.) Durchführung der Versuche.

Alle Versuche wurden mit der gleichen Menge Katalysator (100 ccm) durchgeführt, so daß die Beaufschlagung des Kontaktes in Volumprozenten durch die Menge Cetan, die in der Stunde eingesetzt wurde, ausgedrückt wird. Bei Versuchen, die unter Zusatz von Wasserdampf ausgeführt wurden, ist dieser in Volumprozenten Wasser (also $cm^3/h/100\ cm^3$ Kontakt) angegeben. In einer Versuchsreihe mit Superfiltrol, einer aktivierten Bleicherde aus Amerika, wurde festgestellt, daß bei einer Beaufschlagung von 50 Vol.% Cetan eine Umwandlung von 50 % bei einer Reaktionstemperatur von 500°C erreicht wird. Es wurde also für alle weiteren Versuche diese Beaufschlagung sowie die Temperatur von 500° festgelegt. Das bedeutet bei Anwendung von Cetan als Ausgangsprodukt und unter der Annahme, daß der Katalysator aus 50 % Feststoffanteilen besteht, eine wirkliche Verweilzeit von ca. 17 Sekunden. Bei den Versuchen mit H_2O-Dampf-Zusatz wird die Strömungsgeschwindigkeit bei Zugabe von 18 g H_2O zu 100 g Heptan verdoppelt, bei Zugabe von 90 g versechsfacht, entsprechend wird die Verweilzeit am Katalysator verringert. Bei diesen Versuchen konnten vergleichbare Resultate mit einer brauchbaren Umwandlung bei einer Beaufschlagung von 25 Vol.% Cetan und 12,5 Vol.% Wasser

festgestellt werden, so daß diese Einsatzmengen bei einer Reaktionstemperatur von 500°C für alle Versuche festgelegt wurden. In diesen Fällen haben wir mit einer wirklichen Verweilzeit von ca. 4 Sekunden zu rechnen.

Der Einsatz an Cetan wurde in den auf 350° geheizten Vorwärmer bzw. Verdampfer eingetropft und daselbst verdampft bzw. der Dampf schon vorgewärmt. Bei den Versuchen mit Wasserdampf wurde das Wasser in einen dem Ölverdampfer vorgeschalteten Wasserverdampfer getropft und von diesem der auf 200°C überhitzte Wasserdampf durch den Ölverdampfer geleitet, wo eine Mischung des Wasserdampfes mit dem Cetandampf erfolgte.

Die weitere Erwärmung der Dämpfe auf die Reaktionstemperatur von 500°C erfolgte im oberen Teil des Kontaktrohres vor der auf konstanter Temperatur behaltenen Kontaktzone. Dieser Teil war als Ringraum von nur ½ mm Stärke ausgebildet, um die Cetandämpfe nur möglichst kurze Zeit auf Temperaturen von 350 - 500° zu halten und so die Gefahr einer thermischen Spaltung weitgehendst auszuschließen.

Die Dauer der Reaktionsperiode wurde auf Grund mehrerer Versuche auf 1 Std. festgesetzt, bei Versuchen mit Zusatz von Wasserdampf konnte sie 3 - 4 Stunden betragen. Auf die Reaktionsperiode folgte eine Ausblasung mit Stickstoff um die Kohlenwasserstoffdämpfe aus der Apparatur restlos zu entfernen. Danach wurde der Kohlenstoff mit Luft ausgebrannt und dadurch der Kontakt regeneriert. Die Regenerierluft ging mit einer wahren Strömungsgeschwindigkeit von 25 cm/sec durch den leeren Kontaktraum bzw. unter der Annahme von nur 50 % freiem Raum mit 50 cm/sec. Diese Luftmenge erwies sich jedoch für die Regenerierung als zu gering, so daß die Ausbrennung des Kohlenstoffs oft mehrere Stunden benötigte. Erst als die Luftmenge auf das Doppelte erhöht worden war, konnte die Regenerierdauer auf ½ Std. und noch weniger gesenkt werden. Nach der Regenerierung wurde die Luft aus der Apparatur wieder durch Stickstoff verdrängt und mit der nächsten Reaktionsperiode begonnen.

002192

Die Spaltprodukte wurden, wie bereits erwähnt, in 4 verschiedenen Fraktionen gesammelt und analysiert bzw. von den einzelnen Produkten die physikalischen Konstanten bestimmt.

Während der Regenerierperiode wurden während je 5 Min. über die ganze Dauer der Regenerierung Gasproben gezogen und dann die Kohlensäure bestimmt. Diese Analysenwerte wurden auf Kohlenstoff umgerechnet und in der Bilanz verwendet.

7.) Die Katalysatoren.

Als Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen sind nach Patenten von Houdry aktivierte Hydrosilikate des Aluminiums (A.P. 2 078 945) mit weniger als 10 % Verunreinigungen und insbesondere weniger als 3 % Fe_2O_3 bekannt. Auf aktivierende Zusätze von Oxyden des Ni, Co, Cu, Mn, V und Mo ist besonders hingewiesen. Nach Angaben der U.O.P.C. werden aktivierte Tonerden bzw. Feldspate und Zeolithe, in denen das Alkali gegen andere Metalloxyde ausgetauscht ist, mit Erfolg verwendet (E.P. 490 853).

Für die ersten Versuche wurde Superfiltrol, eine amerikanische aktivierte Bleicherde, benutzt. Dann wurden Aluminiumhydrosilikate von verschiedener Zusammensetzung, die meist aus Wasserglas und Aluminiumsalzen gefällt worden sind, benutzt. Vielfach wurden die Katalysatoren mit verschiedenen Oxyden imprägniert oder unter Zusatz von verschiedenen Salzen hergestellt. Die Herstellung der Katalysatoren ist in einem zweiten Bericht gesondert beschrieben. Im folgenden sind die Katalysatoren, die für die hier beschriebenen Versuche verwendet wurden, angeführt und ihre Zusammensetzung angedeutet.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

002403

Tabelle I.

Bezeichnung	Herstellungsweise	Formel
S 1	Kieselgel mit Al-Nitrat imprägniert und geglüht	$Al_2O_3 \cdot 12\ SiO_2$
S 2	Natronwasserglas mit Aluminiumnitrat und Ammoniak gefällt.	$Al_2O_3 \cdot 2{,}5\ SiO_2$
S 3	Al-Nitrat mit Ammoniak gefällt	Al_2O_3
S 4	Al-Nitrat calciniert	Al_2O_3
S 5	Al-Sulfat mit Wasserglas gefällt u. mit Al-Sulfat permutiert	$Al_2O_3 \cdot 7{,}1\ SiO_2$
S 7	Titansulfat und Al-Sulfat mit Ammoniak gefällt	$Al_2O_3\ 2\ TiO_2$
S 8	Aluminiumsulfat mit Wasserglas und Ammoniak gefällt	$Al_2O_3 4\ SiO2$
S 10	Wasserglas mit Al-Sulfat und Chromsulfat gefällt, mit Ammoniak neutralisiert	$0{,}99\ Al_2O_3 \cdot 0{,}01\ Cr_2O_3 \cdot 2{,}3\ SiO_2$
S 11	Wasserglas mit Al-Sulfat und Chromsulfat gefällt, mit Ammoniak neutralisiert	$0{,}98\ Al_2O_3 \cdot 0{,}02\ Cr_2O_3 \cdot 3{,}6\ SiO_2$
S 12	wie S 10	$0{,}97\ Al_2O_3 \cdot 0{,}03\ Cr_2O_3 \cdot 3{,}8\ SiO_2$
S 14	wie 11 mit techn.Wasserglas flüss.	
S 15	Wasserglas mit Al-Nitrat und Ba-Nitrat gefällt mit Ammoniak neutralisiert	$0{,}97\ Al_2O_3 \cdot 0{,}03\ Cr_2O_3 \cdot 3{,}8\ SiO_2$
S 2019	K-Aluminat mit CO_2 gefällt	Al_2O_3
S 20	Wasserglas mit Hg-Chlorid gefällt mit Ammoniak neutralisiert	$HgO.3{,}4\ SiO_2$

002494

Vergleichsweise wurde auch Kieselgel allein als Katalysator geprüft.

Die Katalysatoren wurden anfangs nur bei 200°C getrocknet benutzt, später jedoch wurden sie vorher bei 500° calciniert. Es blieb dann noch ein Glühverlust von etwa 5 % bestehen.

Der Katalysator S 2 wurde mit verschiedenen Metallsalzen imprägniert und so der Einfluß von Metalloxydzusätzen, wie z.T. in den Patenten von Houdry angegeben ist, studiert.

Tabelle II.

Bezeichnung	Zusatz	Imprägniert mit
S 2 a	0,5 % MnO_2	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
S 2 b	0,5% MnO_2+0,5% $AgCO_3$	" + $AgCO_3$ in Ammoniak gelöst
S 2 c	1 % Cu O	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$
S 2 d	2 % BPO_4	BPO_4
S 2 e	1 % Co_2O_3	$Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$
S 2 f	2 % BPO_4+2% Co_2O_3	BPO_4+$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

8.) Diskussion der Versuchsergebnisse.

Mit "Superfiltrol" wurden einige Versuche durchgeführt, um erstens die Versuchsbedingungen festzulegen und um zweitens gewissermaßen Standard-Versuche vorliegen zu haben, die mit einem geprüften Material durchgeführt sind. Über die Wirksamkeit von Superfiltrol liegen reichliche Erfahrungen aus Versuchen, die von Dr.Kolling ausgeführt wurden vor. Die Versuche sind in Tab.III bzw. Fig.2 zusammengefaßt. Sie zeigen eine Umwandlung von durchschnittlich 54 % und bei Zusatz von Wasserdampf 33 %. Von dieser Umwandlung

sind 51 % bzw. 59 % gasförmige Kohlenwasserstoffe. In allen Fällen fielen 1 - 2 % Kohlenstoff an, der Rest ist Benzin.

Über die Qualität der Kohlenwasserstoffe ist folgendes zu sagen: Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe bestehen bei den gewöhnlichen Versuchen zu etwa 66 % aus Olefinen, bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz sind es fast 80 %. Die hohe Jodzahl der Benzine weist auch auf die stark dehydrierende Wirkung des Katalysators hin und besonders deutlich zeigt sich die dehydrierende Wirkung des Zusatzes von Wasserdampf.

In Tab. IV bzw. Fig.3 sind die Ergebnisse der Versuche mit dem Katalysator S 2, einem synthetisch durch Fällung von Wasserglas mit Aluminiumnitrat hergestellten Aluminiumhydrosilikat von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2{,}5\ SiO_2$, zusammengestellt. Diese Versuche zeigen eine höhere Umwandlung (64 % ohne Wasserdampf bzw. 52 % mit Wasserdampf). Auch der Anfall an gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist im Durchschnitt etwas höher (54 % bzw. 62 %) als bei den Standard-Versuchen mit Superfiltrol. Die Olefinbildung allerdings ist bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen wesentlich abgesunken und beträgt bei den Versuchen ohne Wasserdampfzusatz nur 46 % bzw. bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz nur 52 %. Auch die niedrigere Jodzahl beim Benzin weist auf eine geringere dehydrierende Wirkung des Katalysators hin. Vor allem scheint bei diesen Versuchen der Zusatz von Wasserdampf nur einen ganz unbedeutenden Einfluß zu haben.

Der Katalysator S 8 ist ebenfalls ein aus Natronwasserglas und Aluminiumnitrat synthetisch hergestelltes Aluminiumhydrosilikat. Die Zusammensetzung schwankt zwischen $Al_2O_3 \cdot 3{,}6\ SiO_2$ bis $Al_2O_3 \cdot 4\ SiO_2$. Die Versuche mit diesem Katalysator zeigt Tabelle V bzw. Fig.4. Die Umwandlung ist im Durchschnitt bei den Versuchen ohne Wasserdampfzusatz auf 85 %, bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz auf 57 % gestiegen. Auch die Menge der gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist größer geworden; es sind bei den Versuchen ohne Wasser-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

dampf 68 % und bei den Versuchen mit Wasserdampf 72 % der Umwandlung als Gas angefallen. Die Olefinbildung scheint bei diesen Versuchen noch weiter zurückgedrängt. Es wurden durchschnittlich nur 39 % bzw. bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz 53 % ungesättigte Kohlenwasserstoff im Gas festgestellt. Dementsprechend liegen auch die Jodzahlen im Benzin sehr tief.

Tabelle VI bzw. Fig.5 zeigt Versuche mit einem Aluminiumhydrosilikat von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 7\ SiO_2$ Die Umwandlung ist wieder geringer (59 %). Der Gasanfall ist auch auf 50 % der Umwandlung surückgegangen. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas ist jedoch auf 53 % gestiegen, so daß dieser Katalysator eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von der Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2$ zeigt.

Demnach scheint ein Verhältnis Aluminiumoxyd zu Kieselsäure bei 1:4 ein Maximum an Umwandlung zu bewirken, die Gasbildung scheint ein Maximum, die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas ein Minimum zu durchlaufen.

Kieselgel allein scheint praktisch keine katalytische Wirksamkeit zu besitzen. Ebenso unwirksam scheint auch Aluminiumoxyd zu sein, welches durch Eindampfen und Rösten von Aluminiumnitrat hergestellt wurde (S 4). Die Tab. VII bzw. Fig.6 zeigt auch noch die Kombination von Aluminiumoxyd mit Kieselgel. Käufliches Kieselgel in Stäbchenform wurde in eine Schmelze von kristallisiertem Aluminiumnitrat eingetragen, zur Trockene gerüstet und calciniert. Dieser Katalysator (S 1) zeigt sich anfangs sehr wirksam, gibt rohe Gasbildung, allerdings mit viel Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 3 C-Atomen und zeigt eine starke Olefinbildung. Das allgemeine Bild dieser Spaltung ist dem der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Bei Versuchen mit etwas niedrigeren Temperaturen (450 und 480°C) gibt es wesentlich geringere Umwandlungen.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

002/9

Die Tabelle VIII bzw. Fig.7 gibt ein Bild über die katalytische Wirkung von Aluminiumoxyd. Demnach hängt es vornehmlich von der Struktur des Katalysators ab, ob er aktiv ist oder nicht; diese wieder ist zweifellos von der Art der Herstellung abhängig. Aluminiumoxyd, das durch Calcination von Aluminiumnitrat gewonnen wird, ist praktisch unwirksam, dagegen zeigt Aluminiumoxyd, welches durch Fällung von verdünnter (5%iger) Kaliumaluminatlösung bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd entstanden ist, eine Umwandlung von 37 %. Der Anfall von gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist 43 %, von Benzin 54 %. Die dehydrierende Wirkung von so gefälltem Aluminiumoxyd ist sehr groß. Im Gas wurden 82 % ungesättigte Kohlenwasserstoffe festgestellt. Die auffallend niedrige Jodzahl von Benzin fällt allerdings auf und läßt sich in diesem Rahmen nicht erklären.

In Tabelle IX bzw. Fig.8a, 8b, 8c sind die Versuche mit Katalysatoren zusammengestellt, die Zusätze von Metalloxyden enthalten, wie sie in Tabelle II angeführt sind.*) Dazu ist zu sagen, daß alle diese Zusätze praktisch kaum eine Wirkung zeigen. Nur der Zusatz von Silbercarbonat und noch mehr der von Kupfer führt zu erhöhter Kohlenstoffabscheidung unter gleichzeitiger Abspaltung von erheblichen Mengen Wasserstoff. Eine dehydrierende Wirkung, welche zur Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen führt, ist nicht erkennbar. Auch ein Zusatz von 2 % Berylphosphat scheint unter den gegebenen Bedingungen keine dehydrierende Wirkung auszuüben. Nicht einmal die Anwendung von Wasserdampf läßt die bei anderen Katalysatoren wie Superfiltrol deutliche Steigerung des Anfalles von ungesättigten Kohlenwasserstoffen erkennen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß eines Zusatzes von Chrom zu Aluminiumhydrosilikaten geprüft.

*) Die Versuche 74, 75, 76, 80, 81, 82, 83 sind mit dem Katalysator S 2a ausgeführt. Bei Versuch 84 ist S 2b und bei Versuch 85 ist S 2c verwendet. Mit dem Katalysator S 2d sind die Versuche 90 - 96, mit S 2e die Versuche 97 - 102 und mit S 2f die Versuche 103 - 104 gemacht.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle X bzw. Fig.9 zusammengestellt. Als Grundlage dieses Katalysators ist einmal das Aluminiumhydrosilikat S 2 (Al_2O_3 . 2,5 SiO_2) (Fig.9a) und das andere Mal das Aluminiumhydrosilikat S 8 (Al_2O_3 . 4 SiO_2) (Fig.9b) verwendet. Der Zusatz an Chromoxyd beträgt etwa 2 - 3 Molprozente bezogen auf das Aluminiumoxyd im Hydrosilikat. Die Umwandlung ist bei Verwendung der chromhaltigen Katalysatoren im allgemeinen etwas geringer (ca. 5 %) als bei den entsprechenden reinen Hydrosilikaten. Nur bei den Versuchen unter Zusatz von Wasserdampf mit dem aus Al_2O_3 . 4 SiO_2 hergestellten Katalysatoren scheint sich die Umwandlung zu erhöhen. Der Gasanfall ist besonders bei den Versuchen mit dem aus Al_2O_3 . 2,5 SiO_2 hergestellten Katalysator grösser geworden. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen scheint sich zu erhöhen, in ganz ausserordentlichen Maße bei den Versuchen mit aus Al_2O_3 . 2,5 SiO_2 hergestellten Katalysatoren. Bei diesen Versuchen liegt die Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas fast in der gleichen Höhe wie bei Anwendung von Superfiltrol, wobei jedoch sowohl die Umwandlung wie auch der Gasanfall höher als bei den Versuchen mit Superfiltrol liegen. Auch die Höhe der Jodzahlen zeigt eine stärkere Olefinisierung des Benzines an als bei den Versuchen mit den Katalysatoren ohne Chromzusatz.

Als weiterer dehydrierender Zusatz wurde Bariumoxyd geprüft. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab.XI bzw. Fig.10 niedergelegt. In diesem Falle wurde als Grundlage ein Aluminiumhydrosilikat wie in S 8 von der Formel Al_2O_3 . 4 SiO_2 verwendet und etwa 3 Molprozente Bariumoxyd bezogen auf das Al_2O_3 im Aluminiumhydrosilikat eingebaut. Die Umwandlung ist bei diesen Versuchen bis in die Höhe der Werte von Superfiltrol zurückgegangen. Der Gasanfall liegt in der gleichen Höhe wie bei den Versuchen mit S 8 (Al_2O_3 . 4 SiO_2), allein also um etwa 12 - 15 % höher als mit Superfiltrol. Die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen liegt fast auf der gleichen Höhe wie bei

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Superfiltrol. Auch die Jodzahl des Benzins zeigt eine vermehrte Olefinbildung an. Der hier geprüfte Katalysator zeigt einen ganz klaren Fortschritt zur Lösung der in der Aufgabenstellung festgelegten Forderung, da bei gleicher Umwandlung und gleicher Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gas die Ausbeute an Gas und somit an den Ausgangsprodukten für Polymer-Benzin gesteigert werden könnte.

Die Versuchsreihe mit dehydrierenden Zusätzen wird fortgesetzt und über die Versuchsergebnisse soll später berichtet werden.

Schließlich wäre noch über Versuche mit Aluminiumtitanat ($Al_2O_3 \cdot 2\ TiO_2$), wo also in unserem üblichen Spaltkatalysatoren das SiO_2 durch TiO_2 ersetzt wurde, und über Versuche mit Magnesiumsilikat $MgO.3{,}4\ SiO_2$, wo also in unseren üblichen Spaltkatalysatoren das Al_2O_3 durch MgO ersetzt wurde, zu berichten. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. XII wiedergegeben.

Aluminiumtitanat gibt schon bei 450° eine erhebliche Umwandlung, noch mehr natürlich bei der von uns allgemein angewandten Spalttemperatur von 500°C. Es fällt jedoch hier mehr Benzin als Gas an und außerdem ist die Bildung von Wasserstoff und die Abscheidung von Kohlenstoff so hoch (10 - 15 % C), daß von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen wurde.

Ein ganz anderes Bild zeigen die Versuche mit Magnesiumsilikat. Die Umwandlung ist verhältnismäßig gering und das Verhältnis von Gas zu Benzin hat sich in Vergleich zu unseren anderen Versuchen auch hier umgekehrt. (Der Gasanfall beträgt etwa 35 - 40 % der Umwandlung). Die Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist außerordentlich hoch und das Benzin zeigt eine sehr hohe Jodzahl, so daß man eine stark dehydrierende Wirkung des Katalysators annehmen könnte. Der geringe Anfall an Isobutylen und Isobutan sowie die außerordentlich große Menge an Methan, Äthan und Äthylen verschiebt jedoch das Bild in die Richtung der thermischen Spaltung.

A/5 3000 6 40 O. 20514 G/0152

Durchschrift

7/1209
002500

In den beiliegenden Schaubildern sind die eben besprochenen Versuchsergebnisse mit den einzelnen Katalysatoren in Bezug auf Umwandlung sowie auf Anfall an Benzin, Gas und Kohlenstoff und schließlich in Bezug auf die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas graphisch dargestellt. In den Figuren 2 - 11 ist stets oben die Umwandlung in Gewichtsprozenten aufgetragen, in der Mitte sind die Gewichtsprozente Kohlenstoff, Benzin und Gas, bezogen auf die Umwandlung, und im unteren Teil die Gewichtsprozente der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den gesamten C_3- und C_4-Kohlenwasserstoffen aufgezeichnet. Jede Säule stellt einen Versuch dar. Links sind immer die Versuche ohne Wasserdampfzusatz aufgetragen, dann folgen Versuche mit Wasserdampfzusatz.

Die Figuren 12, 12a und 12b zeigen die Durchschnittswerte von Versuchsgruppen nach verschiedenen Katalysatoren geordnet. Fig.12 gibt nur das Bild der Umwandlung in Gewichtsprozenten des Ausbringens, getrennt nach Versuchen mit und ohne Wasserdampfzusatz. Fig.12a gibt für die gleichen Versuchsgruppen die Zusammensetzung der Umwandlung in Gewichtsprozenten an und die Fig.12b zeigt in der gleichen Weise die ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Gas.

Die Menge an ungesättigten C_3-und C_4-Kohlenwasserstoffen, bezogen auf den Einsatz an Cetan, ist in Fig.12c, nach Versuchsgruppen geordnet, dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die synthetisch dargestellten Katalysatoren in den meisten Fällen dem Superfiltrol in der Bildung von Propylen und Butylen überlegen sind. Als besonders wirksam zeigen sich die Katalysatoren mit dem Zusatz von Chrom und Barium.

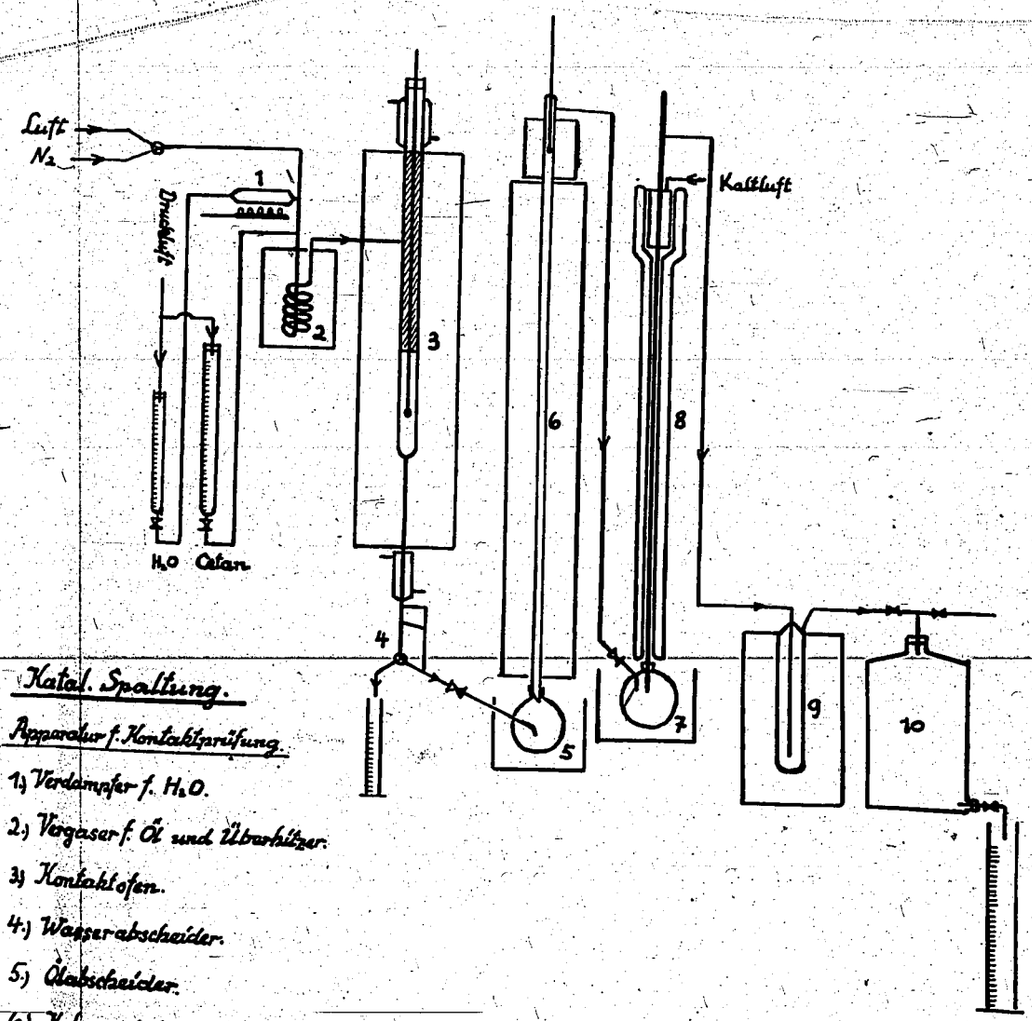
9.) Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur und eine Methode zur Prüfung von Katalysatoren für die katalytische Spaltung ausgearbeitet. In dieser hier beschriebenen Apparatur und nach der hier angegebenen Methode wurden eine Reihe von Katalysatoren (natürliche und synthetische Aluminiumhydrosilikate) geprüft und miteinander verglichen. Es werden

optimale Bedingungen in Bezug auf Umwandlung mit Aluminiumhydrosilikaten von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 4\ SiO_2$ erzielt. Das gleiche gilt auch für eine hohe Gasausbeute. Zur Gewinnung von großen Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist es nötig, daß die Katalysatoren dehydrierend wirkende Zusätze, wie Chromoxyd oder Bariumoxyd, enthalten. Weitere dehydrierend wirkende Zusätze werden noch geprüft.

2502

Fig. 1



Katal. Spaltung.

Apparatur f. Kontaktprüfung.

1.) Verdampfer f. H_2O.

2.) Vergaser f. Öl und Überhitzer.

3) Kontaktofen.

4.) Wasserabscheider.

5.) Ölabscheider.

6) Kolonne f. Abtrieb v. Benzin.

7.) Benzinabscheider.

8) Kolonne f. Abtrieb von Gas (Stabilizer).

9.) Kondensatgefäß f. C_3- u. C_4- Kohlenwasserstoffe.

10.) Gasbehälter f. H_2 und C_1- u. C_2- Kohlenwasserstoffe.

Tabelle III.

Stpf.	Einsatz Vol.% Celan	H_2O	Endprodukt Endgas	Kond. gas	Benz.	Öl	C	Verlust	Umwandlg.	Benz.	Gew.% d. Umwandlung Gas Σ	$1C_4^-$	$2C_4^-$	iC_4^-	C_3^-	nC_4^+	iC_4^+	C_3^+	$<C_2$	H_2	C	$\frac{C_{3+4}^-}{C_{3+4}^{+-}}$	$\frac{C_4^-}{C_4^{+-}}$	$\frac{C_3^-}{C_3^{+-}}$	Benzin JZ	d_4^{20}	n_D^{20}
57	43	–	1.9	21.2	24.8	47.4	0.7	4.1	50.6	51.2	47.4	9.1		7.5	13.2		8.7		4.3	4.5	0.08	1.4	68	61	74	227	679	394
58	61	–	7.0	28.1	25.5	29.1	0.8	9.5	67.8	41.5	57.1	15.1		9.6	12.2		6.0		2.8	11.2	0.17	1.4	73	67	81	255	698	407
59	61	–	0.8	18.1	17.8	50.6	0.4	12.2	42.4	47.9	50.9											1.2				220		
60	45	–	1.3	13.7	15.4	60.0	0.5	9.1	34.0	49.7	48.5	10.5		7.1	11.9		9.2		4.1	5.2	0.14	1.8	68	65	74	218	673	399
112	48.7	–	2.9	34.0	30.2	30.6	1.2	1.1	69.0	44.2	54.0	0.9	10.7	6.4	11.7	3.1	9.7	6.4	5.1	0.10	1.8	61	58	65	170	682	395
114	47.5	–	2.0	27.9	24.9	38.3	1.1	5.8	59.4	44.4	53.7	3.2	9.9	7.3	12.7	3.5	6.3	6.4	4.4	0.10	1.9	67	66	68	169	684	396
115	25.4	11.1	1.4	18.8	12.2	61.5	0.6	5.5	35.0	36.8	61.2	8.4	10.3	8.9	20.1	2.2	4.0	4.4	2.7	0.23	2.0	82	82	82	167	703	404
117	48.2	11.9	1.2	15.3	12.0	65.4	0.5	5.6	30.0	41.2	57.2	6.2	9.8	7.2	18.9	1.8	4.0	6.2	2.8	0.14	1.6	78	80	75	168	699	404

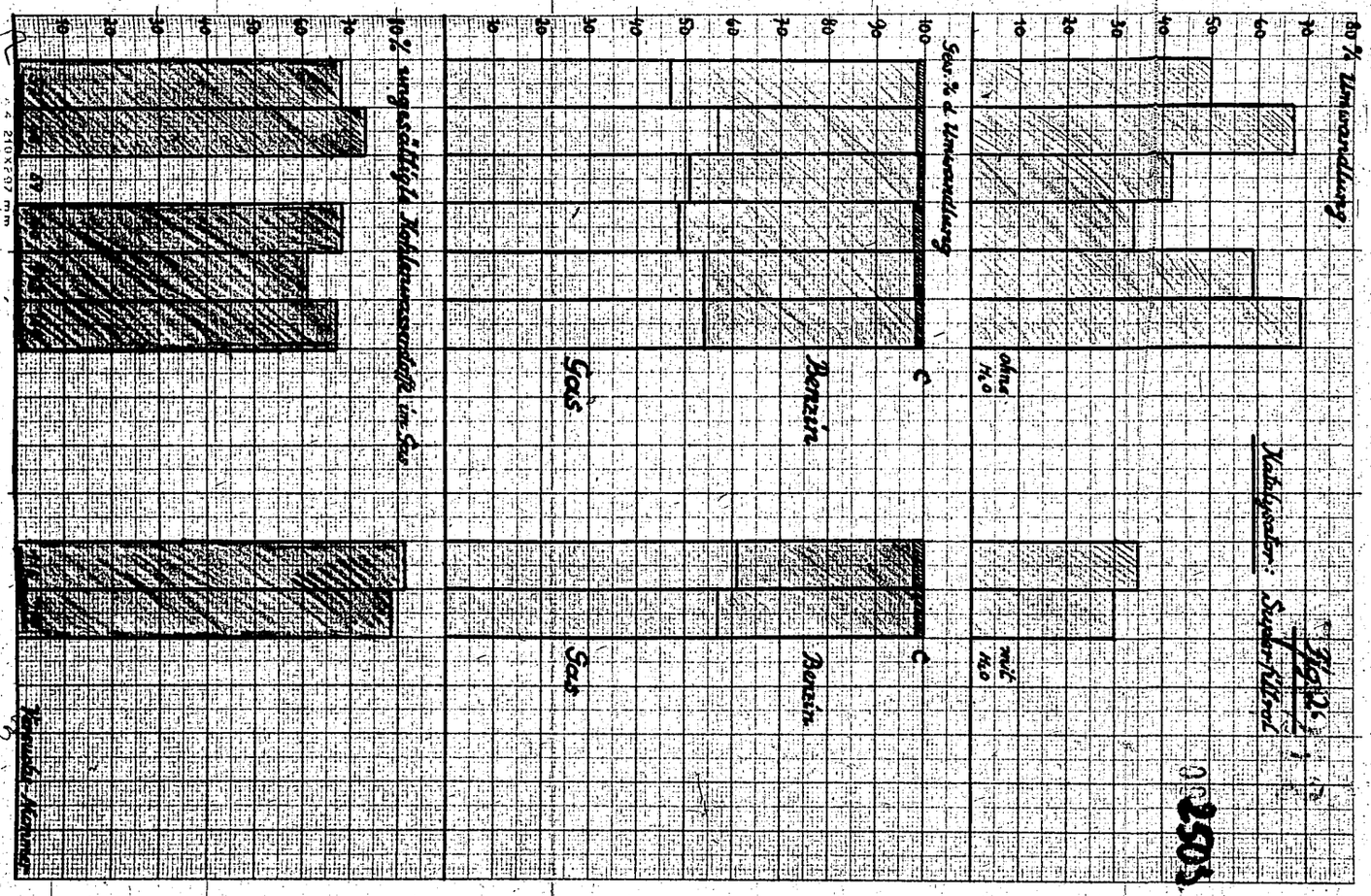


Tabelle IV.

Stpf	Einsatz Vol %		Endprodukt					Verlust	Umwandl.	Gew. % d. Umwandlung												$\frac{C_{3+4}^-}{C_{3+4}^+}$	$\frac{C_4^-}{C_4^+}$	$\frac{C_3^-}{C_3^+}$	Benzin		
										Benz.	Gas															J.Z.	d_4^{20}	n_D^{20}
	Cétan	H_2O	End-gas	Kond. gas	Benz	Öl	C				Σ	$1C_4^-$	$2C_4^-$	iC_4^-	C_3^-	nC_4^+	iC_4^+	C_3^+	$<C_2$	H_2	C						
68	49	–	3.2	27.2	24.4	22.4	1.9	20.9	71.7	43.0	53.6	6.0		5.6	10.0	18.9		7.9	5.2	0.09	3.4	45	38	56	136	·	408
69a	52.5	–	5.4	28.0	26.0	28.6	1.5	10.5	68.0	42.7	54.8	7.7		4.6	10.0	17.5		6.5	8.4	0.10	2.5	48	41	61	129	·	·
69b	42.5	–	6.5	26.3	18.3	28.7	1.5	18.7	64.7	34.8	62.2	8.7		4.1	11.5	19.2		7.9	11.1	0.17	3.0	49	39	59	118	·	·
71	48.5	–	2.8	13.4	19.4	59.6	1.2	3.6	38.2	52.5	44.0	7.2		4.1	8.0	12.8		4.5	7.3	0.04	3.5	53	47	64	·	685	406
80	51	–	2.9	42.7	29.2	12.5	1.7	11.0	85.9	38.3	59.5	3.6	5.6	4.8	11.9	4.9	14.6	10.0	3.8	0.08	2.2	47	42	54	91	709	412
81	22.7	14.5	2.3	34.7	17.0	41.1	0.9	4.0	57.1	31.0	67.4	8.4	8.6	5.4	16.6	3.6	10.3	11.1	3.5	0.03	1.6	61	62	60	107	·	391
82	25.5	12.8	1.5	29.1	15.3	52.6	1.5	0	47.4	32.3	64.5	9.0	9.1	5.7	16.8	4.1	9.0	7.5	3.2	0.05	3.2	66	64	69	113	665	384
83	12.2	10.7	1.6	33.8	16.9	44.8	1.3	1.6	54.4	31.6	66.0	7.1	9.4	4.3	16.9	5.1	11.3	9.1	2.6	0.05	2.4	60	56	65	154	675	392

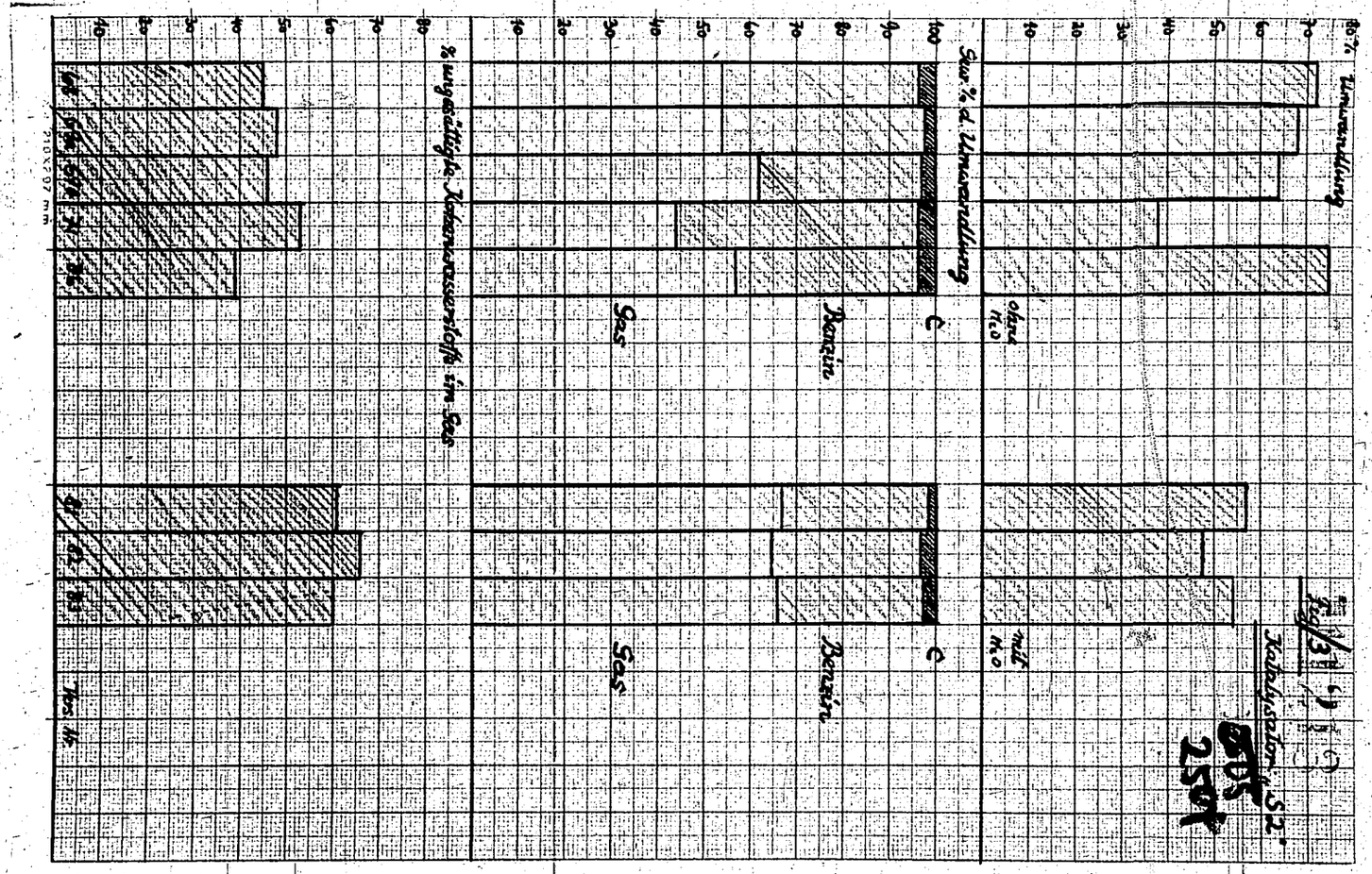


Tabelle V.

Stpf	Einsatz Vol.%		Endprodukt					Verlust	Umwandlg.	Gew.% d. Umwandlung													Benzin		
										Benz.	Gas											C			
	Catan	H_2O	Ena gas	Kond. gas	Benz	ÖL	C				Σ	$1C_4^-$	$2C_4^-$	iC_4^-	C_3^-	$nC_4^=$	$iC_4^=$	$C_3^=$	$<C_2$	H_2		$\frac{C_{3+4}^-}{C_{3+4}^{+-}}$	$\frac{C_4^-}{C_4^{+-}}$	$\frac{C_3^-}{C_3^{+-}}$	J.Z	d_4^{20}	n_D^{20}
108	48	–	7.7	50.4	25.6	13.2	3.1	0	86.8	29.5	66.9	1.1	5.6	3.3	8.9	7.5	16.7	15.4	8.0	0.52	3.6	32	29	37	53	734	429
109	50	–	7.6	48.3	22.5	13.4	2.8	5.4	85.8	27.7	68.8	5.1	2.9	3.6	11.9	7.2	16.4	13.9	7.5	0.34	3.5	39	33	46	64	715	417
110	25	12.2	4.2	36.0	19.0	36.0	1.8	3.0	62.9	31.2	65.8	1.4	3.4	7.2	13.7	4.3	16.2	13.9	5.7	0.15	3.0	43	37	50	43	751	422
111	24.2	24.5	1.5	37.1	9.3	47.9	0.7	3.5	50.4	19.3	79.3	2.8	15.4	8.5	22.1	3.6	12.4	11.7	2.8	0.05	1.4	64	63	65	78	735	418

Tabelle VI.

87	47.5	–	1.2	25.7	26.1	46.6	1.4	0	53.4	47.0	50.4	2.5	6.1	6.4	13.1	1.8	11.4	7.1	1.9	0.05	2.6	58	53	65	115	689	402
88	47	–	1.1	29.9	27.8	34.0	2.4	4.8	64.3	45.4	50.7	3.2	5.3	4.7	9.2	4.2	13.5	6.9	3.6	0.02	3.9	48	43	57	112	695	406
89	22.5	22.5	0.3	7.3	7.2	77.6	0.4	7.2	16.4	47.0	50.0										3.0				67	739	424

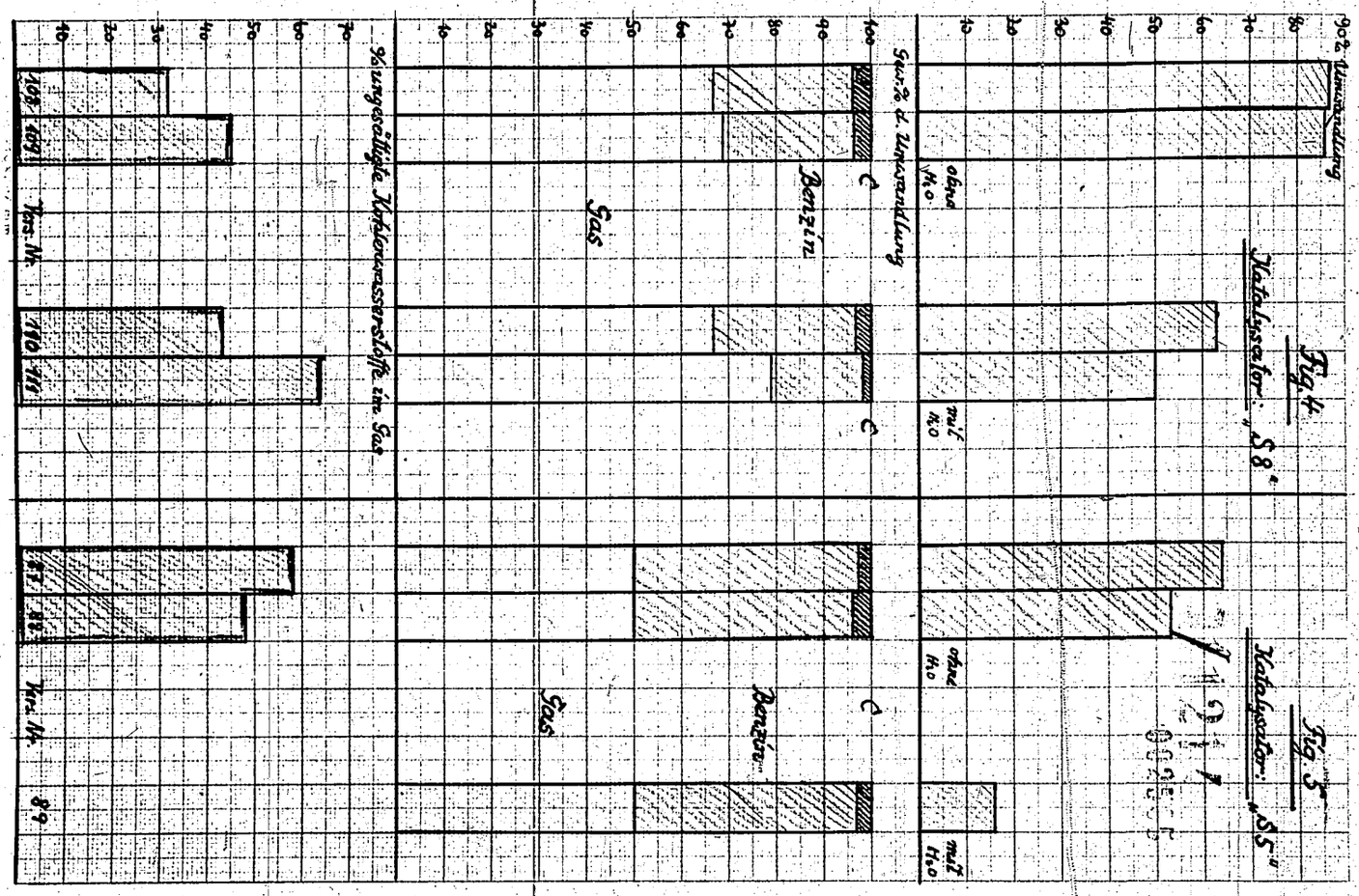
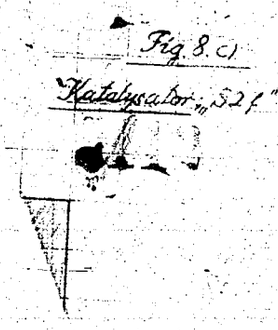


Tabelle III.

Schf.	Kontakt Vol.% Cobalt	Kontakt Vol.% H_2O	Endprodukt Endgas	Endprodukt Jondgas	Endprodukt Benzin	Endprodukt Öl	Verlust C	Umwandlg. %	Gas % d. Umwandlung CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	H_2	C	$C_{gesätt.}/C_{ges.}$	$C_{ungesätt.}/C_{ges.}$	$C_{ges.}/C_{Verl.}$	Benzin J.Z.	Benzin $C_{ges.}/C_{Verl.}$	Benzin Mol %
67	50	–	0.8	1.7	1.8	95.5	0.2	B	4.5												4.0						
72	49	–	1.3	1.7	2.0	72.9	0.2	21.9	6.6												3.2						
73	50	–	3.4	4.4	5.5	82.0	0.3	4.4	14.2												2.2						
61	48	–	14.3	15.7	20.1	42.8	3.7	3.4	37.0												6.8	86	90	84	194	236	199

Fig. 8.c1

Katalysator „S2f"



S20

SAFETY FI

LARGE
DOCUMENT
25 SECTIONS

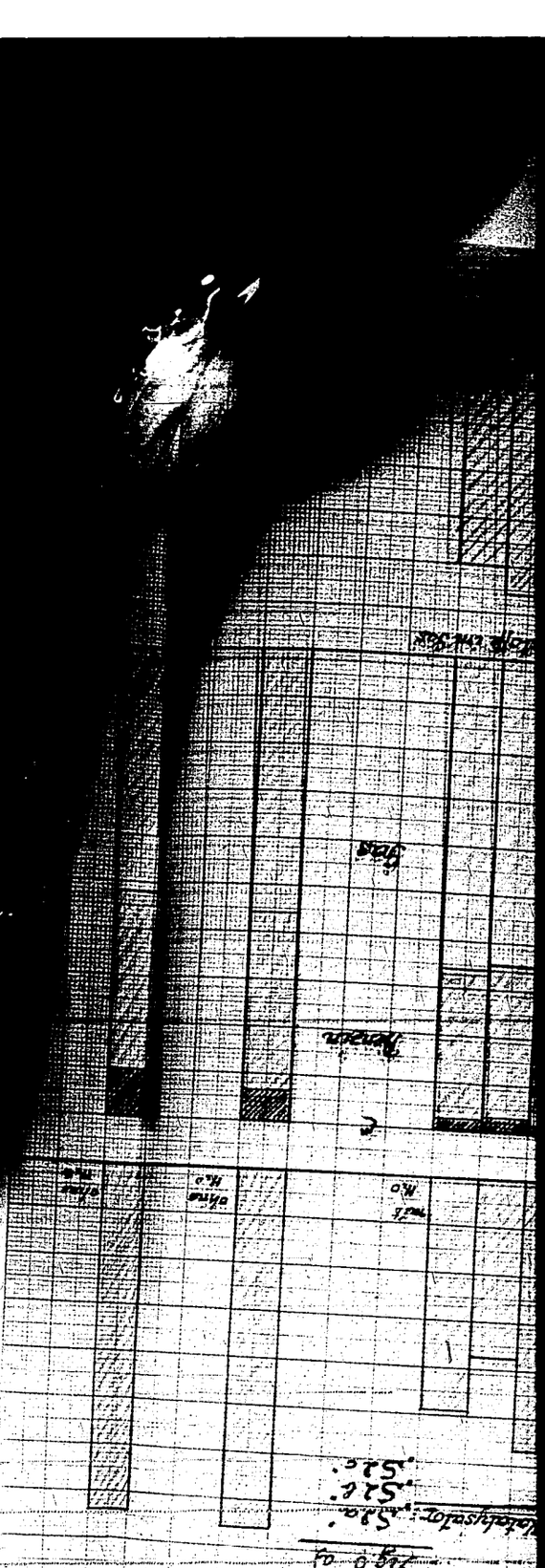
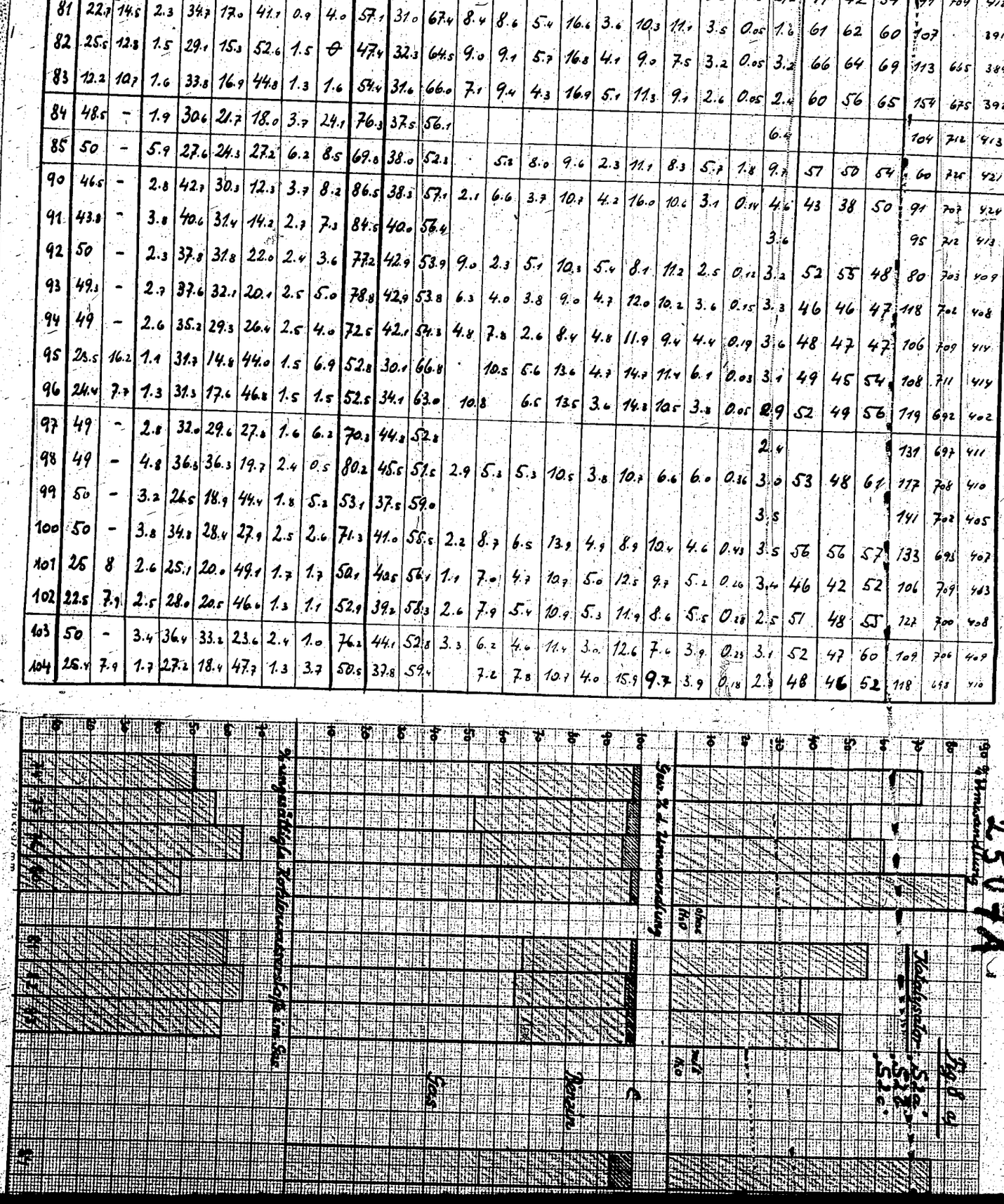


Fig. 8 a)
Fig. 8 b)
Fig. 8 c)
Fig. 8 d)
% Umwandlung
Stoffe im See
Benzin
Gase
Benzin
Gase
Benzin
Gase
Benzin
Gase

Tabelle IX.

Stpf	Einsatz Vol%		Endprodukt					Verlust	Umwandl.	Benz	Gew. % d. Umwandlung												C_{3+4}^{-} / C_{3+4}^{+-}	$C_4^{=}$ / C_4^{+-}	C_3^{-} / C_3^{+-}	Benzin		
											Gas																	
	Cetan	H_2O	Endgas	Kondgas	Benz.	Öl	C				Σ	C_4^{-}	$2C_4^{-}$	iC_4^{-}	C_3^{-}	nC_4^{+}	iC_4^{+}	C_3^{+}	$<C_2$	H_2	C				J.Z	d_4^{20}	n_D^{20}
74	49.5	–	2.3	36.8	28.9	27.6	1.2	3.2	71.6	41.8	56.4	4.0	6.8	4.3	11.4	3.8	13.2	8.6	4.3	0.10	1.8	51	47	57	129	697	403
75	50.7	–	2.6	23.9	22.5	48.9	1.7	0.4	50.9	44.4	52.2	4.5	6.1	4.5	12.1	3.2	11.9	5.6	4.5	0.10	3.4	57	50	69	137		
76	48	–	2.8	27.5	24.2	35.7	2.8	7.0	61.6	42.4	52.8	10.6	7.0	2.3	11.4	2.5	8.6	5.6	4.3	0.10	4.8	65	64	67	113		
80	51	–	2.9	42.7	29.2	12.5	1.7	11.0	85.9	38.3	59.5	3.6	5.6	4.8	11.9	4.9	14.6	10.0	3.8	0.05	2.2	47	42	54	191	709	412
81	22.7	14.5	2.3	34.7	17.0	41.1	0.9	4.0	57.1	31.0	67.4	8.4	8.6	5.4	16.6	3.6	10.3	11.1	3.5	0.05	1.6	61	62	60	107		391
82	25.5	12.8	1.5	29.1	15.3	52.6	1.5	0	47.4	32.3	64.5	9.0	9.1	5.7	16.8	4.1	9.0	7.5	3.2	0.05	3.2	66	64	69	113	665	384
83	12.2	10.7	1.6	33.8	16.9	44.8	1.3	1.6	54.4	31.6	66.0	7.1	9.4	4.3	16.9	5.1	11.3	9.1	2.6	0.05	2.4	60	56	65	154	675	392
84	48.5	–	1.9	30.6	21.7	18.0	3.7	24.1	76.3	37.5	56.1										6.4				104	712	413
85	50	–	5.9	27.6	24.3	27.2	6.2	8.5	69.8	38.0	52.2		5.2	8.0	9.6	2.3	11.1	8.3	5.7	1.8	9.7	57	50	54	60	725	421
90	46.5	–	2.8	42.7	30.3	12.3	3.7	8.2	86.5	38.3	57.1	2.1	6.6	3.7	10.7	4.2	16.0	10.6	3.1	0.14	4.6	43	38	50	91	707	424
91	43.8	–	3.8	40.6	31.4	14.2	2.7	7.3	84.5	40.0	56.4										3.6				95	712	413
92	50	–	2.3	37.8	31.8	22.0	2.4	3.6	77.2	42.9	53.9	9.0	2.3	5.1	10.3	5.4	8.1	11.2	2.5	0.12	3.2	52	55	48	80	703	409
93	49.3	–	2.7	37.6	32.1	20.1	2.5	5.0	78.8	42.9	53.8	6.3	4.0	3.8	9.0	4.7	12.0	10.2	3.6	0.15	3.3	46	46	47	118	702	408
94	49	–	2.6	35.2	29.3	26.4	2.5	4.0	72.5	42.1	54.3	4.8	7.8	2.6	8.4	4.8	11.9	9.4	4.4	0.19	3.6	48	47	47	106	709	414
95	28.5	16.2	1.1	31.7	14.8	44.0	1.5	6.9	52.8	30.1	66.8		10.5	5.6	13.6	4.7	14.7	11.4	6.1	0.03	3.1	49	45	54	108	711	414
96	24.4	7.7	1.3	31.3	17.6	46.8	1.5	1.5	52.5	34.1	63.0	10.8		6.5	13.5	3.6	14.8	10.5	3.8	0.05	2.9	52	49	56	119	692	402
97	49	–	2.8	32.0	29.6	27.8	1.6	6.2	70.3	44.8	52.8										2.4				131	697	411
98	49	–	4.8	36.3	36.3	19.7	2.4	0.5	80.2	45.5	51.5	2.9	5.3	5.3	10.5	3.8	10.7	6.6	6.0	0.36	3.0	53	48	61	117	708	410
99	50	–	3.2	24.5	18.9	44.4	1.8	5.2	53.1	37.5	59.0										3.5				141	702	405
100	50	–	3.8	34.8	28.4	27.9	2.5	2.6	71.3	41.0	55.5	2.2	8.7	6.5	13.9	4.9	8.9	10.4	4.6	0.43	3.5	56	56	57	133	695	407
101	26	8	2.6	25.1	20.0	49.1	1.7	1.7	50.1	40.5	54.1	1.1	7.0	4.7	10.7	5.0	12.5	9.7	5.2	0.26	3.4	46	42	52	106	709	413
102	22.5	7.1	2.5	28.0	20.5	46.0	1.3	1.1	52.9	39.2	58.3	2.6	7.9	5.4	10.9	5.3	11.9	8.6	5.5	0.28	2.5	51	48	53	122	700	408
103	50	–	3.4	36.4	33.2	23.6	2.4	1.0	76.2	44.1	52.8	3.3	6.2	4.6	11.4	3.0	12.6	7.6	3.9	0.23	3.1	52	47	60	109	706	409
104	26.4	7.9	1.7	27.2	18.4	47.7	1.3	3.7	50.5	37.8	59.4		7.2	7.8	10.7	4.0	15.9	9.7	3.9	0.18	2.9	48	46	52	118	698	410



LARGE
DOCUMENT

2 SECTIONS

Tabelle X

| Stoff | Einsatz Vol.% | | Endprodukte | | | | | Heizwert | Umwandlg. | Benzin | | | | |

2508

| | | |

Tabelle XI.

| Stoff | Einsatz Vol.% | | Gasprodukte | | | | | Verlust | Synthese | Benzin | | | | |

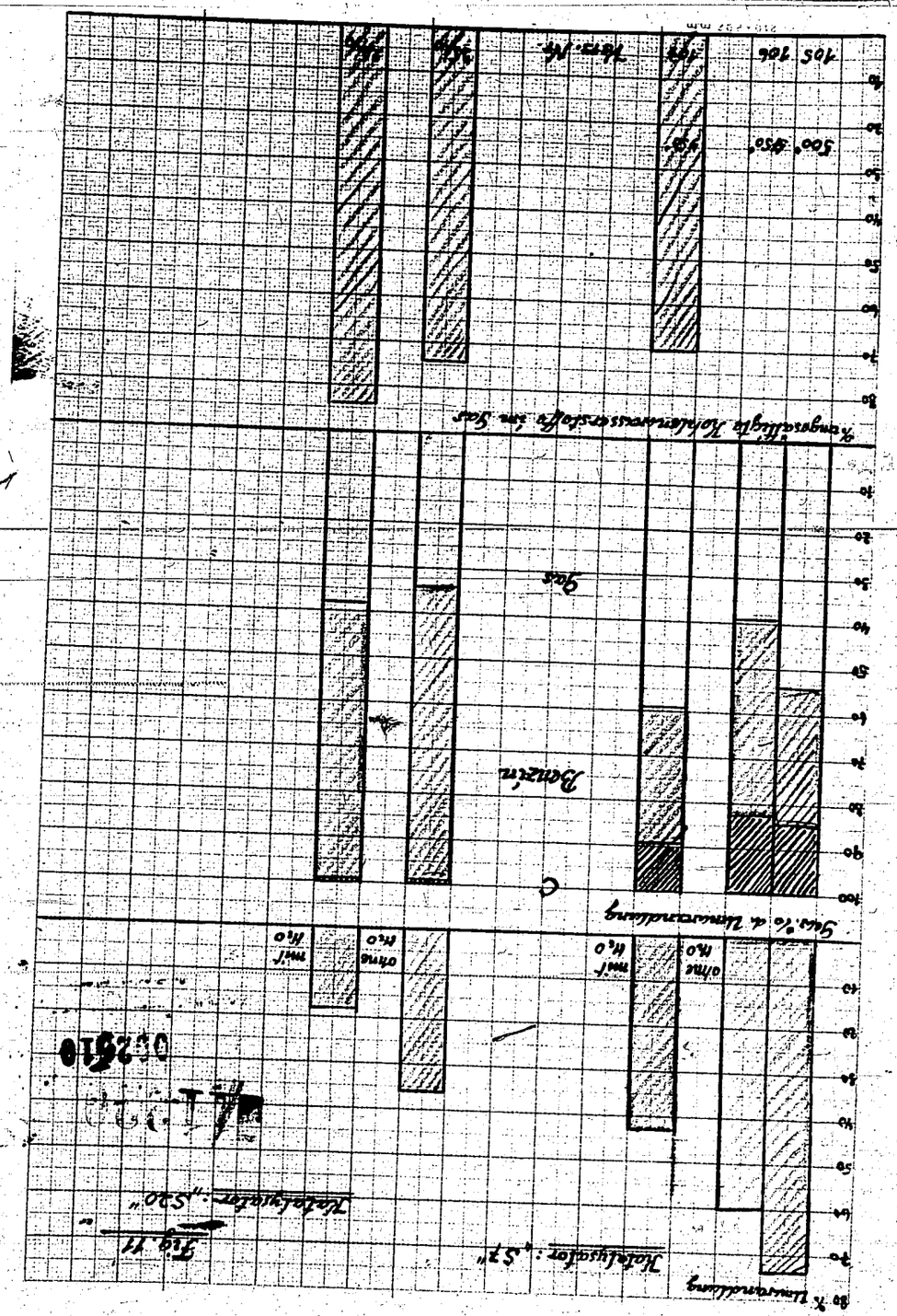


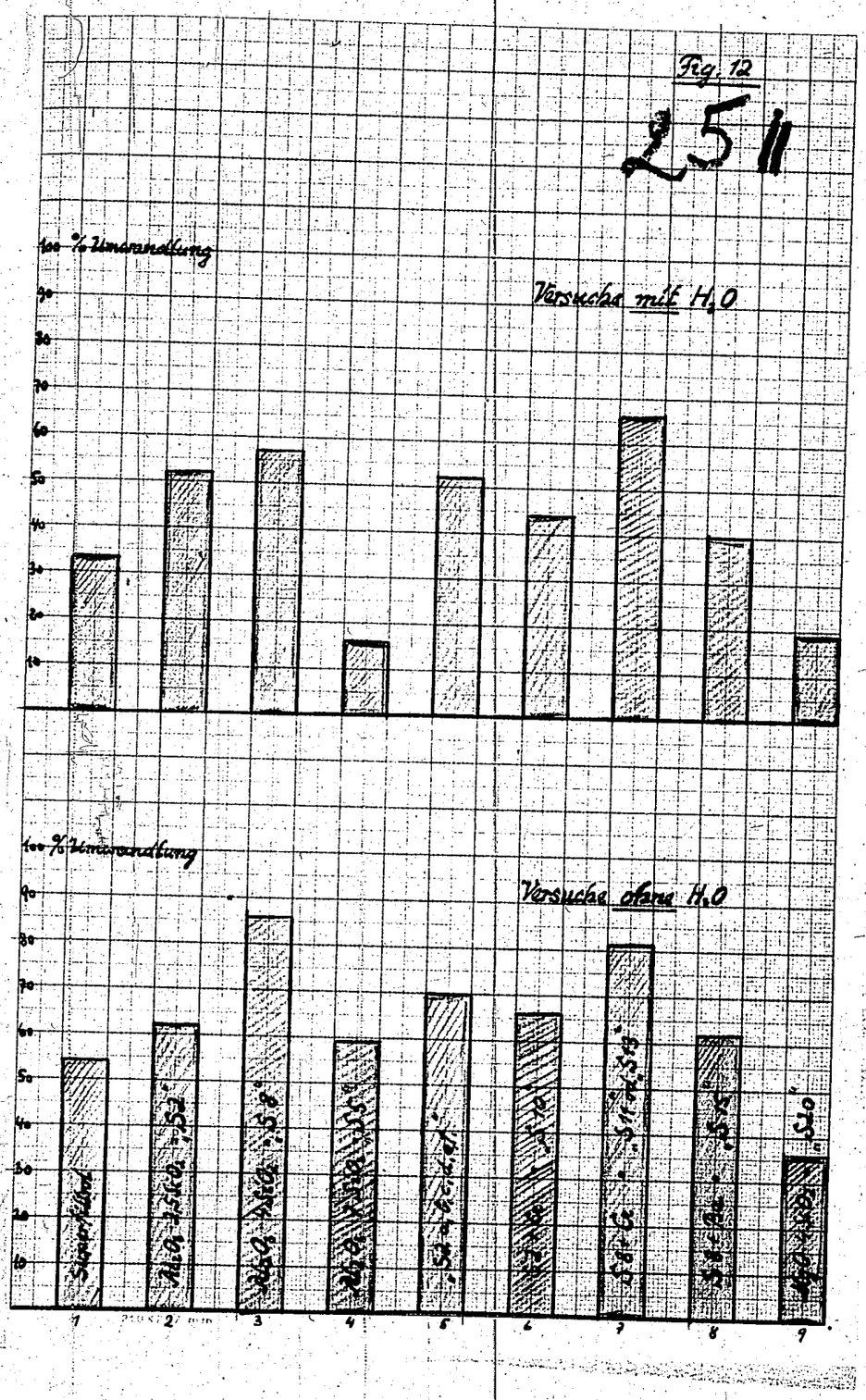
Tabelle III

Versuch	Einsatz Vol.% Calcium	Einsatz Vol.% H₂O	Erzeugnisse Gas	Benzin	Öl	C	Verlust	Umwandlg. Benzin	Umwandlg. Σ	C_1	C_2^-	C_2^+	C_3^-	C_3^+	C_4^-	C_4^+	H_2	C	$\frac{C_1}{C_2^-}$	$\frac{C_1}{C_2^-+C_2^+}$	$\frac{C_1}{C_3^-+C_3^+}$	$\frac{C_1}{C_4^-+C_4^+}$	Benzen	Σ	Zeit	Ausbeute Benzin	Ausbeute Σ
105	35	-	12.1	10.1	46.4	26.3	11.5	74.1	58.4	30.1	4.5	1.3	2.4	1.9	0.3	-	13.8	4.9	155.5	17.6	70.3	0.3	74	84	1.4	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7
106	57	-	5.6	14.4	22.3	34.0	9.0	14.1	66.1	43.4	39.0																		
107	24.4	9.8	3.3	8.9	23.4	57.0	4.3	5.1	42.8	59.1	30.2	1.9	4.0	5.3	1.3	2.8	3.0	5.0	17.3	70.7	0.08	17.4	0.2	0.3	2.3	1.6	0.0	3.4	13.2	0.08
35%	50	-	5.1	6.9	22.3	60.0	0.1	4.6	36.4	65.3	36.4	3.1	4.2	7.5	1.6	0.0	3.4	13.2	0.08	70.3	0.3	74	84	90	7.5	9.5	0.0	0.3	2.3	76.0
25%	12.3	3.1	3.6	10.3	28.3	0.2	3.6	18.4	62.3	38.0	3.2	4.4	4.0	5.3	1.3	2.4	1.9	0.3	-	13.8	4.9	155.5	17.6	70	72	65	106	236	244	235

*) Versuchstemperatur 450°C

Fig. 12

2511


100 % Umwandlung
Versuche mit H_2O
100 % Umwandlung
Versuche ohne H_2O
Sauerstoff
H_2O 1 Std.
H_2O 3 Std.
H_2O 5 Std.
H_2O 7 Std.
H_2O 9 Std.
H_2O 11 Std.
H_2O 13 Std.
H_2O 15 Std.
H_2O 17 Std.
1
2
3
4
5
6
7
8
9

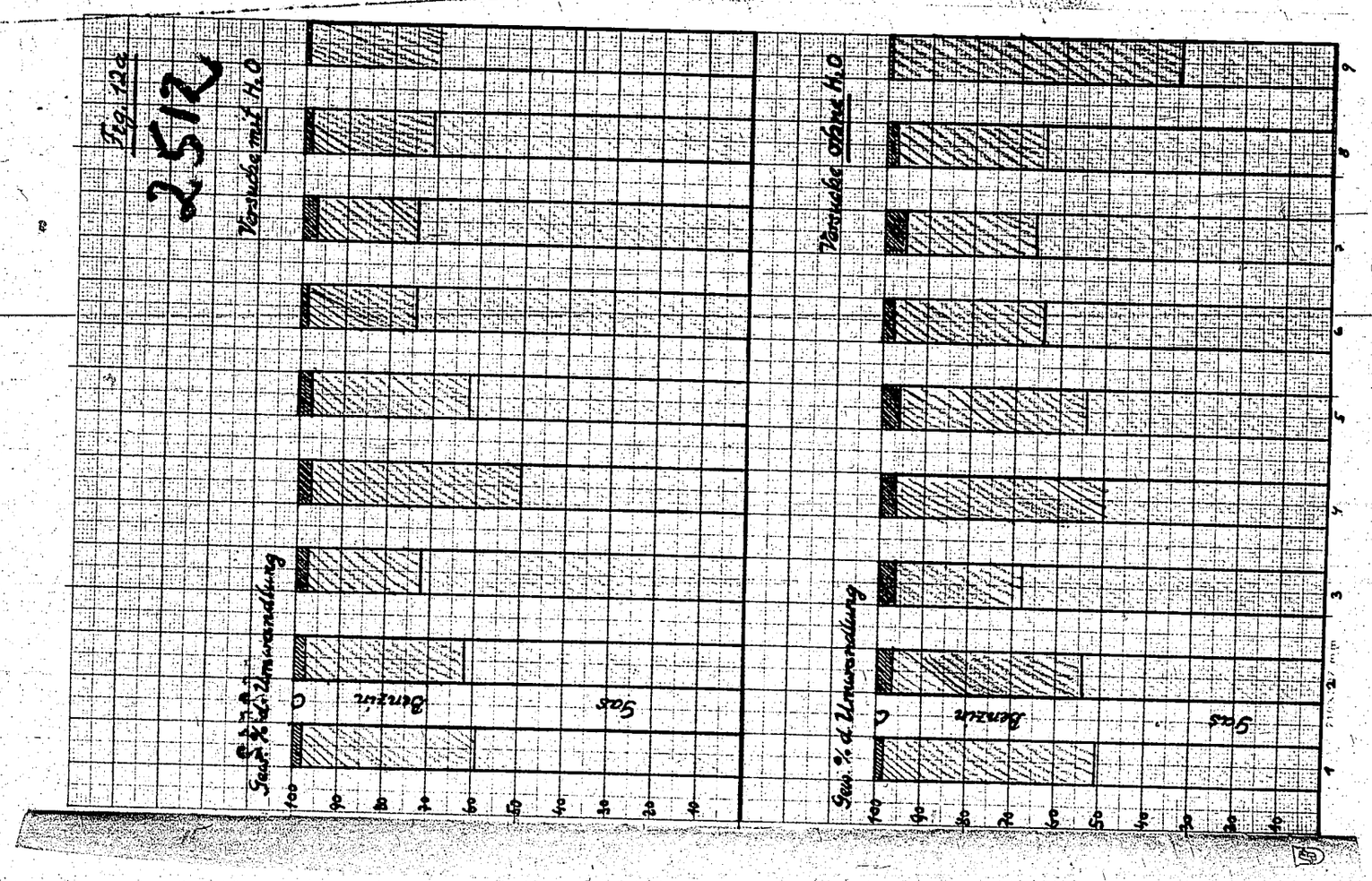


Fig. 12a
25/12
Versuche mit H2O
Versuche ohne H2O
Gew.% d. Umwandlung
Benzin
Gas
Benzin
Gas

Fig. 126

2513

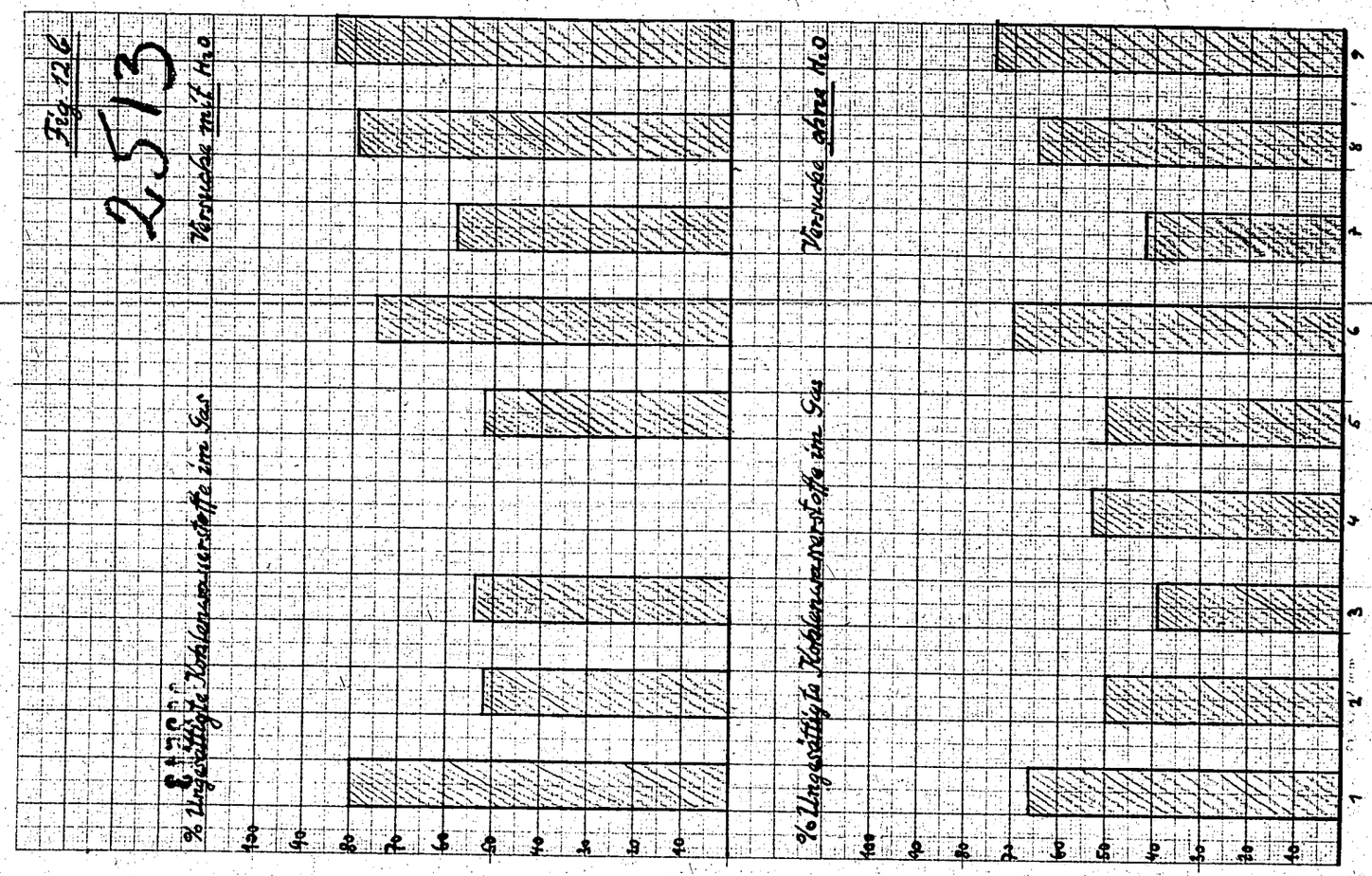
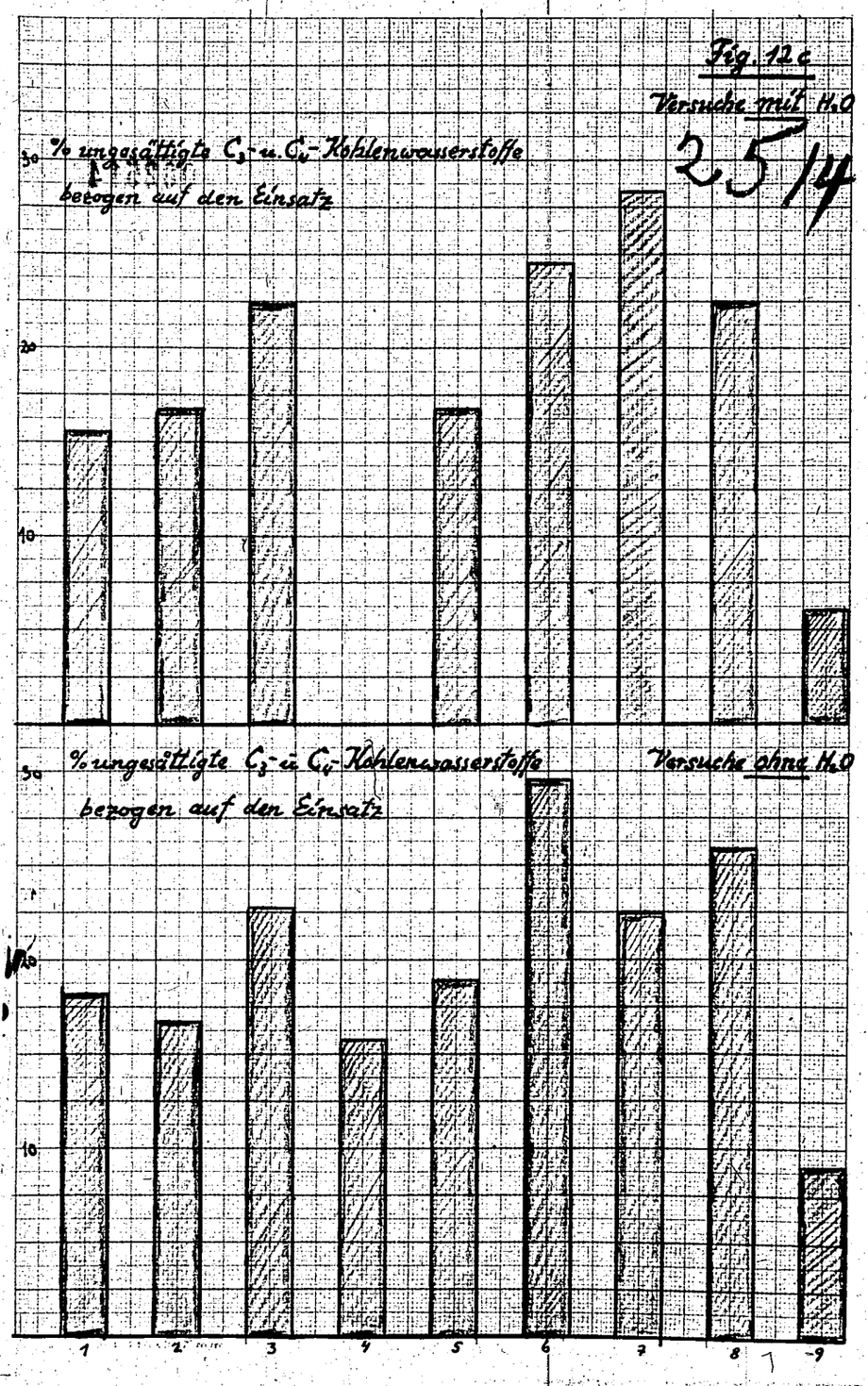

Versuche mit H2O
% Ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gas
Versuche_ohne_H2O
% Ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gas

Fig. 12c

Versuche mit H_2O

2514



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Spk/Hn.
40/5/2

15. März 1940.

002515

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dipl.-Ing. von A s b e t h
Dr. V o e t h

Betrifft: Vergleich zwischen dem Original-Ipatieff-Kontakt und unserem selbst hergestellten Kontakt sowie den bei der Polymerisation entstehenden Reaktionsprodukten.

Die beiden Kontakte haben fast das gleiche Aussehen. Sie sind weiß, feinporig und ziemlich hart und druckfest. Die Analysen weichen auch nicht sehr voneinander ab:

Original-Ip.-Kont: 28,25 % P, 24,2 % SiO_2
Eigener Kontakt : 28,5 % P, 22,95% SiO_2

Das Schüttgewicht ist etwas verschieden. Während der Originalkontakt 0,8 hat, beträgt das Schüttgewicht unseres Kontaktes 0,73.

Um feststellen zu können, ob die Polymerisationsprodukte der beiden Kontakte voneinander in ihren Eigenschaften abweichen, wurde ein Parallelversuch in 2 Öfen durchgeführt:

Tabelle I	Orig.Ip.Kontakt	eigener Kontakt
Ofen	15 mm lW ∅, ca.1600 mm l	20 mm lW∅, ca.1600ml
Füllung	243 g (2-3 mm Korn)	324 g (2 - 3 mm Korn)
Bedingungen	215°,60 at,ca.500g Gasol	215°,60at,ca.650g Gasol
Gasol	39,6% Olefine (C_3+C_4)	39,4% Olef.(C_3+C_4)
Polymerisation	85 - 90 %ig	85 - 90 %ig

Die bei der Polymerisation entstehenden Rohprodukte hatten folgende Eigenschaften:

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Tabelle II	Orig.Ipat.Kont.	Eigener Kontakt
d_{20}	0,728	0,730
n_{D20}	1,4234	1,4214
Reiddruck	0,68	0,62
Olefine n.K.%	72 %	74 %
S.P.	32°	31°
S.E.	242°	234°
F° (10 %	-	33°
F° (50 %	123°	119°
F° (95 %	222°	220°
Gasverlust	12 %	9,5 %

Tabelle III gibt die Zusammenstellung der bis 200° geschnittenen Benzine im hydrierten und nicht hydrierten Zustande wieder:

Tabelle III	Bis 200° dest., nicht hydr.		Bis 200° dest., hydriert	
	Orig.Ipat.	Eigen.Kont.	Orig.Ipat.	Eigen.Kont.
d_{20}	0,736	0,729	0,720	0,717
n_{D20}	1,4237	1,4205	1,4074	1,406
Reid-Druck	0,30	0,27	0,18	0,19
Olefine n.K.%	72 %	72 %	J-Z.=3,9	J-Z.=1,8
R.O.Z.	96	94,5	71,8	vermutlich
M.O.Z.	81,9	81,2	74 ?	
S.P.	37°	36°	39°	47°
S.E.	207°	201°	203°	205°
F° (10 %	90°	90°	92°	92°
F° (50 %	123°	119°	122°	121°
F° (95 %	192°	187°	193°	194°

Zur Erzeugung der Menge Polymerisat zwecks Feststellung vorhergehender Daten waren beide Öfen 60 Stunden in Betrieb. Anschließend sollten auch andere Fraktionen als die bis 200°

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

untersucht werden. Es wurden daher die beiden Öfen mit demselben Kontakt wieder in Betrieb genommen und weitere 120 Std. polymerisiert. Nach diesen 180 Betriebsstunden zeigte keiner der beiden Kontakte ein Nachlassen der Aktivität. Als die Öfen nach Aufarbeitung des Materials nach einigen Tagen wieder in Betrieb genommen werden sollten, zeigten sich bei beiden Verstopfungen im unteren Teil des Reaktionsrohres, die auch mit starken N_2-Ausblasen nicht zu beseitigen waren. Sie mußten daher neu gefüllt werden.

Aus Tabelle IV sind die Eigenschaften der anderen Fraktionen bis 120°, bis 163° und bis 200° zu ersehen:

Tabelle IV	Destillat 0-120° nicht hydriert		Destillat 0-120° hydriert		Destillat 0-163° nicht hydriert		Destillat 0-163° hydriert		Destillat 0-200° nicht hydriert		Destillat 0-200° hydriert	
	(Original) Ip.-Best.	(Eigene) Best.	(Original) Ip.-Best.	(Eigene) Best.	(Original) Ip.-Best.	(Eigene) Best.	(Original) Ip.-Best.	(Eigene) Best.	(Original) Ip.-Best.	(Eigene) Best.	(Original) Ip.-Best.	(Eigene) Best.
d^{20}_{20}	0,730	0,726	0,690	0,689	0,773	0,768	0,737	0,697	0,789	0,783	0,759	0,751
n^{20}_{D}	1,4126	1,4128	1,3988	1,3993	1,4179	1,4152	1,4077	1,3998	1,4231	1,4195	1,4079	1,4058
Siedeanal. %	72	70	-	-	76	72	-	-	74	74	-	-
J.-Z.	-	-	2,0	2,5	-	-	-	-	-	-	2,0	2,2
Reid-Druck	0,27	0,25	0,28	0,2	0,2	0,25	0,28	0,25	0,25	0,27	0,24	0,2
1. S.	40°	40°	40°	37°	40°	40°	40°	40°	40°	39°	40°	40°
2. S.	140°	135°	140°	140°	138°	138°	138°	140°	200°	195°	200°	200°
Rückst.	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2,5%
10%	82°	82°	82°	82°	82°	82°	82°	82°	120°	98°	82°	82°
50%	105°	105°	105°	82°	115°	117°	115°	112°	135°	135°	135°	135°
90%	130°	130°	130°	130°	138°	140°	138°	138°	160°	160°	160°	160°
n. D. L.	84,6	84	88	78	84,9	84,2	88,5	88,8	84,5	84	88,2	88,8

Aus diesem ganzen Zahlenmaterial geht hervor, daß keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Reaktionsprodukten der beiden Katalysatoren bestehen.

Über die Haltbarkeit und Leistungsfähigkeit der beiden Kontakte kann bis jetzt kein abschließendes Urteil abgegeben werden. In allen unseren Versuchen in den engen Reaktionsrohren mußten wir die Kontakte nicht wegen Inaktivität

ausbauen, sondern wegen der schon oben erwähnten Verlegungen der Rohre im unteren Teil der Reaktionsstrecke, die immer dann auftraten, wenn die Öfen aus irgendeinem Grunde stillgesetzt werden mußten. Diese Verstopfungen traten bei beiden Kontakten beim Wiederinbetriebnehmen auf, während sie im laufenden Reaktionsprozeß nie beobachtet werden konnten. Nach meiner Meinung handelt es sich dabei um eine lokale Überpolymerisation. Der Kontakt nimmt durch seine große Saugfähigkeit große Mengen Benzin auf und es gelingt wahrscheinlich selbst beim langen Ausblasen des Reaktionsrohres mit N_2 bei einer Unterbrechung nicht, das gesamte Benzin aus dem Kontakt herauszubekommen. Während einer Reaktionsunterbrechung dringt dieses Restbenzin, soweit es nicht am Kontakt selbst überpolymerisiert, in den stehenden Reaktionsrohren nach unten und ruft durch Überpolymerisation (Verharzung) die Verlegungen hervor. Selbst bei kleinen Betriebsunterbrechungen erkennt man die beginnende Überpolymerisation daran, daß die ersten 200 ccm Flüssigprodukt mit dunkelbrauner Färbung aus dem Reaktionsrohr fließen, während sonst das Polymerisat nur eine bläulichgelbe, schwache Fluoreszenz zeigt.

Es sollen hier die Daten eines Dauerversuches wiedergegeben werden:

Tabelle V	Origin.-Ipat.-Kont.	Eigener Kontakt
Ofen	15 mm lW ⌀, ca. 1600 mm l	20 mm lW ⌀, ca. 1600 mm l
Füllung	240 g Kont. (2-3 mm)	388 g (2-3 mm Korn)
Bedingungen	220°, 60 at, ca. 500 g Gasöl/	220°, 60 at, ca. 650 g Gas.
Polymerisat.	ca. 90%ig	ca. 90%ig
Vers.Dauer	287 Stunden	237 Stunden
Durchsatz	161 kg Gasol	200 kg Gasol
Flüssig-Prod.	57,8 kg Poly-Bi.	69,3 kg Poly-Bi
auf 1 kg Kont.	224 kg "	176 kg "

Auch hier waren noch beide Kontakte aktiv und nur Verlegungen der Rohre zwangen zum Abbruch dieser Versuche.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I 12229
002519

Für die Herstellung größerer Mengen Polybenzins zwecks Feststellung verschiedener Katereneigenschaften haben wir momentan den Ofen mit 15 mm lW ø, mit unserem Kontakt gefüllt, ohne Unterbrechung bereits 335 Stunden in Betrieb. Er wird bei einer 85 - 90%igen Polymerisation mit einer ca. 1,5 - 1,8-fachen Belastung gefahren und hat somit den Original-Ipatieff-Kontakt an Zeitdauer schon überholt.

Für die geplanten Dauer-Vergleichsversuche, die in nächster Zeit durchgeführt werden sollen, sind 2 Öfen mit gleichen Dimensionen und automatischer Temperaturregulierung in Auftrag gegeben worden. Um ein klares Bild zu bekommen, wird es notwendig sein, diese Versuche

1.) ohne Unterbrechung,
2.) unter denselben Bedingungen in Bezug auf Temperaturen, Belastung und Olefingehalt der Gasole

durchzuführen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Cl./Fk.
40/5/1

30.5.40

411

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l
Dr. S c h a u b.

Betr. Flugöl. Einfluss von Charakter und Siedegrenzen des angewandten Krackbenzins auf Polhöhe und Stockpkt. des synthetischen Flugöles.

Der Auftrag, durch Synthese und Nachbehandlung ein Flugöl mit der aussergewöhnlich niedrigen Polhöhe von

VPH = 1,60

herzustellen, konnte mit dem normalen Krackbenzin der Ölanlage nicht erfüllt werden. Es wurde vielmehr ein Ausgangsmaterial verwandt, das durch Krackung von Kaltpressöl gewonnen war. -

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten haben wir im Laboratorium die Frage untersucht, welche Veränderungen das Öl, namentlich hinsichtlich der Viscositätspolhöhe und des Stockpunktes erfährt, wenn man bestimmte Anteile des Krackbenzins durch grobe Destillation entfernt und nur gewisse Siedefraktionen in die Synthese einsetzt. Die Resultate sind aus Anlage 1 und 2 ersichtlich. -

1.) **Synthesen mit Anteilen des normalen Krackbenzins.**

(Anlage 1)

Das undestillierte Benzin siedete zwischen 30° und 220°.
KZ = 138.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

A/L 231
002

Es gingen über 5 Vol % bis 57°C
10 " 67
20 " 85
30 " 101
40 " 118
50 " 142
60 " 160
70 " 174
80 " 188
90 " 205
95 " 220

Da die erste Umsetzung mit $AlCl_3$ kein vollständiges Bild gibt, haben wir überwiegend das erhaltene Kontaktöl noch 1 oder 2 mal zur weiteren Synthese verwandt. Erfahrungsgemäss gilt die Regel, dass die Polhöhe sinkt, also verbessert wird, wenn in steigendem Masse die niedrig siedenden Anteile entfernt werden, d.h. der Siedeanfang gehoben wird. Die Zahlen der Anl. 1 bestätigen diese Regel:

Nr.	Siedelage	Anteil %	VPH	Stockpunkt
5	unbestilliert	100	1,81	-39°
7	über 75°	86	1,70	-40
6	über 100°	71	1,70	-38
8	über 140°	51	1,65	-46
13	über 175°	29	1,60	-41°

Man kann also mit dem normalen Krackbenzin die gewünschte Polhöhe von ca. 1,60 erreichen, wenn man nur die hohen Fraktionen polymerisiert. Fraktionen mittlerer Siedehöhe wie 100 - 150 oder 100 - 175° sind ungeeignet:
VPH = 1,70 bis 1,74.
Eine stetige Veränderung des an sich guten Stockpunktes konnte nicht beobachtet werden.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

00252

2.) Synthesen mit Anteilen des aus Kaltpressöl erhaltenen Krackbenzins. (Anl.2)

Hier siedete das Ausgangsmaterial zwischen 36° und 285°.
VZ = 191°.
Es gingen über

5	Vol %	bis 72°
10	"	82
20	"	105
30	"	130
40	"	165
50	"	207
60	"	233
70	"	253
80	"	270
90	"	280
95	"	285°

Jeder Benzinstreifen wurde zunächst mit frischem $AlCl_3$, dann mit dem anfallenden Kontaktöl umgesetzt. Wir erhielten:

Nr.	Siedelage	Anteil %	VZH	Stockpunkt
18	unbestilliert	100	1,60	-43°
19	über 70°	95	1,58	-44
20	über 100°	82	1,58	-45
21	über 150°	64	1,52	-41

Wie ersichtlich, erführt die an sich vorzügliche Polhöhe durch Wegnahme der tiefsiedenden Anteile eine nur geringfügige weitere Verbesserung. Es ist uns in der Tat gelungen, aus dem unbestillierten Material 250 kg eines Flugöles von der Polhöhe 1,60 zu erhalten.

- 4 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

J/1 23 [illegible]
2523

Die Stockpunkte werden durch die vorangegangene Destillation nicht beeinflusst. Sie liegen etwa in der gleichen günstigen Höhe wie bei den aus normalem Krackbenzin erzeugten Rückstandsölen.

Hermann Plar

Anlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

J/1937 002524

Synthese von Flugöl aus Siedestreifen des Krackbenzins. Kenne 519.

In 13 Versuchen wurden je 1200 g Krackbenzin verschiedener Siedebreite 11 Std. - bei Nr. 9 und 10 während 20 Std. - bei 100°C umgesetzt. Atmosphärische Destillation bei 200°D. dann Vak.Destillation bis 280°(Dampf).

2909

Nr.	Benzinfraktion	Katalysator $AlCl_3$	Kübl Nr.	Ausbeute %	V_{50}	Flamm-punkt	Stock-punkt	VPE
1	undestill.	5 %	-	38,8	21,4	273°	-36°	1,78
5	"	2 %	1	46,7	19,9	275°	-39°	1,81
9x	"	2 %	5	41,8	23,-	293°	-41	1,76
3	über 75°	5 %	-	30,6	15,6	290°	-40	1,78
7	"	2 %	3	45,5	15,4	284°	-40	1,70
2	über 100°	5 %	-	31,2	15,5	293	-38	1,70
6	"	2 %	2	43,2	15,5	286	-38	1,70
10x	"	2 %	6	40,3	16,1	290	-45	1,67
11	100 bis 150	5 %	-	39,1	16,8	290	-42	1,74
12	100 bis 175	5 %	-	33,8	15,1	287	-40	1,70
4	über 140°	5 %	-	25,4	15,6	292	-40	1,72
8	"	2 %	4	38,8	14,2	290	-46	1,65
13	über 175°	5 %	-	17,3	18,2	325	-41	1,60

x) Dauer des Umsatzes statt 11 Std. 20 Std.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 2

ZA 1233

002525

Synthese von Flugöl aus Siedeschnitten des Krackbenzins. Kenne 11.

Krackbenzin war aus Kaltpreßöl gewonnen.
In 8 Versuchen wurden je 1200 g Krackbenzin verschiedener Siedebreite 11 Std. lang bei 100°C umgesetzt. Atmosphärische Destillation bis 200° (Dampf), dann Vak.Destillation bis 280°(D.)

Nr.	Benzin-fraktion	Katalysator $AlCl_3$	Katalysator KtOl Nr.	Ausbeute %	V_{50}	Flpkt.	Stockpkt.	VPE
14	undestill.	5 %	-	37,5	20,3	333	-44°	1,58
18	"	2 %	14	47,5	16,8	290	-43	1,60
15	über 70°	5 %	-	37,8	14,9	297	-40	1,51
19	"	2 %	15	39,6	13,4	287	-44	1,58
16	über 100°	5 %	-	31,1	13,9	306	-45	1,58
20	"	2 %	16	42,1	15,3	301	-45	1,58
17	über 150°	5 %	-	29,8	11,7	317	-40	1,54
21	"	2 %	17	40,8	17,2	306	-41	1,52

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Cl./Fk.
40/6/3

2.Juni 1940

ZA 1238

002526

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a ß e n a n n
Direktor A l b e r t s
Dr. G o e t h e l
Dr. V o l d e
S t o f f e

Betrifft Bleichmittel. Vergleich von Produkten der Süddeutschen Keramik mit Tonsil.

Seit dem vorigen Jahr hat die Firma "Süddeutsche Keramik" Hans Hüttchen, Frankfurt a.d.O., verschiedentlich versucht, ihre Produkte bei uns einzuführen. - Im Nachfolgenden bringen wir vergleichende Versuche, die wir mit den besonders empfohlenen Marken

Bleichton Nr. 7 "naturaktiv, intensiv aufgearbeitet"
und Bleichton Nr. 8 "aktiviert, gemahlen"

einerseits und Tonsil andererseits durchführten. Hierbei zeigte sich Tonsil unbedingt überlegen. Die Versuche sind auf Anl. 2 bis 5 zusammengestellt. -

Das Schüttgewicht der drei Materialien, relativ genau durch lose Schüttung in 200 cm³-Gefäße, beträgt:

Tonsil	74 g
Bleichton 7	130 g (!)
Bleichton 8	80 g

1. Bleichen eines unbehandelten Öles (Anl.1)

Ein Naturen-Rotöl wurde mit 2 % bei 90° gerührt. Hierbei zeigten Tonsil und Bleichton 8 die gleiche aufhellende Wirkung und liessen sich gut filtrieren, während die Erde Nr.7 schwächer wirkte und für die Filtration die dreifache Zeitdauer benötigte. Durch vorausgehende Trocknung wurde dieses Bild nicht verändert.

- 2 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

II. Einfluss auf künstlich gealterte Öle (Anl.1)

Lässt man auf ein Öl, dessen Verseifungszahl durch Luftbehandlung künstlich in die Höhe getrieben wurde, die verschiedenen Erden einwirken, so beobachtet man bei Tonsil die stärkste regenerierende Wirkung. VZ sinkt vom 0,6l

durch Tonsil auf 0,25
" Bleichton 7 " 0,26
" Bleichton 8 nur auf 0,33.

III. Klären einer nachbehandelten oberen Schicht (Anl.2)

Die bei der Synthese anfallende fest schwarz gefärbte obere Schicht muss zur Zerstörung der in ihr gelösten $AlCl_3$-Molverbindungen bzw. zur Entfernung der mitgerissenen Kontaktölanteile mit fester Soda, Natronlauge oder auch mit Bleicherde behandelt werden. Analyse und Farbe des nach der Vak.-Destillation erhaltenen Rückstandöles geben ein Mass für die chemische und adsorptive Wirkung des angewandten Reinigungsmittels. Hierbei wurden die 3 Bleicherden eingesetzt. Die Ergebnisse der Anl.2 zeigen, dass Bleichton 7 weniger zersetzend und aufhellend wirkt als Tonsil und Bleichton 8. Im Reinigungseffekt, ausgedrückt durch VZ und Conradson, führt unbedingt das Tonsil.

IV. Entchlorung einer nachbehandelten oberen Schicht (Anl. 3)

Die Entchlorung erfolgt nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren in der Weise, dass die obere Schicht mit einem Gemisch von Bleicherde und Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd oder Zink einige Stunden auf 170-180° erhitzt wird. -
Aus der Anl.3 ist zu ersehen, dass Tonsil weitaus die beste Eignung besitzt. Der Chlorgehalt in Ratdsöl sinkt

-3-

002528

mit Tonsil auf ca. 72 mg/kg
" Bleichton 7 " 215 "
" Bleichton 8 " 305 "

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse besteht kein Anreiz, die von H. Klütchen empfohlenen Produkte im Betrieb einzuführen.

Anlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

W 1930 002529

Ia. Bleichen eines unbehandelten Öles

Je 500 g eines normalen Motorenöles aus der Öleanlage RR wurden mit 2 % Bleichmittel 20 Min. lang bei 90°C gerührt, dann filtriert. Die verschiedenen Erden waren vorher nicht getrocknet.

2900

	1 Tonsil	2 Bleichton Nr. 7	3 Bleichton Nr. 8
Filtrationszeit	4 Min.	6 Min.	4 Min.
Farbe	hellbraun	braun, dunkler als 1(Tonsil)	hellbraun, genau wie 1(Tonsil)

Durch Trocknung der Erden wurden die Ergebnisse bezgl. Filtrationszeit und Farbe nicht abgeändert.

IIa. Einfluss auf künstlich gealterte Öle.

1500 g Motoren-Rohöl wurden 1 Std. lang durch Behandlung mit Luft bei 60°C gealtert, alsdann als Gegenmassnahme 20 Min. lang mit 3 % der verschiedenen Erden bei 100°C behandelt. Durch die Lufteinwirkung war

NZ auf 0,05
VZ auf 0,61 gestiegen.

2917

	1 Tonsil	2 Bleichton Nr. 7	3 Bleichton Nr. 8
Einsatz gealt. Öl	500 g	500 g	500 g
Filtrationszeit	5 Min.	5 Min.	5 Min.
NZ nachher	0,11	0,13	0,14
VZ "	0,25	0,26	0,33

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Anlage 2

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

3112 ... 002530

III. Klären einer nachbehandelten oberen Schicht.

Zur Zersetzung der $AlCl_3$-Molverbindungen und Auflockerung des durch Vak.Destillation abgetrennten Rotöles wurden je 1000 g einer mit $AlCl_3$ nachbehandelten oberen Schicht 30 Min. lang mit bei 90°C mit 5 % Bleicherde behandelt.

2900

	1 Tonsil	2 Bleichton 7	3 Bleichton 6
a) obere Schicht			
Filtrationszeit	1 Std.	9 Std.	1 Std.
Filterpapier gewechselt	3 mal	9 mal	3 mal
b) Vak.Destillation			
Destillat	30,1 %	30,1 %	30,5 %
Verlust	0,7 %	0,4 %	0,6 %
Rotöl	69,2 %	69,5 %	68,9 %
c) Rotöle			
Farbe	braun, klar	dunkel, undurchsichtig, Bodensatz	braun, klar wie 1 (Tonsil)
	8,1	8,4	8,1
V_{50}	0,05	0,35	0,09
N2	0,11	0,50	0,24
VZ	0,13	0,51	0,14
Conradson			

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 3

1241 002532

IVa. Entchlorung einer mechbehandelten oberen Schicht.

Eine im Labor mit 0,75 % AlCl mechbehandelte obere Schicht wurde unter Verwendung der verschiedenen Bleichmittel erst entchlort, dann im Vakuum destilliert. Der Einsatz an ob. Schicht betrug je 2000 g.

2900

	1 Tonsil	2 Bleichton 7	3 Bleichton 8
a) ob.Schicht entchlort: 2 % Bleicherde + 1 % Fe_2O_3 6Std. 170°			
Destillat	1,2 %	0,3 %	0,5 %
Gewichtsverlust	0,5 %	0,8 %	0,6 %
ber.Filtrat	98,3 %	98,9 %	98,9 %
filtriert	gut	schlecht	gut
b) Vak.Destillation			
Destillat	29,8 %	28,6 %	30,3 %
Verlust	0,4 %	0,3 %	0,4 %
Restöl	68,1 %	70,- %	68,2 %
c) Rückstandsöl Cl_2	72 mg/Kg	215 mg/Kg	305 mg/Kg
Farbe	hellbraun klar	rotbraun trübe	etwas dunkler als 1 (Tonsil), klar
V_{50}	8,1	8,3	8,2
Flpkt.	228°	229°	230°
Conradson	0,13 %	0,17 %	0,13 %
O_2Test 150°	in 40.M.20,4°	in 20 M.19,4°	in 24 M.19,8°
" I.Zeit	10 Min.	< 10 Min.	< 10 Min.

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Kg/Hn.

30. April 1940.

Dr. Frahm

9/14

A 1124 002532

Geheim!

Bericht

über die bisherigen Versuchsergebnisse in der LT-Anlage.

Der Versuchsbetrieb der LT-Anlage gliedert sich in 3 hauptsächliche Abschnitte,

1.) die Herstellung von reinem C_7 aus Akohlebenzin,

2.) die eigentliche Aromatisierung und

3.) die Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reintoluol.

Auf eine ausführliche Beschreibung der Anlage sei hier verzichtet. Das beigefügte Schaltschema (Abb.1) enthält alle wesentlichen Angaben.

I. Herstellung von reinem C_7 aus Akohlebenzin.

Einsatz ist stabilisiertes Akohlebenzin mit 20 - 25 % C_7-Gehalt. Die Destillation erfolgt in einer von Avenarius gebauten Kolonne von 800 mm lichter Weise mit 80 Glockenböden. Das Frischprodukt wird auf Boden 21 eingespeist, aus dem Sumpf der Kolonne werden die Anteile $\geq C_7$, als Kopfprodukt die Anteile $< C_7$ abgezogen. Von dem Böden 40 - 56 kann eine C_7-reiche Fraktion (etwa 90 % - 95 % C_7-Gehalt) in die aus 24 Glockenböden von 400 mm l.W. bestehende Seitenkolonne abgenommen werden. Das Kopfprodukt der Seitenkolonne wird auf Boden 56 der Hauptkolonne zurückgegeben, das Sumpfprodukt der Seitenkolonne ist reines C_7 und wird über Wechselvorlagen in den C_7-Vorratstank gedrückt. Die Einsatzmenge

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

in die Hauptkolonne beträgt 220 l/h, die Rücklaufmenge liegt zwischen 2,0 und 2,5 m^3/h. Die Erzeugung an Rein-C_7 beträgt demnach ca. 50 l/h.

Die Durchführung der Destillation wurde so vorgenommen, daß eine konstante Einsatzmenge in die Hauptkolonne eingespeist wurde, der Wiederaufkocher zur Einstellung eines Rücklaufes von 2,0 - 2,5 m^3/h mit einer konstanten Dampfmenge beaufschlagt wurde, das anfallende Bodenprodukt mit einem Schwimmer abreguliert wurde und eine konstante Kopftemperatur von 52° durch GST-Regler und Rücklaufpumpe gehalten wurde. Je nach dem C_7-Gehalt des Aromatenbenzins konnte dann mehr oder weniger Produkt in die Seitenkolonne abgezogen werden. Die Dampfmenge für den Wiederaufkocher der Seitenkolonne wurde ebenfalls konstant auf eine solche Höhe eingestellt, daß eine genügend große Rücklaufmenge vorhanden war. Da das am Boden der Seitenkolonne anfallende Produkt automatisch abgeregelt wurde, konnte die Reinheit des dort anfallenden C_7, die in der Einhaltung einer Bodentemperatur von 98° zu erkennen war, nur dadurch eingestellt werden, daß mehr oder weniger Kopfprodukt dieser Kolonne wieder zur Hauptkolonne zurückgegeben wurde. Auf diese Weise gelingt es leicht, ein vollkommen C_5- und C_8-freies C_7 zu erhalten. Wichtig vor allem ist aber das vollständige Fehlen von C_8-Anteilen, da diese nach der Aromatisierung in der Toluolfraktion erscheinen und da Spuren von C_8 die Dichte des Toluols stark herabsetzen würden. Es zeigte sich jedoch, daß die Gefahr eines Einschleppens von C_8 in die Seitenkolonne bei der großen Anzahl der Böden der

A/5 200 000 VI. 59

Durchschrift

Hauptkolonne nicht vorlag. Sicherheitshalber wurde der Abzug der C_7-reichen Fraktion aus der Hauptkolonne in die Seitenkolonne meist von den oberen Abzugsböden (40 oder 30) vorgenommen.

Die Untersuchung der Reinheit des anfallenden C_7 geschah in einer Feinschnittdestillation. Es erwies sich, daß C_5- oder C_6-Anteile niemals in der C_7-Fraktion vorhanden waren. Zur Feststellung eines C_8-Gehaltes wurde folgende Methode angewendet. Gleiche Teile C_7-Fraktion und Reintoluol wurden gemischt und aus dieser Mischung das C_7 wieder vollständig abdestilliert. Aus der Höhte des zurückbleibenden Toluols konnte dann mit sehr großer Genauigkeit der C_8-Gehalt errechnet werden. In den ersten Tagen nach der Inbetriebnahme wurden z.T. C_8-Gehalte der C_7-Fraktion bis zu 0,4 % festgestellt. Späterhin lag der C_8-Gehalt aber immer unter 0,1 %.

Kopfprodukt und Bodenprodukt der Hauptkolonne wurden ebenfalls in der Feinschnittdestillation untersucht. Der C_7-Gehalt des Bodenproduktes lag zwischen 5 % und 40 %. Das Kopfprodukt hatte einen C_7-Gehalt von höchstens 1 %. (Vgl. dazu die Kurven der Abb.2).

Bei der Durchführung der halbtechnischen Destillation bereitete anfangs die genaue Einstellung der Menge der zur Seitenkolonne abzuziehenden C_7-reichen Fraktion Schwierigkeiten. Es wurde damals zu wenig abgezogen. Die Folge war, daß das überschüssige C_7 den dann noch einzig möglichen Ausweg suchte, nämlich mit dem Bodenprodukt der Hauptkolonne abfloß. Das aber bedeutete eine Verringerung der C_7-Ausbeute. Das Bodenprodukt enthielt damals teilweise 40 % C_7. Die Temperatur des unter-

sten Bodens lag bei 119°. In dem Maße wie größere Mengen Produkt zur Seitenkolonne abgezogen wurden, fiel der C_7-Gehalt des Bodenproduktes der Hauptkolonne, was sich in einem Steigen der Sumpftemperatur bemerkbar machte. (119° bis 132°). Aus Abb.3, in der die Beziehung zwischen Sumpftemperatur und C_7-Gehalt dargestellt ist, ist zu erkennen, daß man mit der Sumpftemperatur der Hauptkolonne sehr einfach die erforderliche Abzugsmenge der C_7-reichen Fraktion in die Seitenkolonne bei wechselndem C_7-Gehalt des Ausgangsbenzins einstellen kann. Abb.4 gibt einen Überblick über die Temperaturen in der Haupt- und Seitenkolonne bei Einstellung des richtigen Gleichgewichts.

Bei einem C_7-Gehalt des Bodenproduktes von 5 % und des Kopfproduktes von 1 % ergibt sich eine Gesamtausbeute von ca. 94 % an 99,9%igem C_7. In einzelnen teilen sich die Fraktionen in Übereinstimmung mit Feinschnittsiedeanalysen des Ausgangs-Akohlebenzins etwa so auf:

ca. 60 % $< C_7$,
ca. 22 % C_7,
ca. 18 % $> C_7$.

Die unausgewiesenen Verluste liegen meist unter 1 % und sind wohl z.T. durch C_4-Verluste zu erklären.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

002536

II. Aromatisierung.

Der wesentliche Teil der Aromatisierung ist der Reaktor (vgl. Abb.5). Er besteht aus einem aus Siebrohr 8 verfertigten Topf von etwa 1400 mm l.W. und etwa 1 m zylindrischer Höhe. Oben und unten ist je ein Mannloch, das mit einem pilzartigen Einsatz, der zur Wärmeisolation mit Schlackenwolle gestopft ist, ausgefüllt ist. Das Gas tritt zunächst durch das innere Rohr dieses Pilzes und wird dann durch 2 Lochreihen am Pilzumfang in der in der Abbildung angedeuteten Weise auf die Kontaktoberfläche verteilt. Der Kontakt lagert auf einer Schicht von Raschigringen, die auf einem Lochblech mit möglichst vielen 10 mm weiten Löchern aufgelegt ist.

In unmittelbarer Nähe des Ofens sind eine Reihe von mit Preßluft gesteuerten Ventilen (2, 3, 2a, 3a, 2k, 2r, 3k) angebracht. Die Schaltung der Rohrverbindungen ergibt sich aus Abb.1. Es besteht die Möglichkeit, von unten und von oben mit heißer Luft bzw. heißem Wasserstoff zu blasen. Außerdem kann von unten und von oben kalte Luft in den Reaktor eingeführt werden.

Die Umschaltung der verschiedenen Gase : Luft, Wasserstoff und Reaktgas geschieht in kaltem Teil der Anlage, und zwar so, daß jedes dieser Gase mit einem besonderen Gebläse angesaugt wird und die Druckstutzen dieser Gebläse über entsprechende mit Preßluft gesteuerte Ventile (1, 4, 5, 5o, 5a) an eine gemeinsame Leitung angeschlossen sind. Durch diese Leitung geht dann jeweils eines dieser Gase über den mit der aus dem Reaktor

A/5 2.000 VI. 59 Durchschrift

eintretenden Luft betriebenem Wärmeaustauscher in den Erhitzer (Rohre aus Sicromal 8, indirekte Aufheizung mit Rauchgas), um dann, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, in den Reaktor zu gelangen. Luft und teilweise auch Rauchgas treten nach dem Passieren des Reaktors durch den Wärmeaustauscher direkt ins Freie. Der Wasserstoff bläst über den Reaktionsgaskühler zum Wasserstoffgasometer zurück (Ventile 6 und 7).

Die Benzinbeaufschlagung geschieht auf folgende Weise: Aus einer Vorlage wird die C_7-Fraktion mit einer Pumpe durch einen Benzinverdampfer in die Zuleitung zum Reaktor kurz oberhalb des oberen Filzes gedrückt. Die Absperrung nach Reaktionsschluß erfolgt durch ein membrangesteuertes Ventil (8) kurz vor dem Benzinverdampfer. Durch ein daneben angeordnetes Ventil (10) kann Rauchgas zum Ausblasen der Benzinschlange nach Schluß der Reaktionsperiode eingeleitet werden.

Der Benzinverdampfer besteht aus einer etwa 20 m langen Schlange aus V_2A-Rohr von 22 mm l.W. mit einem Windungsquerschnitt von etwa 500 mm. Das kalte Benzin tritt unten in die Schlange ein und verläßt dieselbe am oberen Ende verdampft und überhitzt. Die Schlange ist in einem ausgemauerten Ofen eingesetzt, in den in der in Abb.1 angedeuteten Weise seitlich von unten heiße Rauchgase eingeführt werden. Die Benzinbeaufschlagung beträgt ca. 20 l bzw. ca. 40 l pro halbe Stunde, je nachdem ob mit 10 Vol.% oder 20 Vol.% Einsatz gefahren wird. Die Temperatur der in den Ofen eintretenden Rauchgase muß, damit eine Abkühlung der obersten Kontaktschicht vermieden wird, auf etwa 550° bei 10 Vol.% Einsatz und auf etwa 650° bei 20 Vol.% Einsatz gehalten werden.

- 7 -

002538

Die Reaktionsprodukte gelangen nach Verlassen des Reaktors über den Reaktionsgaskühler zum Abscheider. Dort fallen ca. 85 % des Flüssigproduktes an. Das Gas wird über die Aktivkohleanlage, in der es die restlichen Benzinanteile verliert, und über eine Gasuhr zum Wasserstoffgasometer geleitet, aus dem der Gasüberschuß, der nicht zur Reduktion des Kontaktes verbraucht wird, abgeblasen wird. (Ventile 9 und 7). Die in der Aktivkohle anfallenden Benzinanteile enthalten außer etwa 5 % - 10 % C_4-Kohlenwasserstoffen 30 - 40 % unter 90° siedende Benzinanteile, 50 - 60 % C_7-Kohlenwasserstoffe und ca. 10 % Toluol.

Die Rauchgasspülung nach Schluß der Reaktion nimmt nach Verlassen des Reaktors zunächst denselben Weg wie die Reaktionsprodukte, wird aber nach Passieren der Aktivkohle statt in den Wasserstoffgasometer ins Freie geblasen (Ventil 11). Die zweite Rauchgasspülung zwischen Luftregenerierung und Wasserstoffbehandlung wird, wie schon oben erwähnt, genau wie die Verbrennungsluft ins Freie gegeben.

Das Zeit- und Mengenschema bei der Aromatisierung war das folgende:

1.) 30 Minuten Reaktion mit 10 Vol.% bzw. 20 Vol.% Einsatz, bezogen auf die reine Kontaktmenge.
2.) 1 Minute Ausblasen des Benzinvorwärmers mit Rauchgas.
3.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca. 100 m^3 pro Std. = 5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.
4.) 10 - 15 Min. (bei anormalen Versuchen länger) Luftbehandlung, ca. 600 m^3/h = 30 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.

- 8 -

A/II 248
002539

5.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca. 150 m^3/h = 7,5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit

6.) 12 - 15 Min. (bei den ersten Versuchen 5 Minuten) Wasserstoffbehandlung, ca. 200 m^3/h bzw. ca. 400 m^3/h = 10cm/sec. bzw. 20 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.

7.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Rauchgas, ca. 150 m^3/h = 7,5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.

Die letzte Rauchgasblasung wurde später weggelassen, sie hatte nur analytische Bedeutung. Zeitweilig wurde bei der Blasung 2 und 3 statt Rauchgas Wasserstoff zum Ausblasen des Benzinverdampfers und des Reaktors nach Beendigung der Reaktion verwandet, und zwar sowohl N_2H_2-gemisch vom Kompressorenhaus als auch Reaktionsgas mit ca. 80 % H_2-gehalt. Es zeigte sich, daß die Verdrängung der Benzindämpfe mit Wasserstoff in gleich guter Weise wie bei Verwendung von Rauchgas möglich ist. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die Ausblasung besser mit 100 m^3/h, d.i. mit 5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit als mit 200 m^3/h, d.i. 10 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit erfolgt. Im ersten Falle ist schon, wie eine Untersuchung eines Teilgasstromes vor dem Reaktionsgaskühler zeigte, nach 1 Minute Blasung kein Benzindampf mehr festzustellen, im anderen Falle erst nach 2 Minuten dauernder Blasung.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Die erste, gegen Ende Dezember 1939 durchgeführte Füllung des Reaktors bestand aus einer Mischung von 70 Vol.% Brechmaterial und 30 Vol.% Kontakt. Als Brechmaterial wurde Sillimanitrohrbruch von 4 - 6 mm Korngröße, als Kontakt der übliche Cr_2O_3-Al_2O_3-Kontakt (Bezeichnung "G_1") von 1 - 3 mm Korngröße verwendet. Da zur Zeit des Einfüllens nicht genügend Kontakt vorhanden war, betrug die Gesamtfüllung nur 1,1 m^3. Die Füllhöhe war daher statt 1 m nur 71 cm.

Wie sich in Laborversuchen herausstellte, hatte der als Brechmaterial verwendete Sillimanitrohrbruch aus bisher noch nicht geklärten Gründen im Gegensatz zu unseren Brechmaterialien eine Aktivitätsverminderung zur Folge. Der Kontakt "G_1" ergab z.B. ohne Zumischung von Brechen und nach Zumischung von Sillimanitrohrbruch im Verhältnis 70 : 30 die folgenden Werte:

Ohne Brechen	480°	20 Vol.% Einsatz	55-60 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt.
Mit Brechen	480°	20 Vol.% Einsatz	40-45 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt.

Im Reaktor der LT-Anlage war die Aktivität noch weiter vermindert, wenn man annimmt, daß die Temperaturverhältnisse im Laborofen und im Reaktor der LT-Anlage übereinstimmen. Ein Aromatengehalt von 40 Vol.% konnte bei 20 Vol.% Einsatz erst bei einer Mitteltemperatur von 505° erreicht werden. Bei den ersten beiden Versuchen waren die Ausbeuten nur unerheblich schlechter als in den Laborversuchen. Bei ca. 40 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt ergab sich eine Flüssigausbeute von 85 - 86 Gew.% bei 7 - 8 Gew.% Crackung, 3 Gew.% H_2 und 4 Gew.% CH. Aber schon nach 80 Betriebsstunden setzte eine zunehmende Verschlechterung ein, bei etwa gleichem Aromaten-

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

gehalt stiegen die Crackgasverluste zuletzt bis auf 15 Gew.%, die Kohlenstoffwerte bis auf 9 Gew.%, so daß die Flüssigausbeute nur 74 Gew.% betrug. Außerdem war in Gegensatz zu Laborergebnissen eine bedeutend erhöhte Bildung von C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffen zu beobachten, das Flüssigprodukt enthielt statt 5 Vol.% bis zu 16 Vol.% C_5, C_6-Kohlenwasserstoffe.

War schon bei CH-Verlusten von 9 % eine Durchführung der Regenerierung in der zur Verfügung stehenden Zeit von 30 Minuten nicht möglich, so wurde die Regenerierdauer noch mehr verlängert durch das gleichseitig in immer steigendem Maße eintretende Ansteigen der Temperatur in den Meßstellen 3 und 5. Abb.6 zeigt die Lage dieser Meßstellen im Ofen und gibt ein ungefähres Bild von der Temperaturverteilung im Reaktor bei der Reaktion. Die in gleicher Höhe, aber weiter zur Wand hin angeordneten Meßstellen 4 und 6 verhalten sich darnach vollkommen normal. Alle Meßstellen außer 3 und 5 steigen bei der Kohlenstoffverbrennung um ca. 40° an, die Meßstellen 3 und 5 dagegen bei den letzten Versuchen um 200° bis 250°. Um die Temperaturen bei Reaktionsbeginn wenigstens einigermaßen wieder herunterzuholen, wurden Luftblasenzeiten bis zu 2 Stunden benötigt. Wie in Abb. 6 dargestellt, hatte sich ein kegelförmiges Gebiet von hoher Temperatur ausgebildet, das zwar rauminäßig nur einen kleinen Teil der Reaktorfüllung ausmachte, unter Umständen aber doch sehr stark die Vermehrung der Gesamtkohlenstoff- und Crackgasverluste beeinflussen konnte.

Wir vermuteten, daß der Grund für diese abnorme Temperaturverteilung eine schlechte Gasverteilung war. Beim

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ausbau der Reaktorfüllung ergab sich dann auch das folgende Bild. (Vgl. Abb.5). Die wenigen kleinen Löcher, die in die Mitte des unteren Pilzes eingebohrt worden waren, waren mit Raschigringen und Kontaktstaub fast vollständig verlegt. Der schmale Zwischenraum zwischen unterem Pilz und Lochplatte, der in der Abb. schwach eingezeichnet ist, war vollkommen mit Staub zu. So fiel also praktisch die gesamte Fläche zwischen dem Lochkreis des unteren Pilzes für den Gasdurchtritt aus. Die Folge davon war eine zu geringe Beaufschlagung des mittleren Teiles der Reaktorfüllung, besonders in den unteren Partien. Es entstand das in Abb.6 dargestellte Temperaturbild, das identisch ist mit dem Gasverteilungsbild. In dem mittleren Teil waren nämlich infolge zu geringer Benzinbeaufschlagung die Umsetzungsbedingungen zu scharf, es bildete sich dort zu viel Kohlenstoff, wodurch wiederum die hohen Temperaturen entstanden.

Bei der zweiten Reaktorfüllung, die Anfang Februar durchgeführt wurde, wurden diese Erfahrungen verwertet. Der Deckel des unteren Pilzes wurde abgeschnitten, so daß ein großer freier Raum unter der Lochplatte entstand. Die Lochplatte wurde entsprechend geändert (vgl. Abb.5). Auf eine Lage von Raschigringen, die sorgfältig vom Rand im Winkel von 45° auf die Löcher der Lochplatte aufgesetzt waren, folgten zwei Lagen kleinerer Raschigringe. Darauf wurde das Kontakt- und Brechermaterial im Volumenverhältnis 30 : 70 nicht wie bei der ersten Füllung gemischt aufgetragen, sondern in abwechselnden Lagen von Kontakt und Brechern von der Höhe von je 6 mm und

je 14 mm. Es hatte sich beim Ausbau der ersten Füllung herausgestellt, daß der Staubgehalt in verschiedener Höhe des Reaktors praktisch derselbe war. Er betrug etwa 15 % vom Kontaktvolumen. Der Staub war, wie durch Vergleichsversuche festgestellt wurde, schon beim Mischen und Einfüllen der Kontakt-Brockenmischung entstanden. Durch die etwas mühsamere Art der neuen Einfüllung sollte nach Möglichkeit diese Staubbildung vermieden werden.

Für die zweite Reaktorfüllung wurde dasselbe Brockenmaterial wie für die erste Füllung verwendet. Auch der alte Kontakt wurde wieder eingefüllt. Durch Zugabe von neuem Kontakt wurde die Schichthöhe auf 1 m gebracht.

Der erste Versuch mit der neuen Füllung bestätigte die Annahme über den Grund der schlechten Temperaturverteilung bei den früheren Versuchen. Es ergab sich jetzt ein vollkommen normales Temperaturbild:

Meßstelle 1 und 2 : 490°
" 3 und 4 : 510°
" 5 und 6 : 530°

Auch die Temperaturerhöhungen bei der Luftbehandlung waren identisch.

Die hohen Crackgas- und Kohlenstoffverluste traten ebenfalls nicht mehr auf: statt 9 % Gew.% CH etwa nur 6 Gew.%; statt 15 Gew.% Crackgas jetzt 11 - 12 Gew.%. Im Vergleich zu den Laborresultaten und zu den Resultaten in der kleinen halbtechnischen Anlage (vgl. Bericht vom 15.Sept.39) sind diese Werte jedoch noch als schlecht zu bezeichnen. Damals wurden bei gleichem Aromatengehalt von ca.40 Vol.% 6 - 7 Gew.% Crackgas und 4 Gew.% CH erhalten.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Die schlechte Temperatur- bzw. Gasverteilung bei der ersten Reaktorfüllung war also nur z.T. der Grund für die geringen Ausbeuten gewesen. Die Hauptursache konnte die infolge der geringeren Kontaktaktivität erforderliche höhere Temperatur sein, statt 480° waren Mitteltemperaturen von 510° notwendig. Wir befürchteten außerdem, mit den unteren Teilen der Reaktorfüllung dann an gewisse Grenztemperaturen zu kommen, bei denen abnorme Reaktionen eintreten könnten. In früheren Laborversuchen war z.B. festgestellt worden, daß bei Temperaturen von über 540° vermehrte Kohlenstoff- und Crackgasverluste eintraten (vgl. Bericht vom 15.Sept.39, Seite 17). Wir versuchten daher, eine Besserung dadurch herbeizuführen, daß wir die Benzinbeaufschlagung von 20 Vol.% auf 10 Vol.% reduzierten, um so bei tieferen Temperaturen arbeiten zu können. Es zeigte sich jedoch, daß bei 10 Vol.% Einsatz und 485° Mitteltemperatur keine Besserung eintrat. Im Gegenteil, die Kontaktaktivität hatte sich anscheinend inzwischen noch weiter verschlechtert. Es ergaben sich die folgenden Werte:

Versuch L_{17} 10 Vol.% Einsatz Temperaturmeßstelle 1 u.2: 475°
" 3 u.4: 485°
" 5 u.6: 495°

Das Flüssigprodukt enthält 21 Vol.% Toluol und 10 Vol.% unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe.

Flüssigausbeute	83 Gew.%
Crackgas	10 "
	2 Gew.%
H_2	3 "
CH	

A/5 200 000 VI. 39

Durchschrift

Auffallend bei den letzten Versuchen war der verhältnismäßig starke Wasseranfall bei dem Flüssigprodukt. Nach vollständigem Ausschalten der Möglichkeit, daß Wasser von der Reduktion mit ins Flüssigprodukt der Reaktion gelangen konnte (durch Änderung der Leitungsführung) zeigte sich, daß ein Teil des früher beobachteten Wasseranfalles direkt aus der Reaktionsperiode stammte. Es war aber von früheren Laborversuchen her bekannt, daß Wasser bei der Reaktion die Umsetzung stark beeinträchtigt.

Zur gleichen Zeit wurden im Labor Versuche durchgeführt, durch die festgestellt werden sollte, ob statt der Rauchgaszwischenblasungen kurzzeitige Wasserdampfblasungen möglich seien. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich wieder die starke Aktivitätsbeeinflussung durch Wasser. Wurde nach der Wasserstoffbehandlung kurz vor der Reaktion 1 Minute lang Wasserdampf geblasen, so fiel der Aromatengehalt des Flüssigproduktes z.B. sofort in der ersten nachfolgenden Reaktion von 36 % auf 18 %! Nach Weglassen der Wasserdampfblasung stieg der Aromatengehalt wieder bis auf den alten Wert. Wurden die Wasserschädigungen längere Zeit wiederholt, so traten auch Dauerschädigungen ein. (Darüber wird demnächst ausführlicher berichtet). Wollte man bei Wasserschädigung trotzdem einen höheren Aromatengehalt halten, was durch Steigerung der Temperatur zum Teil gelang, so wurden z.B. folgende Werte erhalten:

35 Vol.%	Aromaten	81 Gew.% Flüssigausbeute
11 "		Crackgas
3 "		H_2
5 "		CH

also ganz ähnliche Werte wie bei Versuch L_{17}.

Es lag daher nahe, als Ursache des schlechteren Arbeitens des Kontaktes in der LT-Anlage auch eine Schädigung durch Wasser anzunehmen. Es wurde nämlich sowohl Rauchgas als auch Wasserstoff im Gasometer über Wasser aufgefangen. Wegen der strengen Kälte war nun teilweise eine etwas zu starke Beheizung der Gasometer mit Dampf vorgenommen worden, so daß das austretende Gas wohl z.T. bei 30° - 40° wasserdampfgesättigt war. Ferner stellte es sich heraus, daß das Wasserstoffgebläse mit der Zeit stark undicht geworden war und ca. 10 % Luft mit ansaugte. So entstand bei der Reduktion eine zusätzliche Wasserbildung, die vor allem auch die obersten Kontaktschichten, die bei fortschreitender Reduktion noch empfänglicher Reduktionsfeuchtigkeit an sich trocken geblasen werden sollten, immer wieder benässte.

Um diese ganzen Möglichkeiten auszuschalten, wurde erstens statt des zumindest bei 20° wasserdampfgesättigten Kreislaufwasserstoffes zur Reduktion trockenes N_2H_2-gemisch aus der Leitung vom Kompressorenhaus verwendet, das aus der Druckleitung in den Reaktor entspannt wurde, und zweitens statt des von der Herstellung ebenfalls feuchten Rauchgases trockener Stickstoff aus der Leitung benutzt, der im Gasometer über Öl aufgefangen wurde. Trotz dieser Maßnahmen trat zunächst noch keine wesentliche Besserung ein. Erst als statt der 5 Minuten dauernden Wasserstoffbehandlung (mit 200 m^3/h) 12 - 15 Minuten lang geblasen wurde, konnten gute Resultate erhalten werden. Die kurze Zeit von 5 Minuten genügte nicht, den gesamten Kontakt zu reduzieren. In diesem Falle wurde bei

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

der Reaktion die Reduktion fortgesetzt, was sich durch Wasserbildung bei der Reaktion bemerkbar machte. In anderem Falle trat keine Wasserbildung während der Reaktion mehr auf, obwohl, wie Abb.7 zeigt, auch mit 15 Minuten die Reduktion noch nicht vollständig beendet ist.

Wie stark die Reduktion vom Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Wasserstoffs abhängig ist, zeigt ebenfalls Abb.7. Es hat aus der Form der dort dargestellten Kurven zunächst den Anschein, als ob die Reduktion beim Blasen mit feuchtem Wasserstoff schneller beendet sei. Betrachtet man aber die gesamtgebildete Wassermenge, die ein Maßstab für die Stärke der durchgeführten Reduktion des Kontaktes ist, so erkennt man, daß beim Blasen mit trockenem Wasserstoff eine ganz erhebliche Menge mehr an Wasser gebildet wird (in den ersten 25 Minuten z.B. 2,6 kg bei trockenem Wasserstoff gegen 1,3 kg bei 20° feuchtem Wasserstoff). Wie später noch angeführte Versuche zeigten, führte eine Reduktion selbst von 15 Minuten mit bei 10° feuchtem Wasserstoff daher auch nicht zum Ziel. Auch bei Verwendung von nur bei 0° mit Wasserdampf gesättigtem Wasserstoff werden, wie in Laborversuchen, über die demnächst berichtet wird, festgestellt wurde, keine befriedigenden Resultate bei der Reaktion erzielt.

Bei Anwendung von trockenem Wasserstoff aus der Leitung für die Dauer von 12 - 15 Minuten und trockenem Stickstoff aus der Leitung statt Kreislaufgas konnten dagegen recht gute Ergebnisse erhalten werden, und zwar sowohl bei 10 Vol.% Einsatz und 480° als auch bei 20 Vol.% Einsatz und 510° Mitteltemperatur. In Tabelle 1 sind diese Versuche zusammengestellt.

Bei Kohlenstoffwerten von 3 % - 4 % können die normalen Luftblasenzeiten von 10 - 15 Minuten eingehalten werden, so daß bei 12 - 15 Minuten Wasserstoffbehandlung und kurzen Stickstoffzwischenblasungen die Gesamtregenerierzeit von 30 Minuten nicht mehr überschritten wird.

Die Mittelwerte aus den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen sind folgende:

Das Flüssigprodukt enthält 16 Vol.% Toluol und 5 Vol.% unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe.

Flüssigausbeute	88 Gew.%
Crackgas	6 "
H_2	3 Gew.%
CH	3 "

Das sind dieselben Ergebnisse wie im Laborversuch und in der kleinen halbtechnischen Versuchsanlage, obwohl die Temperaturen im LR-Reaktor um ca. 30° höher liegen.Als Ähnlich und obwohl der größte Teil des Kontaktes schon nahezu 4 Monate in Betrieb ist und dabei dauernden Schädigungen durch Wassereinspritzung ausgesetzt war.

Wie schon oben erwähnt, genügt eine Reduktion mit 10° feuchten Wasserstoff nicht. Bei den beiden Versuchen L_{25} und L_{26} wurde bei 5° - 10° mit Wasserdampf gesättigter Wasserstoff, und zwar bei L_{25} Kreislaufwasserstoff aus der Reaktion und bei L_{26} Kreislaufsynthesegas verwendet. (Der Gasometer wurde mit Öl gefüllt). Außerdem wurde durch geeignete Maßnahmen ein Ansaugen von Luft in Wasserstoffgebläse vermieden. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sinkt bei gleichen sonstigen Bedingungen der Aromatengehalt von durchschnittlich 16 % auf 21 %, die Crackgas- und Kohlenstoffbildung bleibt dieselbe,

002549

die Bildung von Leichtbenzin steigt von 5 % auf 7 % bei 9 %.
Im Vergleich zu Versuch L_{27} (vgl. Seite 13) sind die Werte entsprechend dem gegenüber demnach geringeren Feuchtigkeitsgehalt des Wasserstoffs und durch Ausschaltung der Schlauchundichtigkeit natürlich besser.

Zur Prüfung der Frage, ob auch das Kreisgas vollständig trocken sein muß, wurde beim Versuch L_{31} statt Stickstoff bei etwa 10° mit Wasserdampf gesättigtes Kreisgas verwendet. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist keine Beeinflussung zu erkennen. In Übereinstimmung damit wurde in Laborversuchen gezeigt, daß auch bei 20° mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff keine Schädigungen hervorruft. Die früher zeitweise durchgeführte Kreisgasblasung nach der Wasserstoffbehandlung muß allerdings jetzt fortfallen. Läßt man nämlich nach der Reaktion noch 1 Minute lang mit feuchtem Kreisgas, so fällt sofort der Aromatengehalt des Flüssigproduktes von 35 - 40 Vol.% auf 15 - 20 Vol.% ab.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß sowohl Luft als Kreisgas in bei normaler Temperatur wasserdampfgesättigtem Zustand verwendet werden können, daß aber der Reaktionswasserstoff, mit dem vor der Reaktion genügend lange Zeit (z.B. 12 - 15 Minuten) geblasen werden muß, vollständig trocken sein muß. In Laborversuchen wird z.Zt. noch die untere Grenze festgestellt, bis zu der man die Menge und die Zeit des Blasens evtl. verringern kann. Aus Gründen der Wärmeregulierung wird es jedoch zweckmäßig sein, dieselbe Strömungsgeschwindigkeit wie bei der Lufthlasung auch für die Wasserstoffbehandlung einzuhalten. In der Zeit aber wird man voraussichtlich nicht wesent-

002550

lich unter 10 Minuten heruntergehen dürfen.

Die Trocknung des zur Reduktion benötigten Wasserstoffs kann mit Silicagel durchgeführt werden. In der L2-Versuchsanlage ist eine Trocknungsanlage im Bau, die mit Glycol betrieben werden soll.

Zur Zeit wird außerdem ein neuer Reaktor eingebaut, der im wesentlichen wie der alte Reaktor konstruiert ist, es aber gestattet, Kontaktfüllhöhen bis zu 2 m durchzuprüfen. Dabei soll vor allem die Temperaturverteilung bei Schütthöhen von über 1 m studiert werden. Die Thermorohre sind so angeordnet, daß sie auch bei gefülltem Ofen ausgewechselt werden können. Das ist wichtig, denn beim alten Reaktor waren in letzter Zeit Schwierigkeiten bei der Temperaturmessung aufgetreten. Die mittleren und besonders die unteren Meßstellen gaben bei der Regenerierung zu starke Ausschläge, die nicht den geringen Kohlenstoffwerten der letzten Versuche entsprachen. Da beobachtet wurde, daß bei Unterbrechung der Luftbehandlung diese Temperaturen schneller abfielen als bei Fortsetzung der Luftblasung, konnte angenommen werden, daß sie nicht die wahren Temperaturen der entsprechenden Kontaktschicht anzeigten. Es konnte festgestellt werden, daß die Thermorohre aus Sicromal 8 undicht geworden waren und sehr stark verkokt waren (CO_2-Gehalt des bei der Luftbehandlung durch die Thermorohre austretenden Gases 12 %!). Es muß angenommen werden, daß durch Korrosion zunächst eine kleine Undichtigkeit entstand und dann durch Kohlenstoffablagerung und örtliche Temperatursteigerung der Angriff zunehmend verstärkt wurde.

- 20 -

In den letzten Tagen vor Abbruch der Versuchsreihe wurden teilweise Temperaturen von 1000° gemessen. Beim Ausbau der Reaktorfüllung zeigte sich daher auch, daß das mittlere Thermorohr zum kleinen Teil, das untere Thermorohr fast vollständig weggeschmort war.

Auch die Wandfläche des Reaktors und die Flächen an den beiden Deckeleinsätzen waren etwas korrodiert, aber doch nur in sehr geringem Maße. Stärker angegriffen war das Lochblech, das aber nicht wie der Reaktor und die Rohrleitungen aus Sicromal 8, sondern aus dem nicht so temperaturbeständigen Material Deutro CS 65 bestand. An dem Rohr zwischen Überhitzer und Reaktor konnten bis auf eine ganz geringe Restschicht kaum Veränderungen festgestellt werden. Nach Ansicht des Herrn Dr. Schiffler von den Phönixröhrenwerken, der sich zusammen mit Herrn Hattermann die verschiedenen Teile nach dem Ausbau am 24.4. ansahen, bestehen bei Verwendung von Sicromal 8 keine Bedenken bezüglich der Haltbarkeit des Materials. Die Beobachtung des Angriffes von Deutro CS 65 und Sicromal 8 durch die wechselnde Beanspruchung in oxydierender und reduzierender Atmosphäre zeigt andererseits aber in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen (vgl.Bericht vom 15.Sept.39) wieder, daß man bei der Konstruktion des Reaktors möglichst geringe Metalloberflächen schaffen sollte.

Zum Schluß soll noch kurz die Frage der Toluolausbeute behandelt werden. Unter Zugrundelegung der Mittelwerte aus Tabelle 1 ergeben sich durch Rechnung für den Fall der vollständigen Aufarbeitung des eingesetzten Heptans die folgenden Zahlen:

Aus 1000 kg Frischheptan entstehen bei 1890 kg Gesamtheptaneinsatz

698 kg Toluol
27 kg Wasserstoff
75 kg unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe
57 kg CH
113 kg C_3 - C_4 - Kohlenwasserstoffe

Die Toluolausbeute beträgt also ca. 70 Gew.%.

Der Gesamtheptaneinsatz ist hier relativ hoch, da nur mit einem Aromatengehalt von 36 Vol.% statt 40 - 45 Vol.% gearbeitet wurde. Es ist möglich, daß die Ausbeute bei Verwendung eines neuen Kontaktes statt des 4 Monate alten und wassergeschädigten jetzigen Kontaktes und bei Verwendung von anderem Brockenmaterial noch etwas gesteigert werden kann.

Bei obiger Rechnung sind die unausgewiesenen Verluste, die durch Ofenundichtigkeiten und dergleichen entstehen können, nicht berücksichtigt worden. Diese Verluste betrugen teilweise bis zu 10 %, konnten dann aber immer durch Undichtigkeiten oder dergleichen erklärt werden. Bei dichtem Reaktor und genauer Messung der Einsatz- und Endprodukte ergeben sich unausgewiesene Verluste von 1 - 4 %.

III. Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reintoluol.

Die Untersuchung des bei der Aromatisierung anfallenden Flüssigproduktes erfolgt durch Feindestillation. In Abb.8 ist eine derartige Siedeanalyse dargestellt. Das bei der Destillation aufgefangene Tiefproduktkondensat wird durch Gasfeindestillation untersucht. Es enthält etwa 10 % C_3-, 40 % C_4 und 50 % C_5-Kohlenwasserstoffe. Die bis 90° siedenden Benzinkohlenwasserstoffe wurden gesondert durch Destillation zerlegt

Aus 1000 kg Frischheptan entstehen bei 1890 kg Gesamtheptaneinsatz

698 kg Toluol
57 kg Wasserstoff
75 kg unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe
57 kg CH
113 kg C_3 - C_4 - Kohlenwasserstoffe

Die Toluolausbeute beträgt also ca. 70 Gew.%.

Der Gesamtheptaneinsatz ist hier relativ hoch, da nur mit einem Aromatengehalt von 36 Vol.% statt 40 - 45 Vol.% gearbeitet wurde. Es ist möglich, daß die Ausbeute bei Verwendung eines neuen Kontaktes statt des 4 Monate alten und wassergeschädigten jetzigen Kontaktes und bei Verwendung von anderem Brockenmaterial noch etwas gesteigert werden kann.

Bei obiger Rechnung sind die unausgewiesenen Verluste, die durch Ofenundichtigkeiten und dergleichen entstehen können, nicht berücksichtigt worden. Diese Verluste betragen teilweise bis zu 10 %, konnten dann aber immer durch Undichtigkeiten oder dergleichen erklärt werden. Bei dichtem Reaktor und genauer Messung der Einsatz- und Endprodukte ergeben sich unausgewiesene Verluste von 1 - 4 %.

III. Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reintoluol.

Die Untersuchung des bei der Aromatisierung anfallenden Flüssigproduktes erfolgt durch Feindestillation. In Abb.8 ist eine derartige Siedeanalyse dargestellt. Das bei der Destillation aufgefangene Tiefproduktkondensat wird durch Gasfeindestillation untersucht. Es enthält etwa 10 % C_3-, 40 % C_4 und 50 % C_5-Kohlenwasserstoffe. Die bis 90° siedenden Benzinkohlenwasserstoffe werden gesondert durch Destillation zerlegt