002553

(vgl. Abb.8a). Sie enthalten beispielsweise 25 % C_5-Fraktion mit 60 % Olefingehalt, 14 % C_6-Fraktion mit 50 % Olefingehalt (aus der Jodzahl ermittelt) und ca. 15 % Benzolgehalt (aus der Dichte errechnet), 23 % einer bei 80° siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt und 60 % Benzolgehalt (?) (errechnet aus der Dichte) und schließlich 38 % einer bei 90 - 91° siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt, die auf Grund ihrer Dichte und Siedelage wohl hauptsächlich aus Methylhexan bestehen wird. Nimmt man zur ersten Orientierung an, daß die 40 % Paraffinanteile der Benzolfraktion zu gleichen Teilen aus C_6- und C_7-Kohlenwasserstoffen bestehen, so errechnen sich folgende Werte für die Zusammensetzung der bis 90° siedenden Vorfraktion:

25 Vol.% C_5-Paraffinkohlenwasserstoffe
17 " C_6-Paraffinkohlenwasserstoffe
16 " Benzol
42 " i-C_7-Paraffinkohlenwasserstoffe

Das würde bedeuten, daß fast die Hälfte der Vorfraktion aus wahrscheinlich noch zur Toluolbildung verwertbaren C_7-Kohlenwasserstoffen besteht und daß somit die erreichbare Toluolausbeute gegenüber den früher angeführten Zahlen noch etwas größer wäre. Es soll daher demnächst untersucht werden, ob diese i-C_7-Kohlenwasserstoffe zur Toluolbildung geeignet sind und dann soll der Schnitt der Vorfraktion evtl. entsprechend verlegt werden.

Zur Vereinfachung der Untersuchung des aromatisierten Flüssigproduktes wurde später die Feindestillation nur bis 90° durchgeführt. Das Tiefkondensat wurde in C_3-, C_4- und C_5-Kohlenwasserstoffe durch Gasdestillation zerlegt. Die über 90°

A/5 200 600 VI. 39 Durchschrift

siedenden Anteile, die Hepten, Heptan und Toluol enthalten, können dann durch Dichte- und Jodzahlbestimmung nach der im 1. Aromatisierungsbericht vom 24. Februar 1938 auf Seite 5 dargelegten Methode analysiert werden. Als Ergebnis einer solchen Untersuchung erhält man z.B. folgende Zahlen:

C_3-, C_4-Kohlenwasserstoffe	0,4 Vol.%
Unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe	5,0 "
C_7H_{14}	8,6 "
C_7H_{16}	52,4 "
Toluol	33,6 "

Die so ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den durch Destillation erhaltenen Zahlen.

Die Aufarbeitung der Flüssigprodukte in der LT-Anlage erfolgt in einer Blasendestillation (vgl.Abb.1). Diese Destillation besteht aus einer Blase, die mit 2,0 - 2,5 m^3 gefüllt werden kann, und einer damit verbundenen Glockenbödenkolonne mit 60 Böden von 600 mm lichter Weite. Da die Kolonne bei der Destillation etwa 1 m^3 Benzin aufnimmt, ist die Blase mit einer Füllung von höchstens 2,5 m^3 zu klein. Bei der Destillation fallen daher im Verhältnis zum Einsatz zu große Zwischenfraktionen an. In Abb.9 ist eine bei einer solchen Blasendestillation aufgenommene Siedekurve dargestellt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das zuletzt anfallende Destillat eine Dichte von 0,865 erreicht hat. Der bis 90° siedende Vorlauf geht zusammen mit dem Kopfprodukt der Hauptdestillation zur Benzinverladung zurück. Die C_7-Fraktion wird dem Einsatzprodukt für die Aromatisierung beigegeben. Die Zwischenfraktion, die zwischen 99° und 110° siedet, kommt in einen

A/5 209 000 VI. 39 Durchschrift

002555

besonderen Tank und wird bei der nächsten Blasendestillation noch einmal eingesetzt. Der Rückstand enthält die Toluolfraktion. Er muß, da der von dem Fertigtoluol verlangte Schwefelsäuretest unter 0,3 liegen muß, noch raffiniert werden.

Diese Raffination wird in üblicher Weise mit Schwefelsäure und Alkalinachwäsche ausgeführt. Bei der ersten im Betrieb durchgeführten Raffination entstanden durch die Bildung von verhältnismäßig großen Mengen fast unzerstörbarer Emulsion Schwierigkeiten. Es muß angenommen werden, daß damals die verschiedenen Verunreinigungen der neu angefahrenen Anlage die Ursache waren. Auch bei späteren Raffinationen wurde z.B. beobachtet, daß bei trüben, Schmutz- und Eisenoxydteilchen enthaltenden Produkten die Emulsionsbildung sofort stark vermehrt war. Bei sauberem Einsatzprodukt konnte die Emulsionsbildung zwar auch nicht restlos verhindert werden, war aber doch nur unwesentlich.

Die Behandlung erfolgte im einzelnen in folgender Weise: 500 l Rückstandstoluol aus der Blasendestillation wurden nach Filtration über einem Tuchfilter in einen Rührtopf eingefüllt. Nach Zugabe von 10 l kons. technischer Schwefelsäure wurde 10 Minuten langsam gerührt. Nach weiteren 30 Minuten konnte die schwarze, z.T. teerige Säure ohne Emulsionsschicht abgelassen werden. Mit 10 l Wasser wurde darauf nachgespült und das Wasser nach einigen Umdrehungen des Rührers wieder abgelassen. Dabei trat etwa ½ l Emulsion auf. Diese Nachspülung mit Wasser war zweckmäßig, um die noch im Topf, z.B. an den Rührern, zurückgebliebenen Säurereste herauszuspülen. Dann wurden 30 l 5%ige Sodalösung zugegeben, 10 Minuten

geführt und nach 30 bis 60 Minuten Stehenlassen die wässrige Schicht und etwa 2 l Emulsion abgelassen. Zwei weitere Waschungen erfolgten mit je 50 l 0,5 %iger Sodalösung in der gleichen Weise. Jedesmal wurden etwa 2 l Emulsion beobachtet. Wichtig für eine saubere Abtrennung war ein sehr langsames Abziehen der wässrigen Phase. Die Emulsionsschichten enthalten nur wenig Toluol. Die Gesamttoluolausbeute bei der Raffination kann mit etwa 98 % angegeben werden. Davon wird auf Grund von Laboruntersuchungen über die Hälfte bei der Schwefelsäurebehandlung verloren. Ein Unterschied bei der Raffination von Rückstandsrohtoluol aus der Blase und Destillatrohtoluol konnte praktisch nicht festgestellt werden.

Das raffinierte Produkt muß zur Abtrennung des Rückstandes noch einmal destilliert werden. Diese Destillation soll ebenfalls in der oben beschriebenen Blasendestillation durchgeführt werden. Da noch nicht genügend große Mengen zur Verfügung standen, erfolgte die Destillation bisher in einer kleineren Blase mit Raschigringkolonne. Demnächst kann auch eine größere Charge in der Blasendestillation der LT-Anlage ausgeführt werden.

Nach Laboruntersuchungen enthielt das aus den damaligen Versuchen erhaltene raffinierte, aber noch nicht destillierte Toluol etwa 5 Gew.% Rückstandsfraktion. Von dieser Rückstandsfraktion siedeten über die Hälfte über 160°. Es ist möglich, daß das aus den letzten guten Versuchen gewonnene Toluol kleinere Mengen Rückstandsfraktion hat als das aus den durch Wasserdampfeinwirkung gestörten Versuchen. Die Untersuchungen müssen noch durchgeführt werden.

Das bisher hergestellte Reintoluol hatte folgende Daten:

	Vorschrift d. Benzolverband.
Korrigierter Siedepunkt: 110,8 (theoret.110,68)	
90% gehen nach Krämer-Spilker über innerhalb von: 0,2°	0,6°
95% gehen nach Krämer-Spilker über innerhalb von: 0,3°	0,8°
Säuretest: praktisch 0	<0,3
Jodzahl: 0	<0,4
Dichte bei 20° : 0,8664	0,8654±0,001

Die Vorschriften des Benzolverbandes sind also weit unterschritten. Nur im Falle der Dichte liegt unser Produkt direkt an der Grenze des oberen Toleranzwertes. Dazu ist aber zu bemerken, daß der gesichertste Literaturwert nach Zusammenstellungen der U.O.P.C. für 20° 0,86697 ist. Das heißt also, daß das in der LT-Anlage hergestellte Toluol fast die theoretische Dichte hatte und so rein ist, daß es den Rahmen der auf eine gewisse Verunreinigung abgestellten B.V.-Vorschriften (Angabe von Dr.Weller) sprengt.

1 Tabelle.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

J/1260

002558

258

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	Mittel-temperat.	Vol.% Einsatz	Das Flüssigprod.enthält: Vol.% 90° siedend	Vol.% Tolnol	Gew.% Flüssig-ausbeute	Gew.% Gas-ausbeute	Gew.% H_2	Gew.% CH
L_{21}	470°	10 %	5 %	31 %	90	4	3	3
L_{23}	480°	10 %	6 %	37 %	89	5	3	3
L_{27}	480°	10 %	5 %	34 %	90	4	3	3
L_{30}	485°	10 %	6 %	41 %	85	7	4	4
L_{29}	510°	20 %	5 %	38 %	88	7	5	2
L_{31}	510°	20 %	6 %	37 %	86	7	5	4

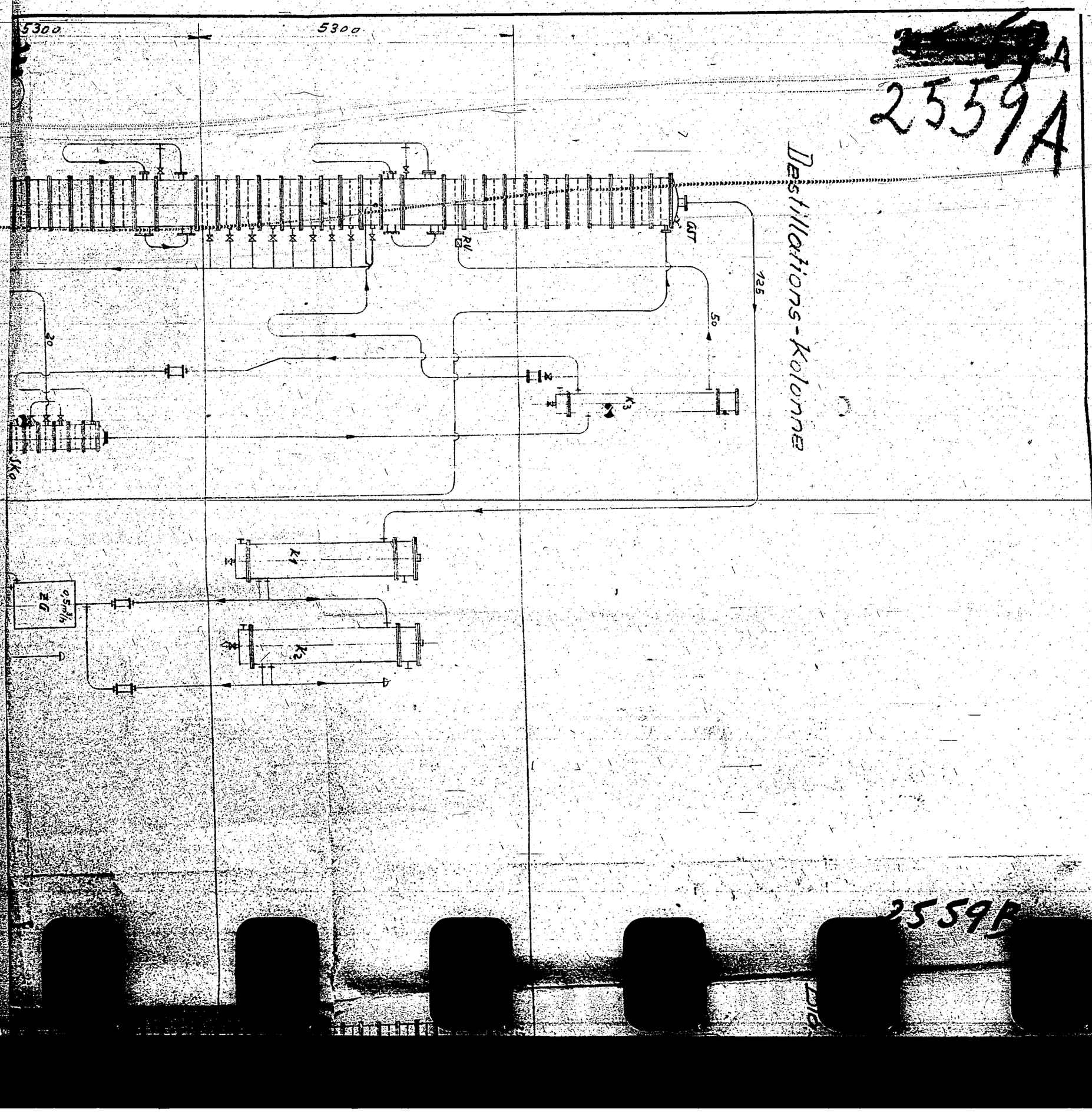
Tabelle 2

Versuchs-Nr.	Mittel-temperat.	Vol.% Einsatz	Das Flüssigprod.enthält: Vol.% 90° siedend	Vol.% Tolnol	Gew.% Flüssig-ausbeute	Gew.% Gas-ausbeute	Gew.% H_2	Gew.% CH
L_{25}	480°	10 %	9 %	22 %	88	6	2	4
L_{26}	480°	10 %	7 %	21 %	88	7	2	3

LARGE
DOCUMENT

8 SECTIONS

2559 A

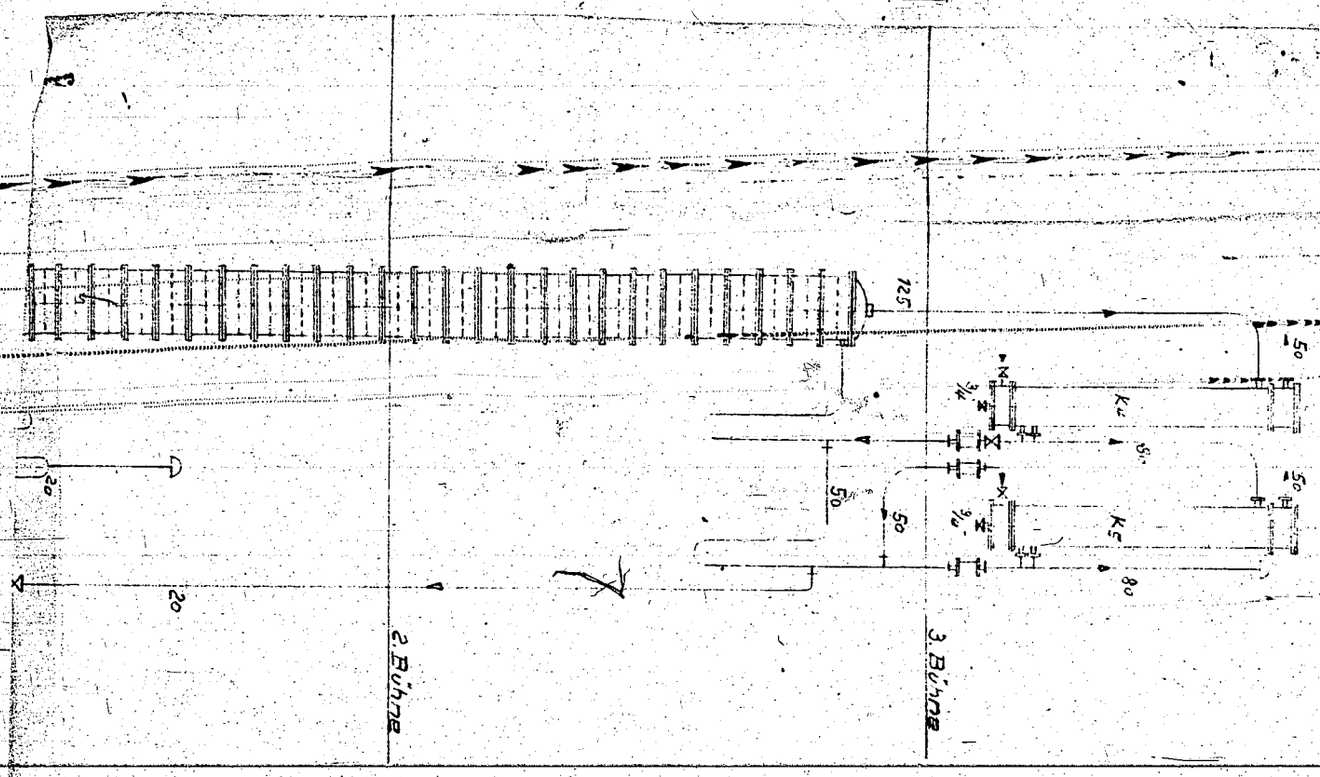


2559 B

37

2559B

Blohsen-Derivation

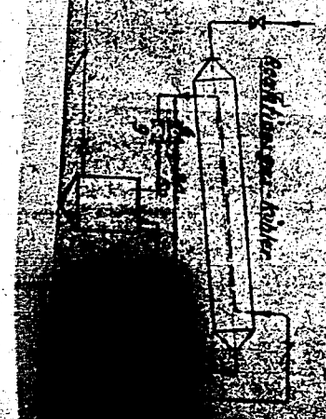


2559c

YA FILM

G

2559C

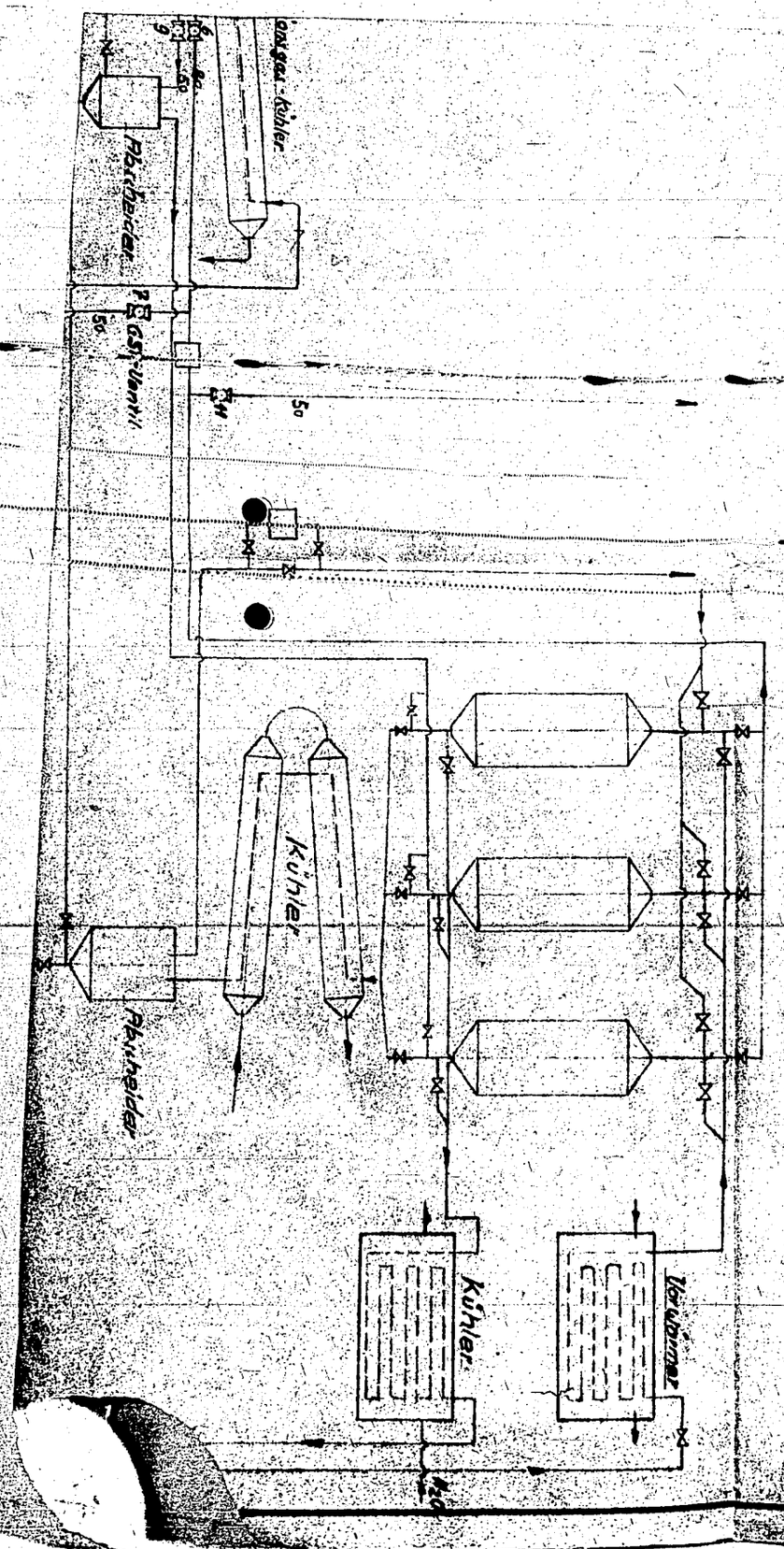


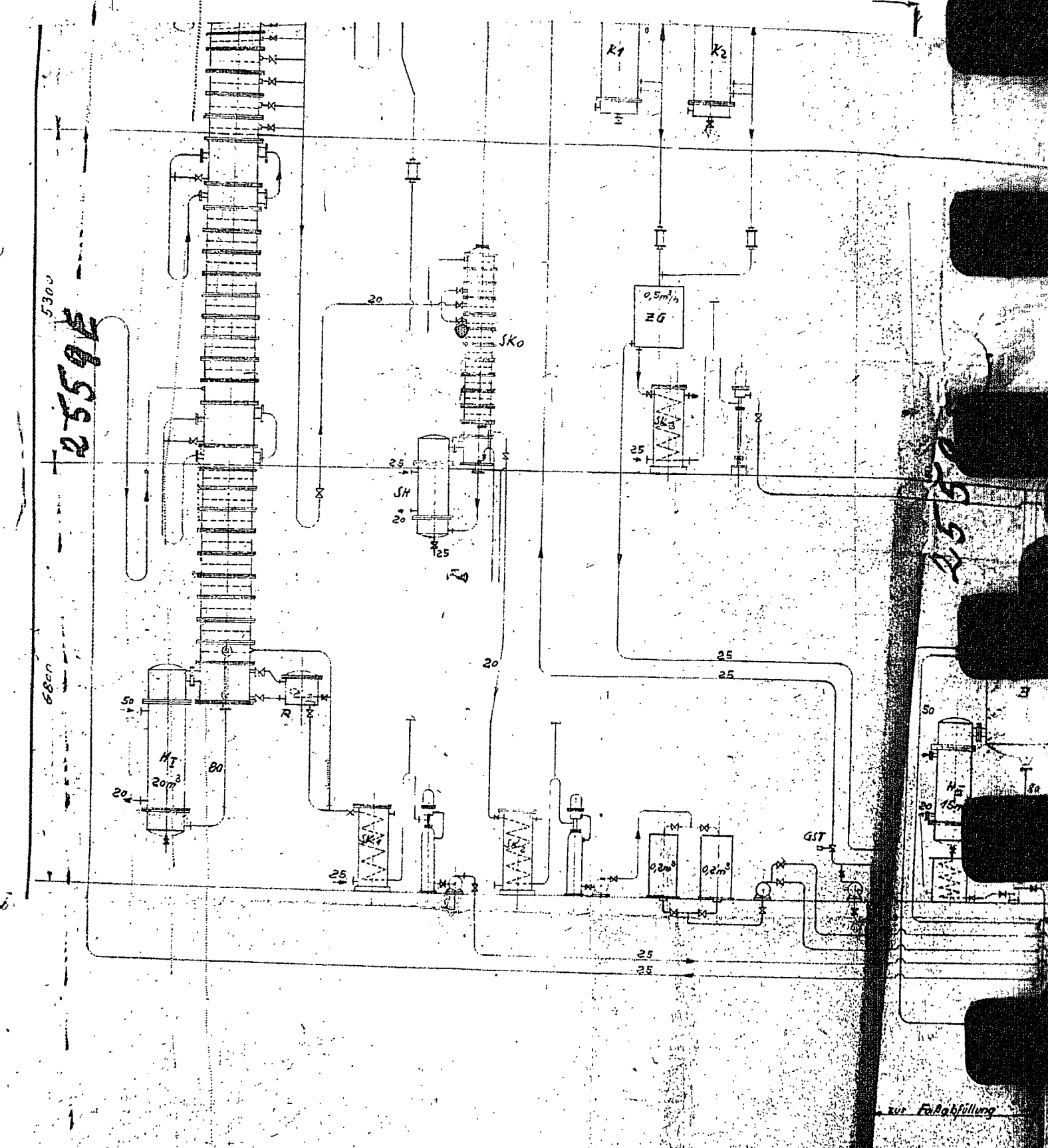
2559D

SAFETY

2559 D

Aktivkohle




K1
K2
0,5m³/h
ZG
SKo
SH
HT
20m³
80
50
20
25
GST
0,2m³
0,2m³
B
zur Faßabfüllung

2. Bühne

1. Bühne

Behälter

25 594

25 594

B

H III 15m²

0,3m³

0,4m³

16 Mess-Tank Einsatz

15 1m³ <Cyclo>C7

11 1m³ 65 Fertig

10 1m³ 65 roh

1m³ -65

B 1m³ 99

5 3m³ Sm

4 5m³ C7

3 5m³ > C7

12 2m³

25m³ Einsatz

1"
1"
1
3/4
1

125
50
80
20
30
25

zur Faßabfüllung

zur Verladung

zur Aromatisierung

zur Nachbehandlung

1. Bühne

zu Tank 13

Reaktionsgas-Kühler

Gebläse

B-Gas

u.d. Aromatisierung

u.d. Nachbehandlung

14 3m³

13 3m³

7 3m³

6 3m³

2. 25m³

1 25m³ Einlicht

9 1m³

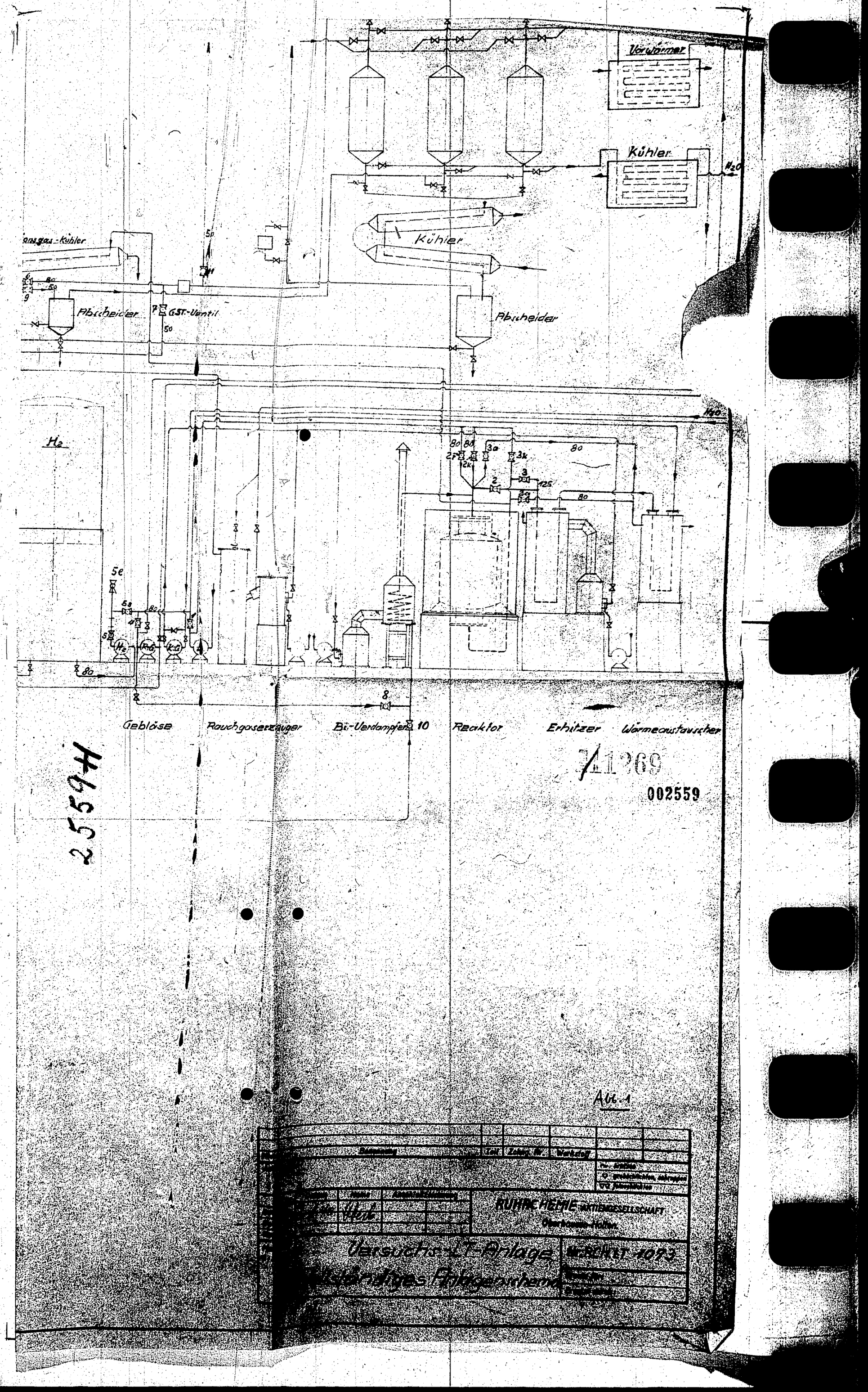
12 2m³

zum Tankwagen 80

zum Tankwagen 50

Behälter.

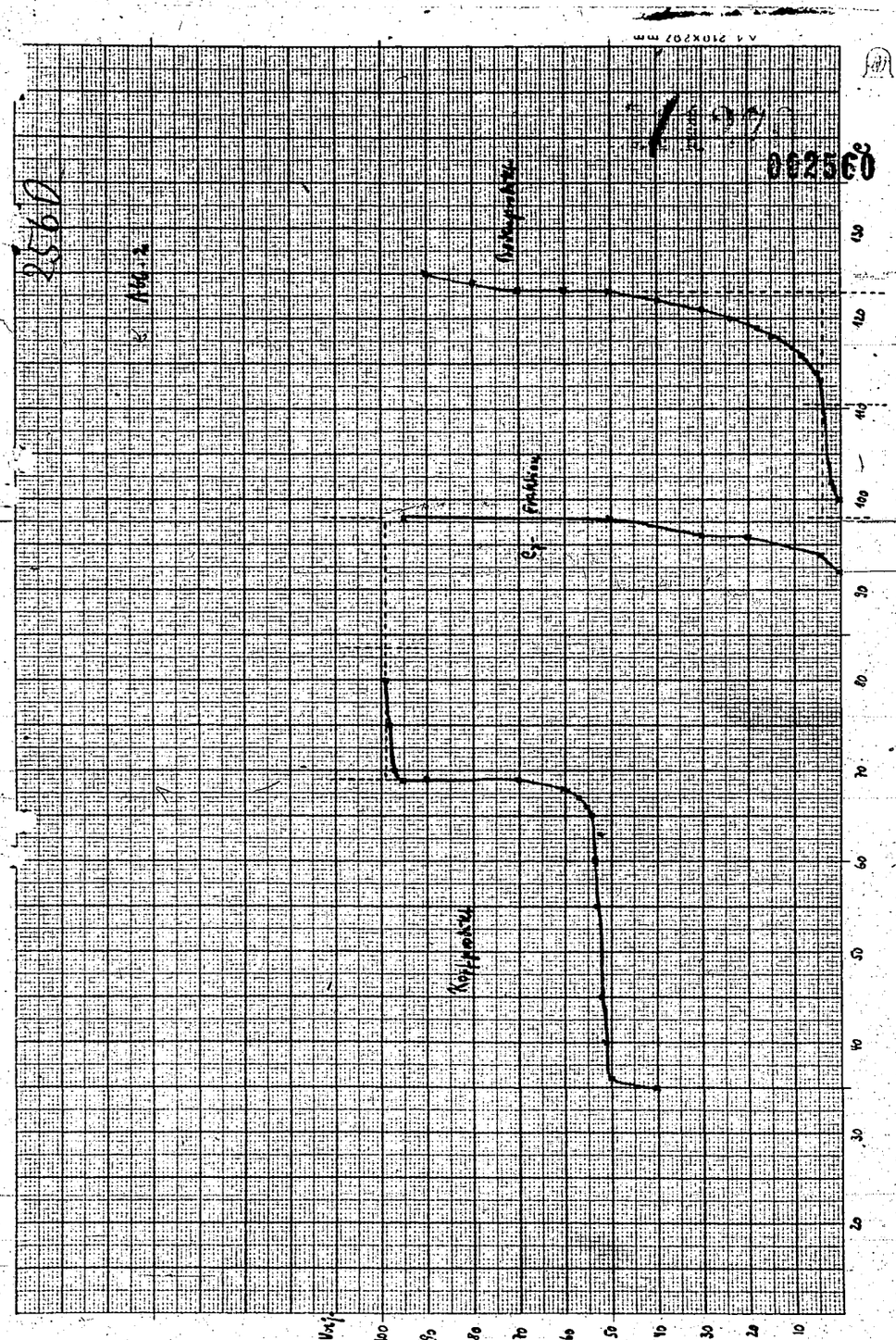
V3

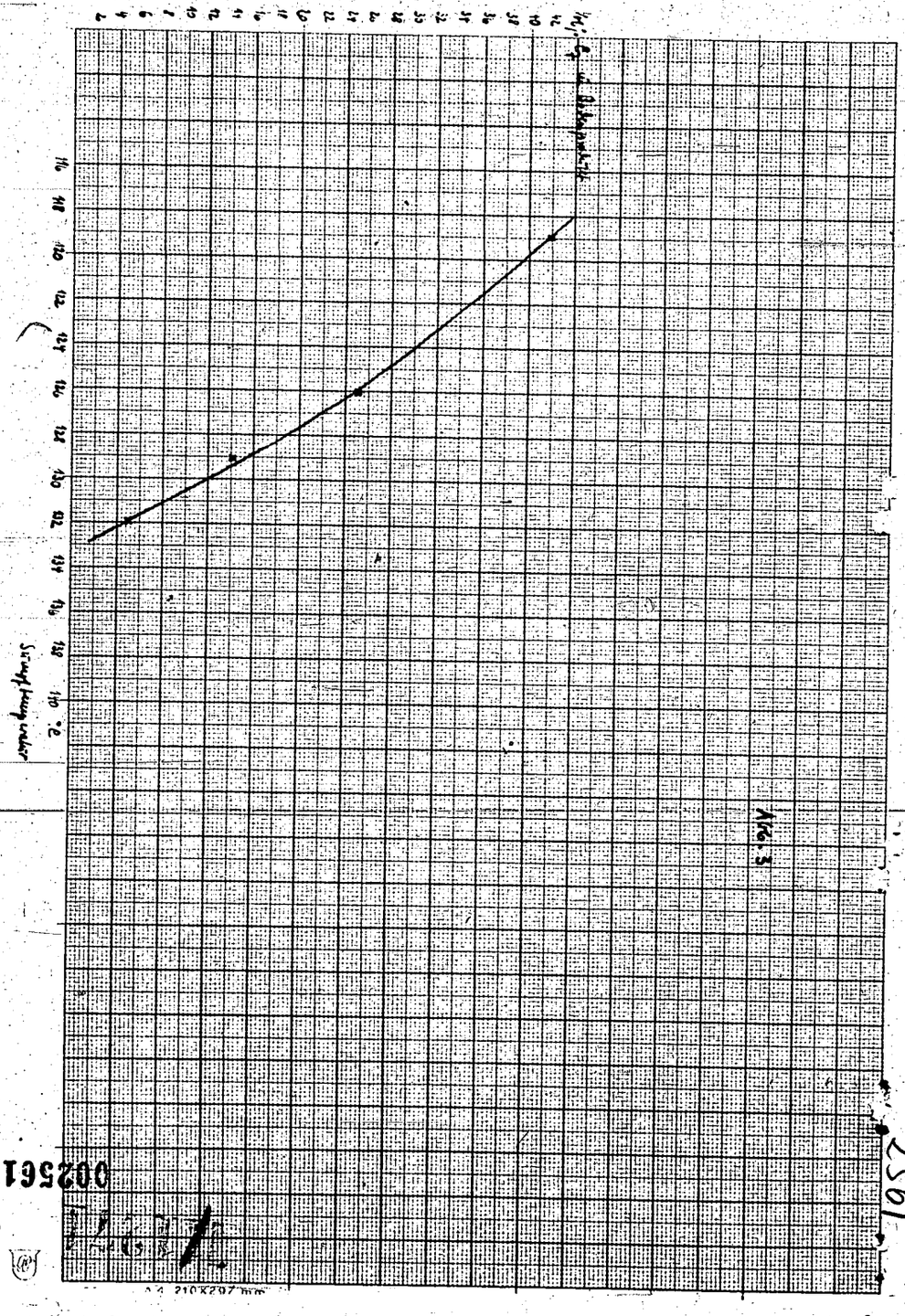


25594H

7A1269

002559

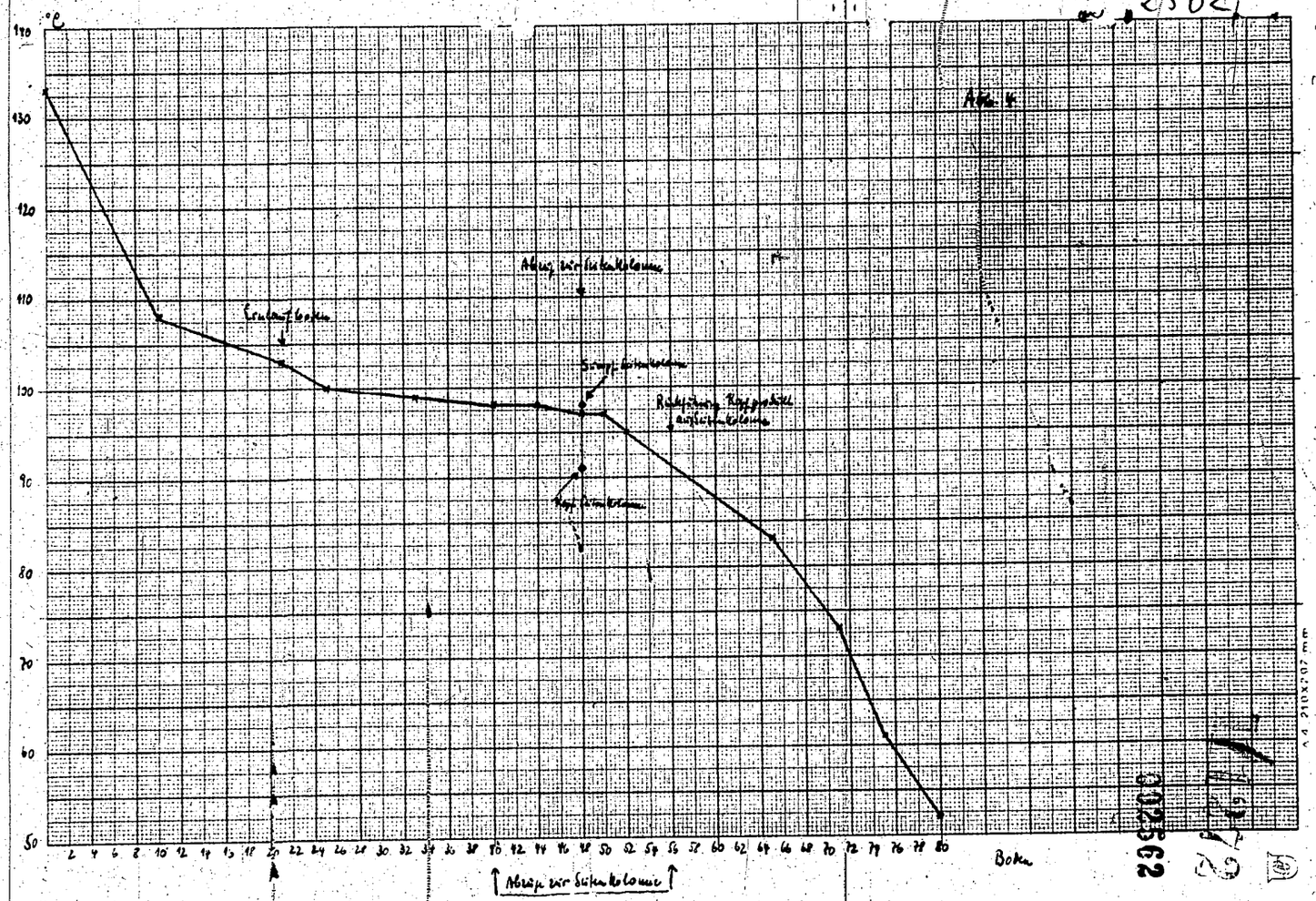

Масштаб
Коэффициент
Коэффициент
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10



002561

2561

2562



23 JUL 2002

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	

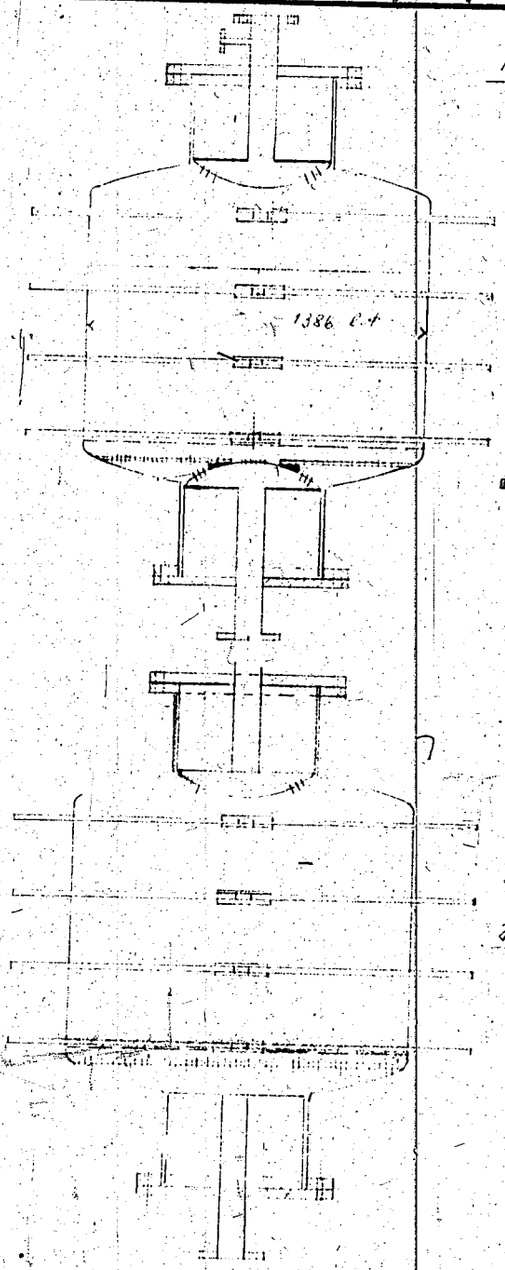
Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

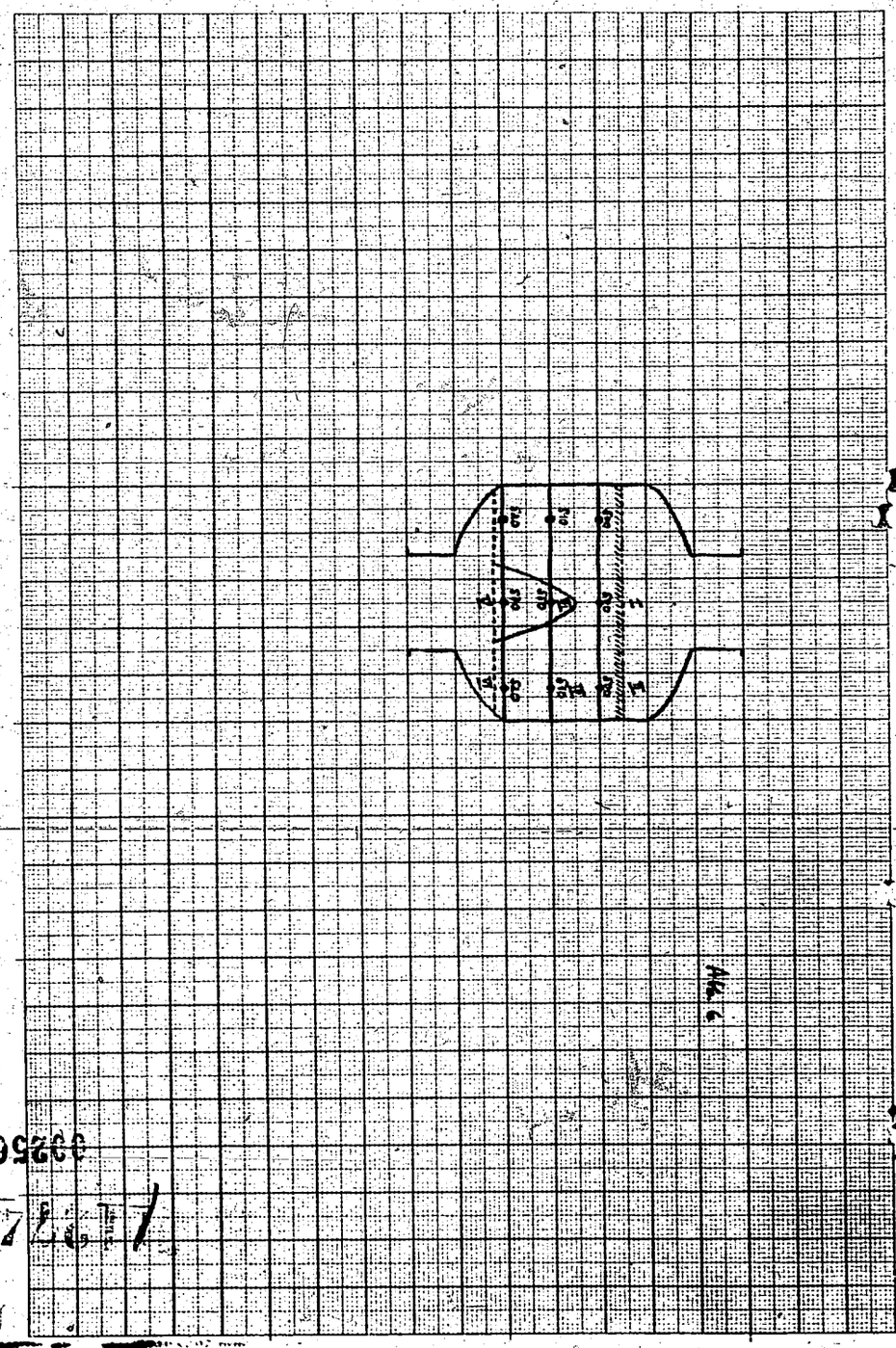
Maßstab 1:

Bemerkung:

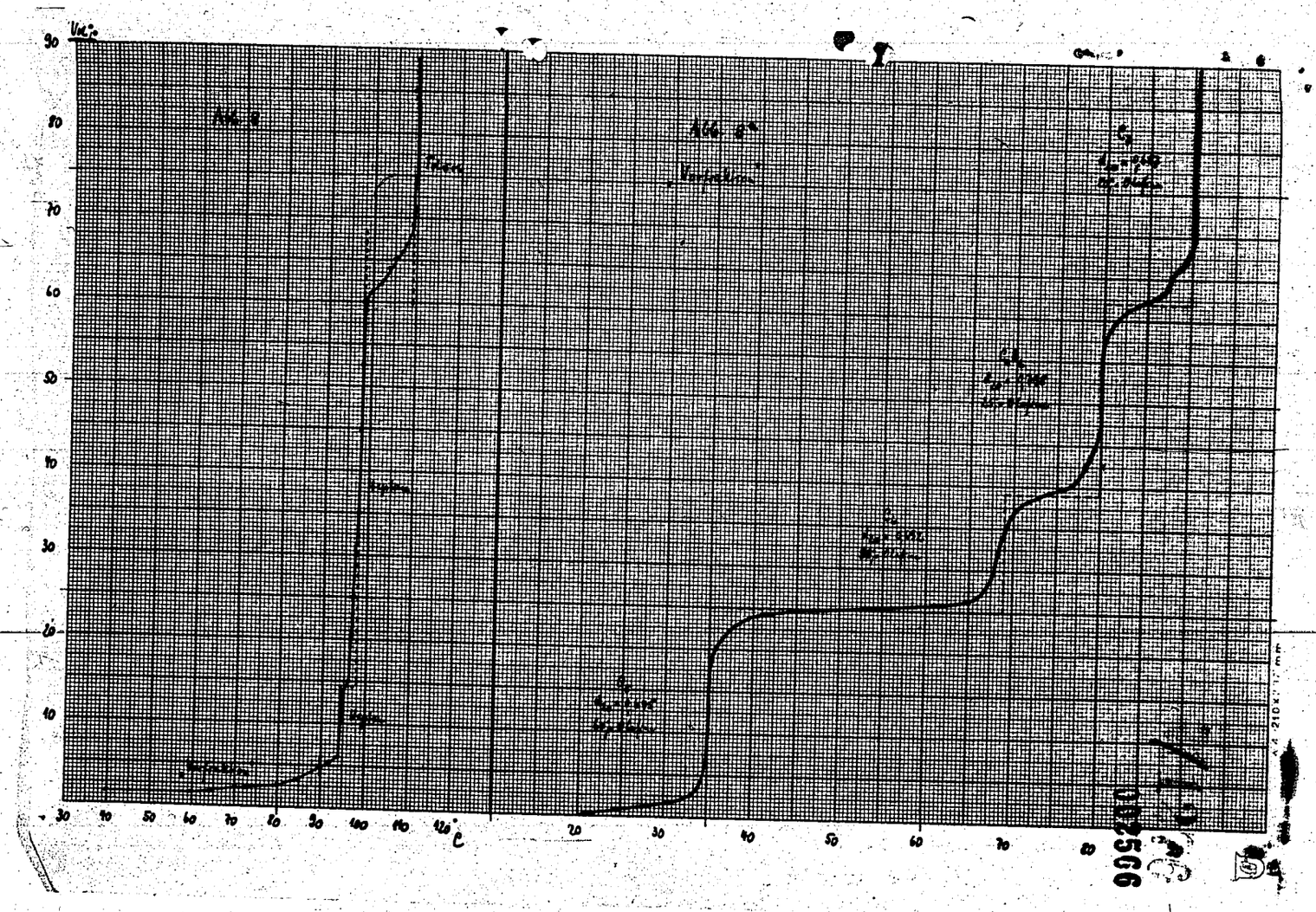
L 213

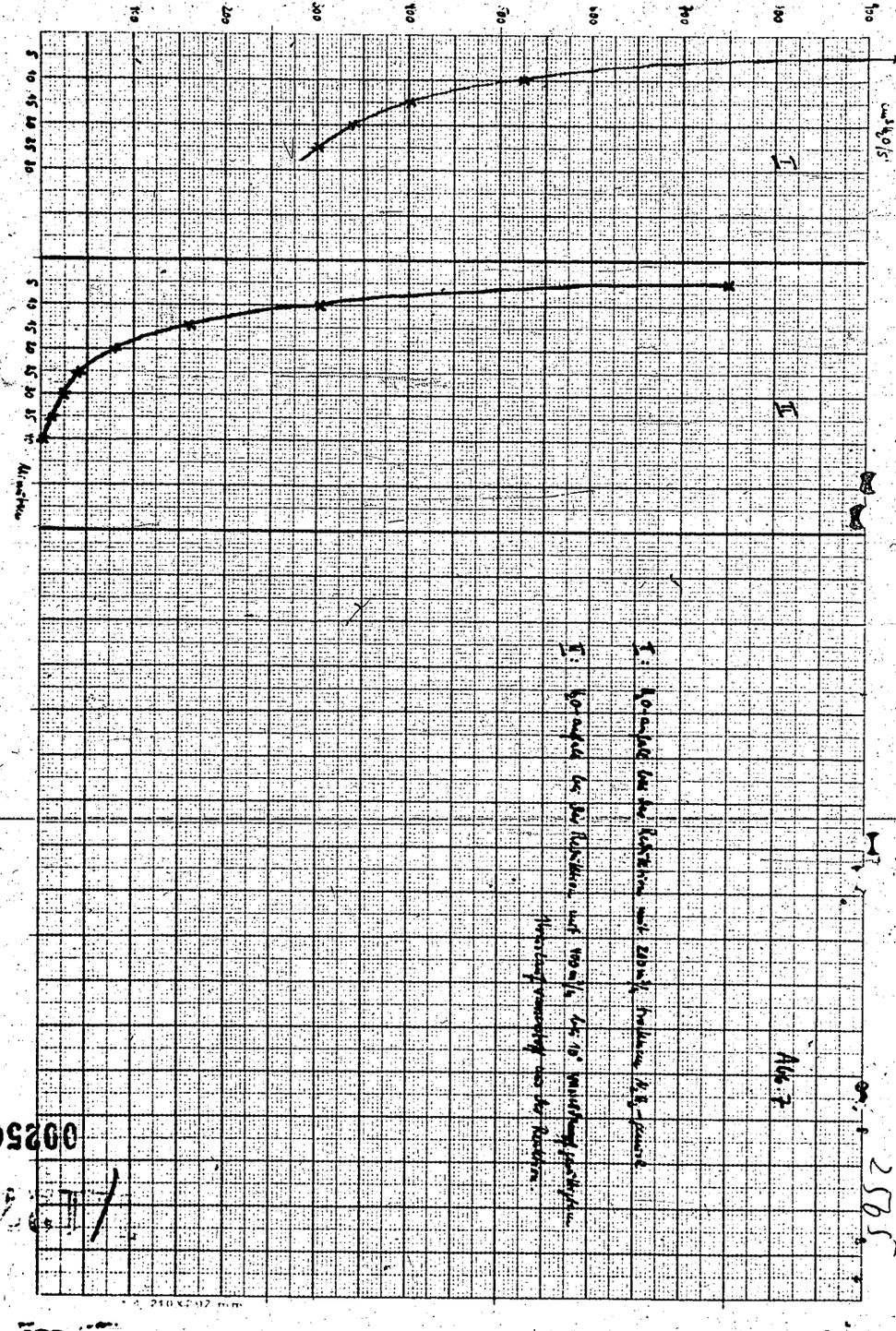
Abb. 5 002563



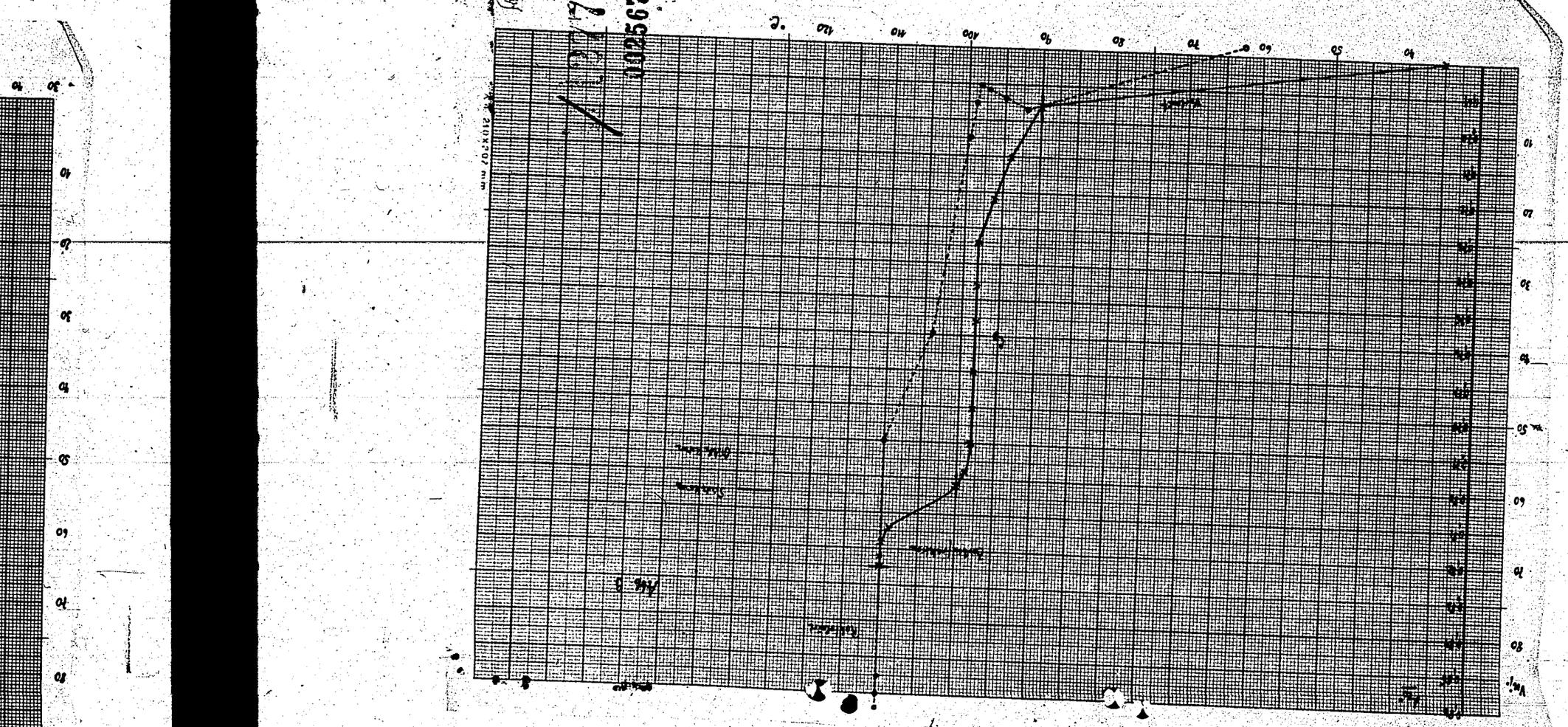


392564





SAFETY FILM


1102567

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.XL - Kg/Hm.
40/4/9

30. April 1940.

S 14
K

Geheim!

1278
002568

Bericht

über die Arbeiten im Versuchsbetrieb in der XL-Abteilung.

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

1.) die Herstellung von reinem C_7 aus Alkylchlorid,
2.) die eigentliche Aromatisierung und
3.) die Aufarbeitung der aromatisierten Produkte zu Reinbenzin.

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 Alkylchlorid.

Hexanfrei chlorisiertes Alkylchlorid mit 20 - 25 % C_7-Gehalt. Die Destillation erfolgt in einer von Asbestring gebenden Kolonne von 800 mm Lichtmaß Weite mit 20 Glockenböden. Das Rückflußverhältnis wird auf Boden 21 eingestellt, aus dem Dampf der Kolonne werden die Anteile C_8 und Kopfprodukt die Anteile C_7 abgezogen. Von den Böden 46 - 56 kann eine C_7-reiche Fraktion (etwa 90 % - 95 % C_7-Gehalt) in die aus 26 Glockenböden von 400 mm l.W. bestehende Destillationskolonne abgezogen werden. Das Kopfprodukt der Destillation wird auf Boden 56 der Hauptkolonne zurückgegeben, das Sumpfprodukt der Destillationskolonne ist reines C_7 und wird über Vorlagen in den C_7-Vorratstank gedrückt. Die Einstellung

Durchschrift

EI/1279 002560

in die Hauptkolonne beträgt 220 l/h, die Rücklaufmenge liegt zwischen 2,0 und 2,5 m³/h. Die Verdampfung am Boden-C₇ beträgt demnach ca. 90 l/h.

Die Durchführung der Destillation wurde so vorgenommen, daß eine konstante Zulaufmenge in die Hauptkolonne eingespeist wurde, der Wiederaufkocher zur Einstellung einer Rücklaufmenge von 2,0 - 2,5 m³/h mit einer konstanten Dampfmenge beaufschlagt wurde, das anfallende Kopfprodukt mit einem Schrimmer abreguliert wurde und eine konstante Kopftemperatur von 52° durch GET-Regler und Rücklaufpumpe gehalten wurde. Je nach dem C₇-Gehalt des Abziehbenzins 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 verbunden war. Da das am Boden der Seitenkolonne anfallende Produkt automatisch abgezogen wurde, konnte die Reinheit des dort anfallenden C_7, die ja der Einhaltung einer Bodentemperatur von 98° zu entnehmen 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_6-freies C_7 zu erhalten. Wichtig war allein die ohne das vollständige Fehlen von C_8-Anteilen, da diese durch die Aromatisierung in der Reformierstufe erschwert und die Ausbeute von C_8 die Nichte des Prozesses stark herabsetzen würden. Es zeigte sich jedoch, daß die Größe eines Rücklaufgases von C_8 in die Seitenkolonne bei der großen Anzahl der Böden der

- 3 -

Heptholenane nicht vorlag. Nichtsdestoweniger wurde der Abzug der C_7-reichen Fraktion aus der Heptholenane in die Methylhexane meist von den oberen Abzugsböden (42 oder 39) vorgenommen.

Die Untersuchung der Reinheit des anfallenden C_7 geschah mittels Feinschnittdestillation. Es ergab 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 angewandt. Gleiche Teile C_7-Fraktion und Reinheptan wurden gemischt und aus dieser Mischung das C_7 wieder vollständig abdestilliert. Aus der Dichte des zurückbleibenden Gemisches 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. Gewöhnlich lag der C_8-Gehalt aber immer unter 0,1 %.

Kopfprodukt und Bodenprodukt der Heptholenane 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 des zur Heptholenane abzuziehenden C_7-reichen Produktes Schwierigkeiten. Es wurde damals zu wenig abgezogen. Die Folge war, daß das überschüssige C_7 dem dann noch einzig möglichen Ausweg zunächst mit dem Bodenprodukt der Heptholenane abfloß. Das aber bedeutete eine Verringerung der C_7-Ausbeute. Das Bodenprodukt enthielt damals teilweise 40 % C_7- [illegible] den unter-

EASTMAN

stem Boden lag bei 119°. In dem Maße wie größere Mengen Produkt aus 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 wechselnden 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 Konzentration von ca. 94 % an 99,9%igem C_7. In einzelnen teilen sich die Fraktionen in Übereinstimmung mit Feinschnittbodenanalysen des Ausgangs-Kohlebenzins etwa so auf:

ca. 60 % C_7,
ca. 22 % C_7,
ca. 18 % C_7.

Die unausgewiesenen Verluste liegen meist unter 3 % und sind wohl z.T. durch C_4-Verluste zu erklären.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

II. Arsentinierung.

Der wesentliche Teil der Arsentinierung ist der Reaktor (vgl. Abb.5). Er besteht aus einem aus Eisenmetall 8 verfertigten Topf von etwa 1400 mm l.W. und etwa 4 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, 3a, 3c, 3b, 3r, 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 Kreislaufgas 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, 5a, 5c) an eine gemeinsame Leitung angeschlossen sind. Durch diese Leitung geht dann jeweils eines dieser Gase über den mit der man dem Reaktor

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

entströmendem Luft betriebenem Wärmeaustauscher in den Reaktor (Rohre aus Siarumit 8, indirekte Aufheizung mit Benzin), wo dann, auf Reaktionstemperatur vorgewärmt, in den Reaktor eingelangen. Luft und teilweise auch Benzin 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 Benzineinspeisung geschieht auf folgende Weise: Aus einer Vorlage wird die Q-Position mit einer Pumpe durch einen Benzinverdampfer in die Zuleitung zum Reaktor kurz oberhalb des oberen Filters gedrückt. Die Absperrung nach Reaktionsschluß erfolgt durch ein membrangesteuertes Ventil (9) kurz vor dem Benzinverdampfer. Durch ein direkten angesteuertes Ventil (10) kann Kaltgas zum Ausblasen der Benzinschlange nach Schluß der Reaktionsperiode eingeleitet werden.

Der Benzinverdampfer besteht aus einer etwa 20 m langen Schlange aus V2A-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 ungesteuerten Ofen eingesetzt, in den in der in Abb.1 angedeuteten Weise seitlich von unten beide Kaltgase eingeführt werden. Die Benzinbelastung beträgt ca. 20 l bzw. ca. 40 l pro kalte Stunde, je nachdem ob mit 10 Vol.% oder 20 Vol.% Methan gefahren wird. Die Temperatur der in den Ofen eintretenden Kaltgase muß, damit eine Abkühlung der oberen Kontaktschicht vermieden wird, auf etwa 550° bei 10 Vol.% Methan und auf etwa 650° bei 20 Vol.% Methan gehalten werden.

- 7 -

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

Die Reaktgasspülung nach Beendigung der Reaktion nimmt nach Verlassen des Reaktors zunächst denselben Weg wie die Reaktionsprodukte, wird aber nach Passieren der Abkühle direkt in den Wasserstoffgasometer ins Freie geblasen (Ventil 11). Die zweite Reaktgasspülung zwischen Luftvergasverbrennung und Wasserstoffbehandlung wird, wie schon oben erwähnt, genau wie die Verbrennungsluft ins Freie gegeben.

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

1.) 30 Minuten Reaktion mit 10 Vol.% bzw. 20 Vol.% Sauerstoff, bezogen auf die reine Katalysatorenge.
2.) 1 Minute Ausblasen des Benzinverdrängers mit Reaktgas.
3.) 1 Minute Ausblasen des Reaktors mit Reaktgas, ca. 100 m^3 pro Std. = 5 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.
4.) 10 - 15 Min. (bei maximalem Verweilen länger) Luftbehandlung, ca. 600 m^3/h = 30 cm/sec. Strömungsgeschwindigkeit.

- 8 -

1285

002575

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 3 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 Messung 2 und 3 statt Rauchgas Wasserstoff zum Ausblasen des Kontaktraumes und des Reaktors nach Beendigung der Reaktion verwendet, und zwar sowohl H_2N_2-gemisch von Kompressorraum 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. Zudem 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. In ersterm Falle ist schon, wie eine Untersuchung eines Teilgasstromes vor dem Reaktionsgefäßes zeigte, nach 1 Minute Blasung kein Benzindampf mehr festzustellen, im anderen Falle erst nach 2 Minuten dauernder Blasung.

- 9 -

Die erste, gegen Ende Dezember 1939 durchgeführte Füllung des Reaktors bestand aus einer Mischung von 70 Vol.% Brockenmaterial und 30 Vol.% Kontakt. Als Brockenmaterial wurde Silikonitrohrbruch von 4 - 6 mm Korngröße, als Kontakt der üblich 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 im Laborversuchen herausstellte, hatte der als Brockenmaterial verwendete Silikonitrohrbruch aus bisher noch nicht geklärten Gründen im Gegensatz zu anderen Brockenmaterialien eine Aktivitätsverminderung zur Folge. Der Kontakt "G_1" ergab z.B. ohne Zumischung von Brocken und nach Zumischung von Silikonitrohrbruch im Verhältnis 70 : 30 die folgenden Werte:

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

In Reaktor der LT-Anlage war die Aktivität noch weiter vermindert, wenn man annimmt, daß die Temperaturgegebenheiten 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 wesentlich schlechter als in dem Laborversuchen. Bei ca. 40 Vol.% Aromaten im Flüssigprodukt ergab sich eine Ausbeute von 85 - 86 Gew.% bei 7 - 8 Gew.% Gasanfall, 3 Vol.% H_2 und 4 Gew.% CH$_4$. Aber schon nach 80 Betriebsstunden setzte eine zunehmende Verschlechterung ein, bei einem gleichbleibenden Aromaten-

gehalt stiegen die Crackgasverluste zuletzt bis auf 15 Gew.% die Kohlenstoffwerte bis auf 2 Gew.%, wo dann die Flüssigausbeute nur 74 Gew.% betrug. Außerdem war in Gegenwart von Kobaltergebnissen eine bedeutend erhöhte Bildung von C_7- und C_8-Kohlenwasserstoffen zu beobachten, das Flüssigprozent verdichtet statt 5 Vol.% bis zu 16 Vol.% C_5, C_6-Kohlenwasserstoffe.

War schon bei ÖL-Verlusten von 3 % eine Durchführung der Regenerierung in der zur Verfügung stehenden Zeit von 30 Minuten nicht möglich, so wurde die Regenerierdauer noch mehr verlängert durch das gleichzeitig 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 nur fand bis angeordneten Meßstellen 4 und 6 verhalten sich demnach 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, waren Zeitdauern von bis zu 2 Stunden benötigt. Wie in Abb. 6 dargestellt, bildet sich ein kugelförmiges Gebiet von hoher Temperatur ausgebildet, das zwar zunächst nur einen kleinen Teil der Katalysatorfüllung ausmachte, unter Umständen aber doch einen Teil der Verschlechterung der Gesamtkohlenstoff- und Crackgasverluste beeinflussen konnte.

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

Ausbau der Reaktorfüllung ergab sich dann auch das folgende Bild. (Vgl. Abb.3). Die wenigen kleinen Löcher, die in die Mitte des unteren Pilzes eingebohrt worden waren, waren mit Raschigringen und Kontaktstaub fast vollständig verfüllt. Nur schmale Zwischenräume zwischen unterem Pilz und Lochplatte, der in der Abb. schwach eingezeichnet ist, sind vollkommen mit Staub usw. So fiel also praktisch die gesamte Füllung zwischen dem Lochkreis des unteren Pilzes für den Gasdurchtritt fort. Die Folge davon war eine zu geringe Durchschlagung des mittleren Teiles der Reaktorfüllung, besonders in dem unteren Bereich. Es entstand das in Abb.6 dargestellte Temperaturbild, das identisch ist mit dem Konvertierungsbild. In dem mittleren Teil waren nämlich infolge zu geringer Gasdurchschlagung 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, waren diese Erfahrungen verwertet. Der Deckel des unteren Pilzes wurde abgeschnitten, so daß ein großer freier Raum unter der Lochplatte entstand. Die Lochplatte wurde entsprechend gelocht (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 Trockenmaterial im Volumenverhältnis 30 : 70 nicht wie bei der ersten Füllung gemischt aufgetragen, sondern in abwechselnden Lagen von Kontakt und Trockenmaterial von der Höhe von je 4 cm und

je 14 mm. Es hatte sich beim Ausbau der ersten Füllung herausgestellt, daß der Staubgehalt in verschiedenen 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-Trockenmischung entstanden. Durch die etwas schonendere Art der neuen Einfüllung sollte nach Möglichkeit diese Staubbildung vermieden werden.

Für die zweite Reaktorfüllung wurde dasselbe Trockenmaterial 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 ergab sich 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 Arsengehalt von ca.40 Vol.% 6 - 7 Gew.% Crackgas und 4 Gew.% CH erhalten.

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 1u.2: 475°
" 3 u.4: [illegible]°
" 5 u.6: 495°

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

Flüssigausbeute	83 Gew.%
Crackgas	10 "
H_2	2 Gew.%
CH	5 "

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1291
002581

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 Reaktionsgaszwischenblasungen 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 56 % 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

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

I/1292
002582

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

Es lag daher nahe, als Ursache des schlechteren Arbeitens des Kontaktes in der LI-Anlage auch eine Schädigung durch Wasser anzunehmen. So 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 nach anfänglicher 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 verwandet, 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

1293
002583

der Reaktion die Reduktion fortgesetzt, was sich durch Wasserbildung bei der Reaktion bemerkbar machte. In anderen 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 von 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 trocknem Wasserstoff eine ganz erhebliche Menge mehr an Wasser gebildet wird (in den ersten 85 Minuten z.B. 2,6 kg bei trocknem 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 trocknem Wasserstoff aus der Leitung für die Dauer von 12 - 15 Minuten und trocknem Stickstoff aus der Leitung statt Wasserstoff 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.

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11294
002584

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.% Teinöl 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 LT-Reaktor um ca. 10° höher liegen als üblich und obwohl der größte Teil des Katalysten schon mehrere 4 Monate in Betrieb ist und dabei dauernden Schädigungen durch Wassereinbruch ausgesetzt war.

Wie schon oben erwähnt, genügt einem Katalysten mit 10° feuchtem 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 Katalyse und bei L_{26} Kreislaufsynthesegas verwendet. (Der Gasanfall wurde mit 51 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 11 %, die Crackgas- und Kohlenstoffbildung bleibt dieselbe.

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

die Bildung von Leichtbenzin steigt von 2 % auf 7 % bis 9 %. Im Vergleich zu Versuch Z_{27} (vgl. Seite 13) sind die Werte entsprechend dem gegenüber damals geringeren Feuchtigkeitsgehalt des Wasserstoffs und durch Ausschaltung der Schlammöffnigkeit natürlich besser.

Zur Prüfung der Frage, ob auch das Anodgas vollständig trocken sein muß, wurde beim Versuch Z_{31} statt Stickstoff bei etwa 10° mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff als Anodgas 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 Anodgasblasung nach der Wasserstoffbehandlung muß allerdings jetzt fortfallen. Bläst man nämlich nach der Reduktion noch 1 Minute lang mit feuchtem Anodgas, so fällt infolge der Aromatengehalt des Flüssigproduktes von 35 - 40 Vol.% auf 15 - 20 Vol.% ab.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß zwar Luft als Anodgas in bei normaler Temperatur wasserdampfgesättigtem Zustand verwendet werden können, daß aber der Reduktionswasserstoff, mit dem vor der Reaktion genügend lange Zeit (z.B. 12 - 15 Minuten) gespült werden muß, vollständig trocken sein muß. In Laborversuchen wird z.Zt. noch die weitere Grenze festgestellt, bis zu der man die Menge und die Zeit der Spülung evtl. verringern kann. Aus Gründen der Betriebssicherheit wird es jedoch zweckmäßig sein, dieselbe Spülungsgenauigkeit wie bei der Luftblasung auch für die Wasserstoffbehandlung einzuhalten. In der Zeit aber wird man vermutlich nicht verwend-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

lich unter 10 Minuten heruntergehen dürfen.

Die Trocknung des zur Reduktion benötigten Wasserstoffs kann mit Silikagel durchgeführt werden. In der LD-Versuchsanlage ist eine Trocknungsanlage in 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 Eisenmal 6 undicht geworden waren und sehr stark korrodiert 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 -

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

11297

002587

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

Auch die Mantelfläche des Reaktors und die Flächen an den beiden Reduktionsstellen waren etwas korrodiert, aber doch nur in sehr geringem Maße. Stärker angegriffen war das Lochblech, das aber nicht wie der Reaktor und die Reduktionsstellen aus Sicromal 8, sondern aus dem nicht so temperaturbeständigen Material Deutro 05 65 bestand. An dem Rohr mittleren Thermometer und Reaktor konnten bis auf eine ganz geringe Rostschicht keine Veränderungen festgestellt werden. Nach Ansicht des Herrn Dr. Schiffler von der Edelstahlgemeinschaft, der sich zusammen mit Herrn Hattenhauer 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 05 65 und Sicromal 8 durch die wechselnde Zusammensetzung in reduzierender und oxydierender Atmosphäre zeigt einerseits aber in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen (Vgl.Bericht vom 15.Sept.39) wieder, daß nur bei der Konstruktion des Reaktors möglichst geringe Metallberührungen erhalten werden.

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

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

I/1298
002588

Aus [redacted] entstehen bei [redacted]

[redacted]

Die Zahlentafel beträgt also [redacted]

Der Gesamtgasanfall ist hier relativ hoch, da nur mit einem Ausnutzungsgrad von 35 Vol.% statt 40 - 45 Vol.% gearbeitet wurde. Es ist möglich, daß die Ausbeute bei Verwendung eines neuen Katalysators statt des 4 Monate alten und verunreinigten häufigen Ersatzes und die Verwendung von reinerem Kochsalzbericht noch etwas gesteigert werden kann.

Bei einer Leistung ohne die vorgesehenen Verluste, die durch Störanfälligkeiten und Ausfallzeiten entstehen können, nicht berücksichtigt wurden, könnte [redacted] Vol.% CO, 10 % CO_2, [redacted] % H_2 und [redacted] % N_2 + Edelgase enthalten.

III. [redacted]

Die Verwendung der Luft zur Gasverbrennung verursacht den Flüssiggasanteil durch Polymerisation, so daß [redacted] eine dementsprechende Gasausbeute [redacted]. Zum Teil der Verflüssigung aufgefangene Flüssigkeitsmengen sind durch Destillation [redacted] und 50 % Cyclohexanfraktion. Die [redacted] Destillate [redacted]

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

M1299
002589

(vgl. Abb.8a). Sie enthalten beispielsweise 25 % C_5-Fraktion mit 60 % Olefingehalt, 14 % C_6-Fraktion mit 30 % Olefingehalt (aus der Jodzahl ermittelt) und ca. 15 % Benzolgehalt (aus der Dichte errechnet), 23 % einer bei 80° siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt und 60 % Benzolgehalt (?) (errechnet aus der Dichte) und schließlich 38 % einer bei 90 - 91° siedenden Fraktion mit 20 % Olefingehalt, die auf Grund ihrer Dichte und Siedelage wohl hauptsächlich aus Methylhexan bestehen wird. Nimmt man zur ersten Orientierung an, daß die 40 % Paraffinanteile der Benzolfraktion zu gleichen Teilen aus C_6- und C_7-Kohlenwasserstoffen bestehen, so errechnen sich folgende Werte für die Zusammensetzung der bis 90° siedenden Vorfraktion:

25 Vol.% C_5-Paraffinkohlenwasserstoffe
17 " C_6-Paraffinkohlenwasserstoffe
16 " Benzol
42 " i-C_7-Paraffinkohlenwasserstoffe

Das würde bedeuten, daß fast die Hälfte der Vorfraktion aus wahrscheinlich noch zur Toluolbildung verwertbaren C_7-Kohlenwasserstoffen besteht und daß somit die erreichbare Toluolausbeute gegenüber den früher angeführten Zahlen noch etwas größer wäre. Es soll daher demnächst untersucht werden, ob diese i-C_7-Kohlenwasserstoffe zur Toluolbildung geeignet sind und dann soll der Schnitt der Vorfraktion evtl. entsprechend verlegt werden.

Zur Vereinfachung der Untersuchung des aromatisierten Flüssigproduktes wurde später die Feindestillation nur bis 90° durchgeführt. Das Tiefkondensat wurde in C_3-, C_4- und C_5-Kohlenwasserstoffe durch Gasdestillation zerlegt. Die über 90°

siedenden Anteile, die Hexten, Heptan und Toluol enthalten, können dann durch Dichte- und Jodzahlbestimmung nach der in 1. Aromatisierungsbericht von 24. Februar 1938 auf Seite 5 dargelegten Methode analysiert werden. Als Ergebnis einer solchen Untersuchung erhält man z.B. folgende Zahlen:

C_3-, C_4-Kohlenwasserstoffe	0,4	Vol.%
Unter 90° siedende Benzinkohlenwasserstoffe	5,0	"
C_7H_{14}	8,6	"
C_7H_{16}	52,4	"
Toluol	33,6	"

Die so ermittelten Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den durch Destillation erhaltenen Zahlen.

Die Aufarbeitung der Flüssigprodukte in der Z2-Anlage erfolgt in einer Blasendestillation (vgl.Abb.1). Diese Destillation besteht aus einer Blase, die mit 2,0 - 2,5 m^3 gefüllt werden kann, und einer damit verbundenen Glockenbödenkolonne mit 60 Böden von 600 mm lichter Weite. Da die Kolonne bei der Destillation etwa 1 m^3 Benzin aufnimmt, ist die Blase mit einer Füllung von höchstens 2,5 m^3 zu klein. Bei der Destillation fallen daher im Verhältnis zum Einsatz zu große Zwischenfraktionen an. In Abb.9 ist eine bei einer solchen Blasendestillation aufgenommene Siedekurve dargestellt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das zuletzt anfallende Destillat eine Dichte von 0,865 erreicht hat. Der bis 90° siedende Vorlauf geht zusammen mit dem Kopfprodukt der Hauptdestillation zur Benzinverladung zurück. Die C_7-Fraktion wird dem Einsatzprodukt für die Aromatisierung beigegeben. Die Zwischenfraktion, die zwischen 99° und 110° siedet, kommt in einen

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 21 -

002591 V1301

besonderen Topf und wird bei der nächsten Rinsendestillation noch einmal eingesetzt. Der Rückstand enthält die Toluolfraktion. Er muß, da der von dem Fertigtoluol verlangte Schwefelsäuretest unter 0,3 liegen muß, noch raffiniert werden.

Diese Raffination wird in ähnlicher Weise mit Schwefelsäure und Alkalinaphthenate ausgeführt. Bei der ersten in Betrieb durchgeführten Raffination entstanden durch die Bildung von verhältnismäßig großen Mengen fast unzerstörbarer Emulsion Schwierigkeiten. Es muß angenommen werden, daß damals die verschiedenen Verunreinigungen der neu angefahrenen Anlage die Ursache waren. Auch bei späteren Raffinationen wurde z.B. beobachtet, daß bei trübem, Schmutz- und Eisenoxydteilchen enthaltenden Produkten die Emulsionsbildung sofort stark vermehrt war. Bei sauberem Einsatzprodukt konnte die Emulsionsbildung zwar auch nicht restlos verhindert werden, war aber doch nur unwesentlich.

Die Behandlung erfolgte im einzelnen in folgender Weise: 500 l Rückstandstoluol aus der Blasendestillation wurden nach Filtration über einem Tuchfilter in einen Rührtopf eingefüllt. Nach Zugabe von 10 l konz. technischer Schwefelsäure wurde 10 Minuten langsam gerührt. Nach weiteren 30 Minuten konnte die schwarze, z.T. teerige Säure ohne Emulsionsschicht abgelassen werden. Mit 10 l Wasser wurde darauf nachgespült und das Wasser nach einigen Umdrehungen des Rührers wieder abgelassen. Dabei trat etwa 1/2 l Emulsion auf. Diese Nachspülung mit Wasser war zweckmäßig, um die noch im Topf, z.B. an den Rührern, zurückgebliebenen Säurereste herunterzuspülen. Dann wurden 50 l 5%ige Sodalösung zugegeben, 10 Minuten

- 22 -

A/5 206 800 VI. 59

Durchschrift

geführt und nach 30 bis 60 Minuten Phasentrennung die wässrige Schicht und etwa 2 l Emulsion abgelassen. Zwei weitere Waschungen erfolgten mit je 50 l 0,5 %iger Sodalösung in der gleichen Weise. Jedesmal wurden etwa 2 l Emulsion beseitigt. Wichtig für eine saubere Abtrennung war ein sehr langsames Abziehen der wässrigen Phase. Die Emulsionsschichten enthielten nur wenig Teeröl. Die Gesamtölausbeute bei der destillativen Reinigung mit etwa 98 % angegeben werden. Darum wird auf Grund von Laboratoriumsversuchen über die Mitwirkung bei der Emulsionsbehandlung verloren. Ein Unterschied bei der Raffination von Rückstandsgrubenteeröl und der Klare und Destillatgrubenteeröl konnte praktisch nicht festgestellt werden.

Das raffinierte Produkt soll zur Abtrennung des Phenolgehaltes noch einmal destilliert werden. Diese Destillation soll ebenfalls in der oben beschriebenen Blasendestillation durchgeführt werden. Da noch nicht genügend große Mengen zur Verfügung standen, erfolgte die Destillation bisher in einer kleineren Blase mit Zweihalsrundkolben. Inzwischen kann auch eine größere Charge in der Blasendestillation der Anlage ausgeführt werden.

Nach Laboratoriumsversuchen entfiel auf das aus dem genannten Vorversuch erhaltene raffinierte, aber noch nicht destillierte Teeröl etwa 3 Gew.% Phenolgehaltes. Von diesen Phenolgehaltes siedeten über die Hälfte über 190°. Es ist möglich, daß das auf den letzteren guten Versuchen gewonnene Teeröl kleinere Mengen Phenolgehaltes hat als das aus dem durch Wasserdampfdestillation gereinigten Versuchen. Die Untersuchungen müssen noch durchgeführt werden.

A/5 200 800 VI. 29 — Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 25 002593 1303

Das bisher hergestellte Reinbenzol hatte folgende Daten:

Korrigierter Siedepunkt: 110,8 (Thermom. 110,8)

90% gingen nach Kühnen-Spilker über innerhalb

95% gingen nach Kühnen-Spilker über innerhalb

Säuretest: praktisch 0

Jodzahl: 0

Dichte bei 20° : 0,8664

Die Vorschriften des Lösungsverbandes sind also voll erfüllt. Nur in Fälle der Dichte liegt unser Produkt ziemlich an der Grenze des oberen Toleranzwertes. Dazu ist aber zu bemerken, daß der gemittelte Literaturwert nach Zusammenstellungen der U.O.P.C. für D_4^{20} 0,8697 ist. Das heißt also, daß das in der IG-Anlage hergestellte Solmal fast die theoretische Dichte hatte und es wäre also, wenn man eine gewisse Verunreinigung akzeptieren würde, die Vorschriften (Angabe von Dr. Voller) erfüllt.

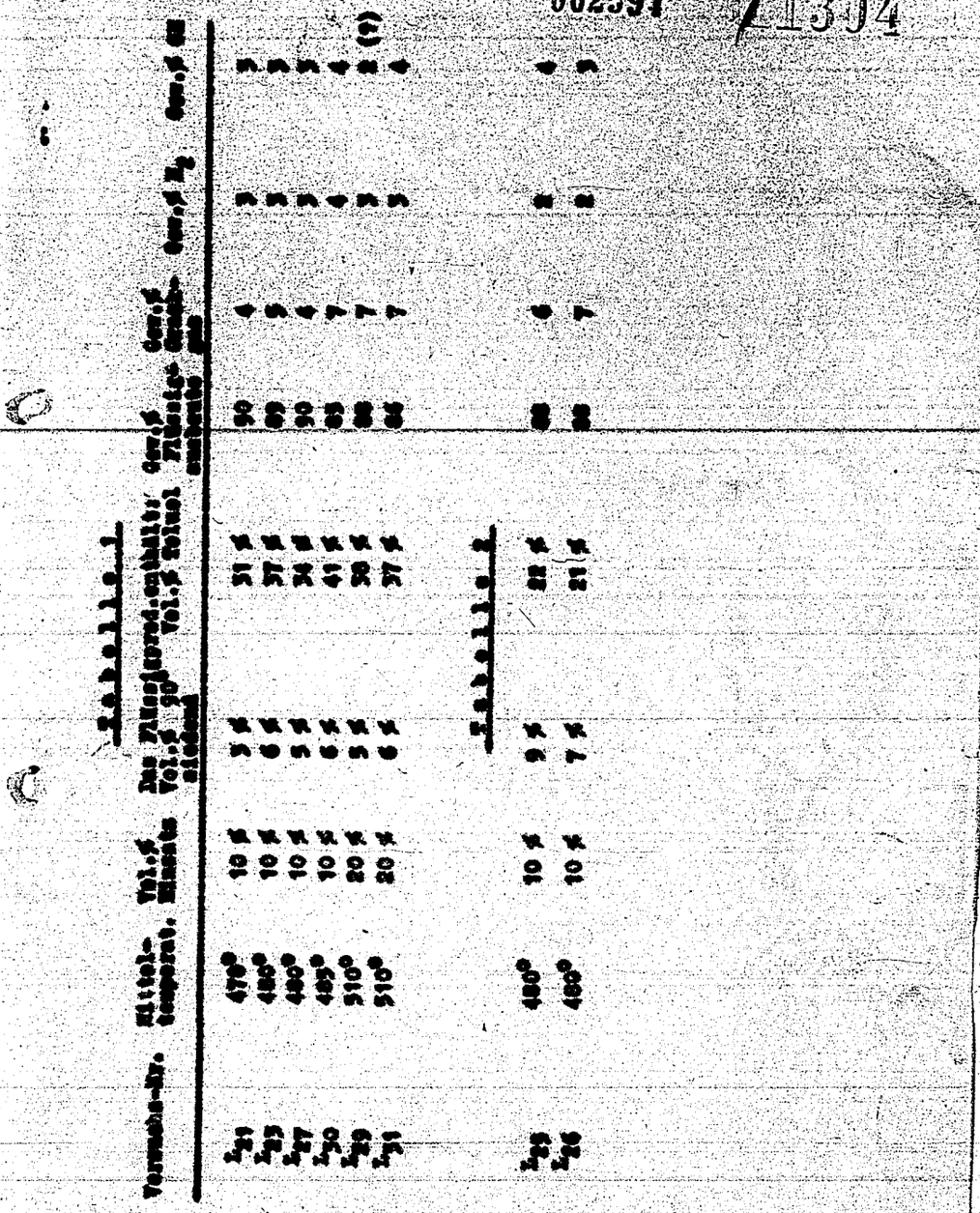
Hamm Hollmann

1 Anlage.

A/5 200 800 VI. 29 — Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002591 Z1304



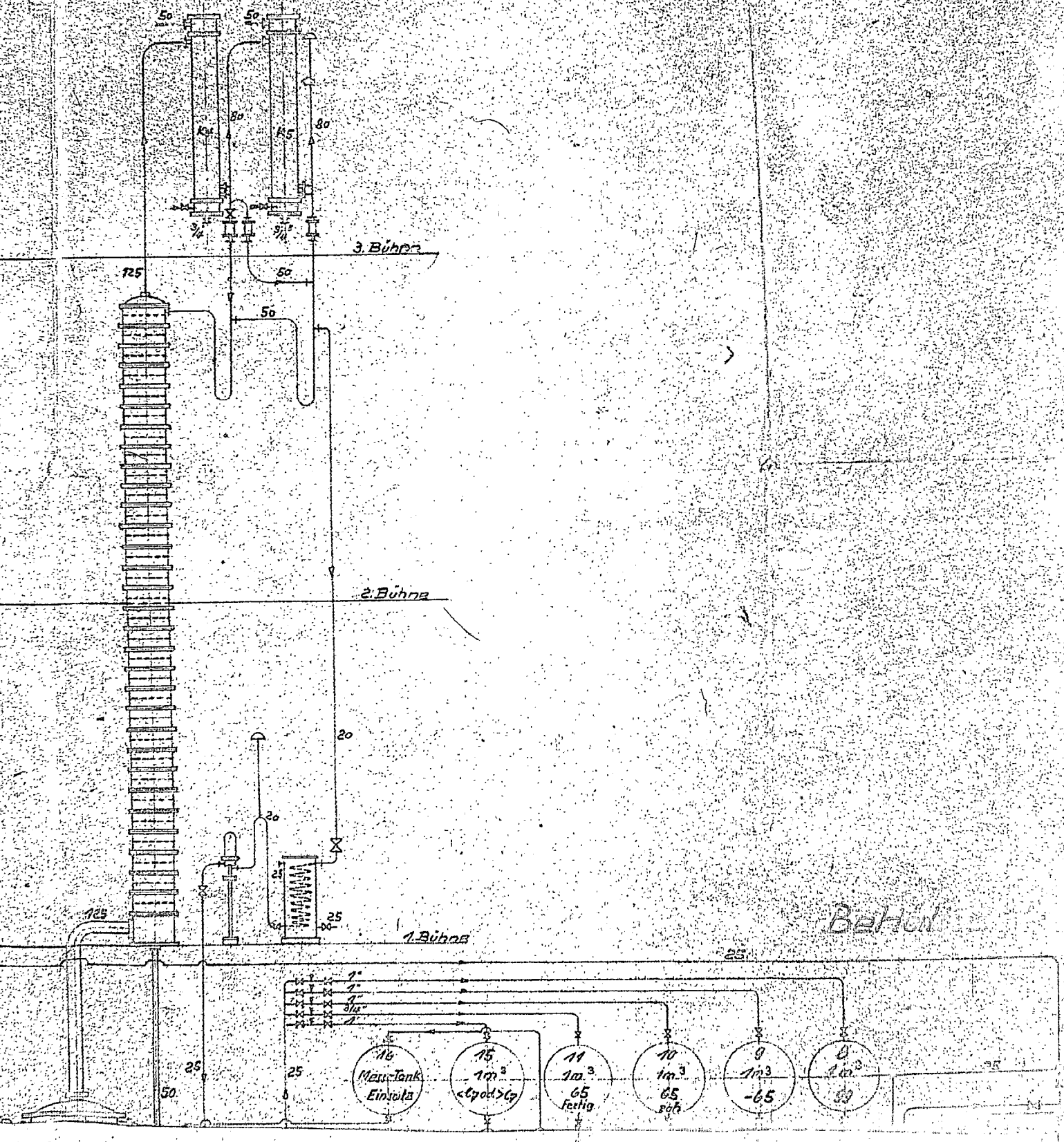
A/5 200000 VI. 29 Durchschrift

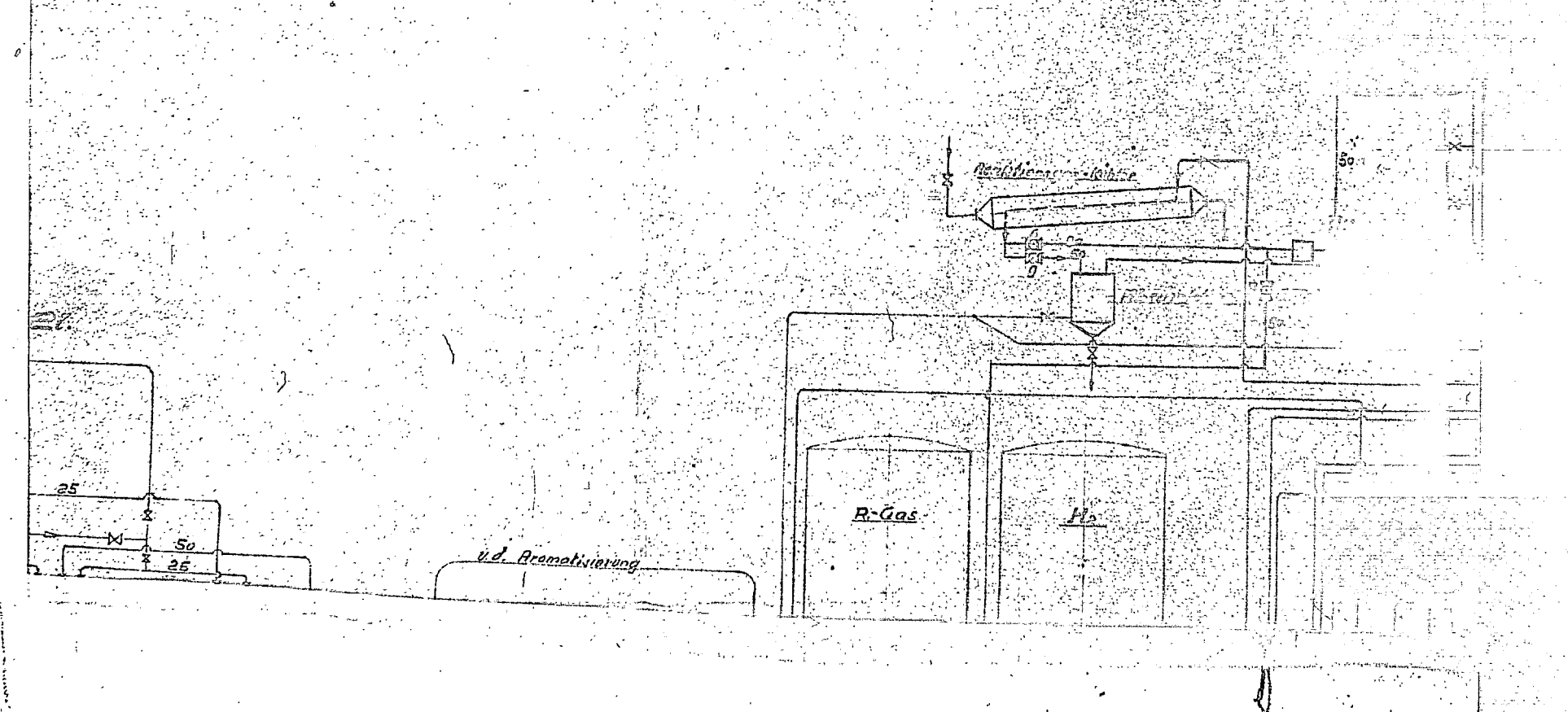
LARGE
DOCUMENT
SEGMENTS

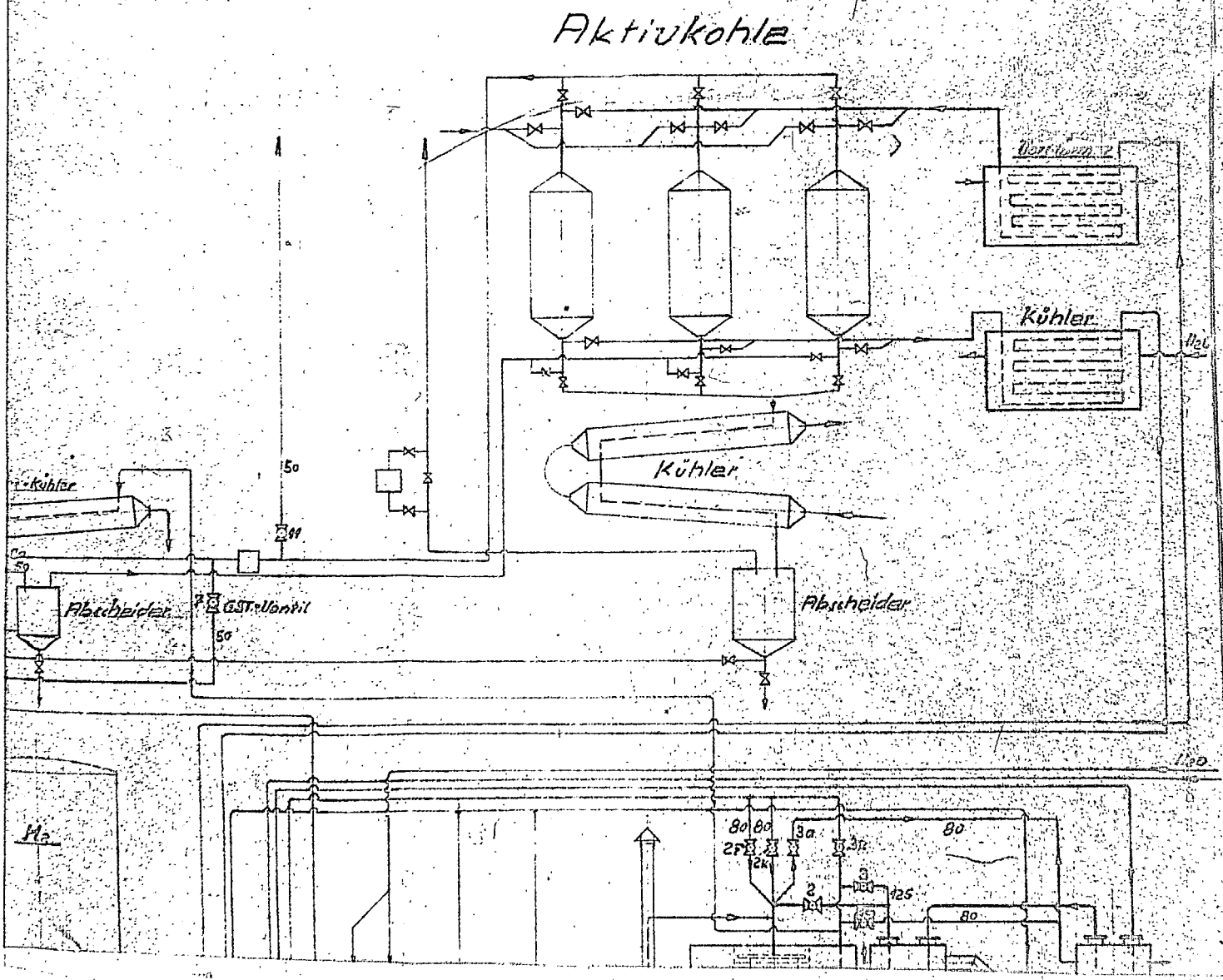
SAFETY FILM

Destillations-Kolonne

Bleser-Destillation



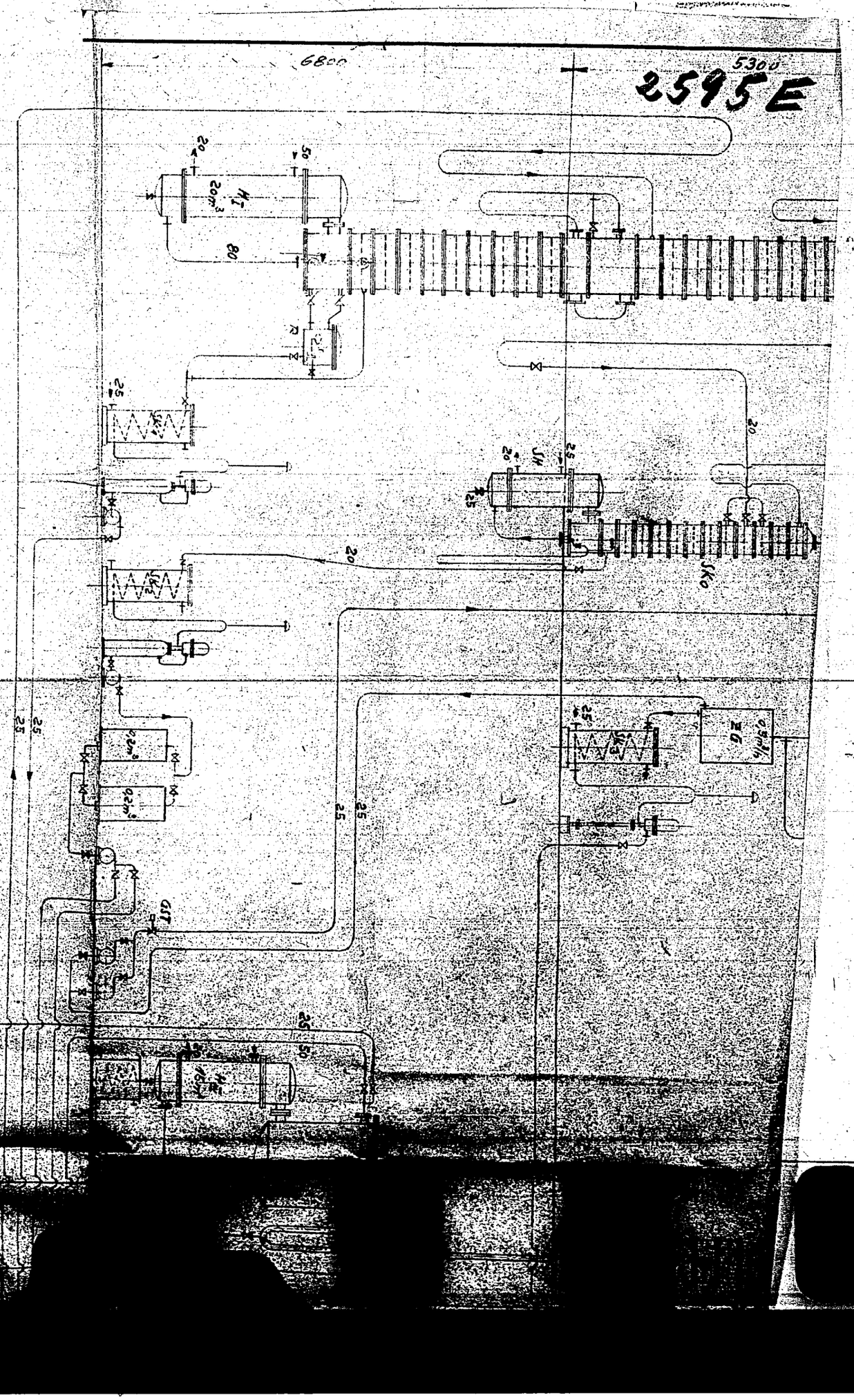

25
50
25
u. d. Aromatisierung
R-Gas
H₂
50

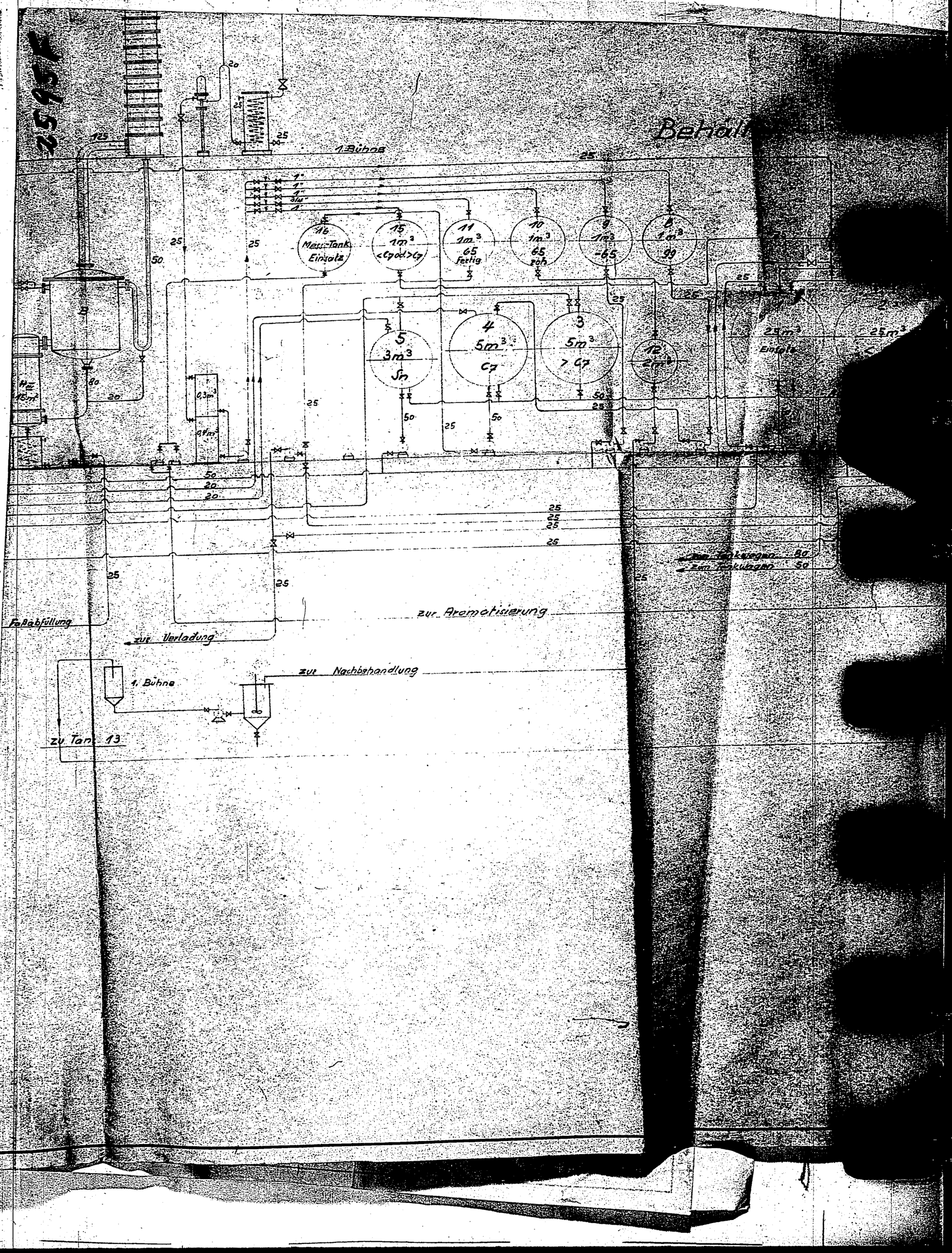

Aktivkohle
Kühler
Kühler
Abscheider
Abscheider
50
80
80
80
80
125

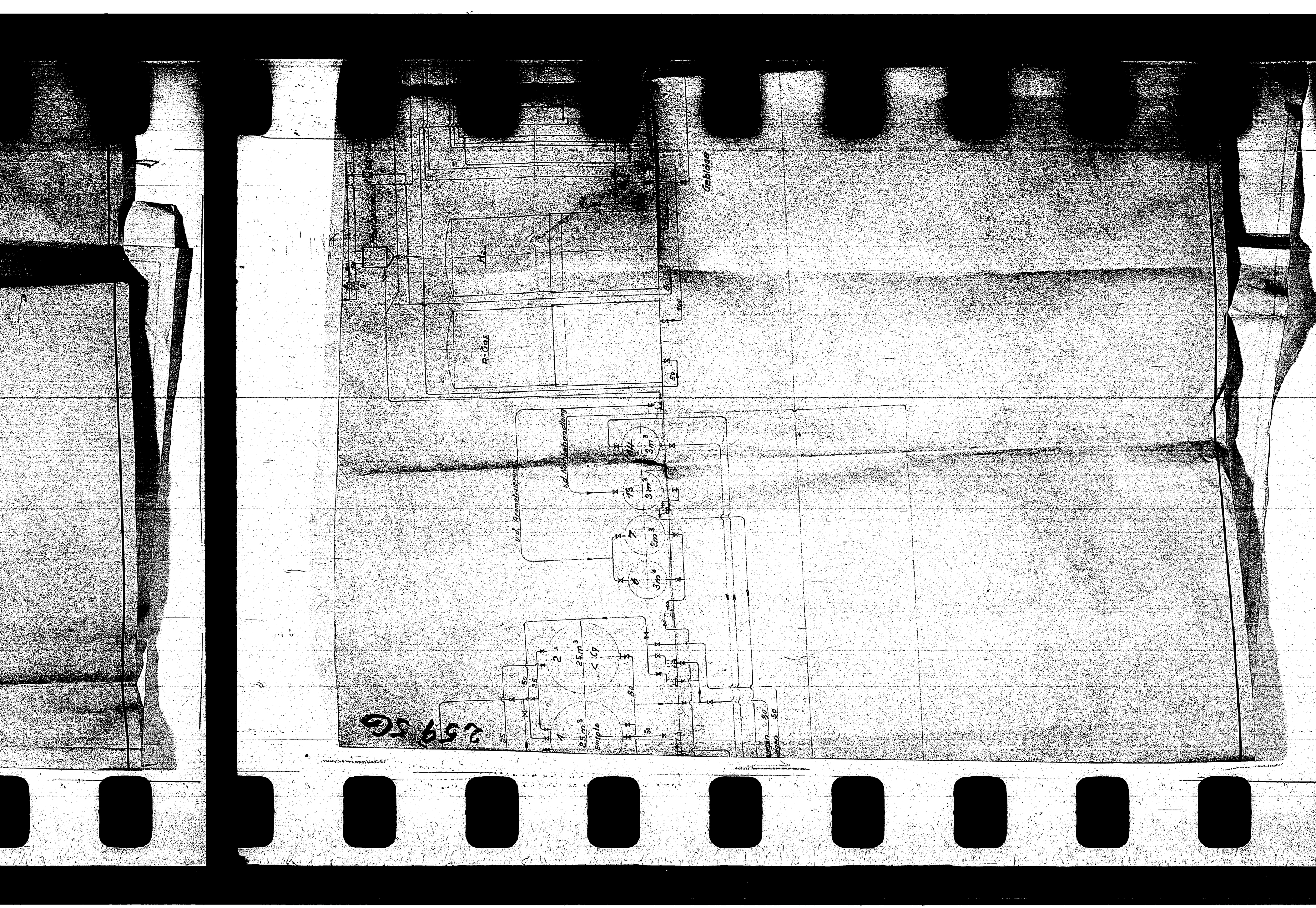
6800

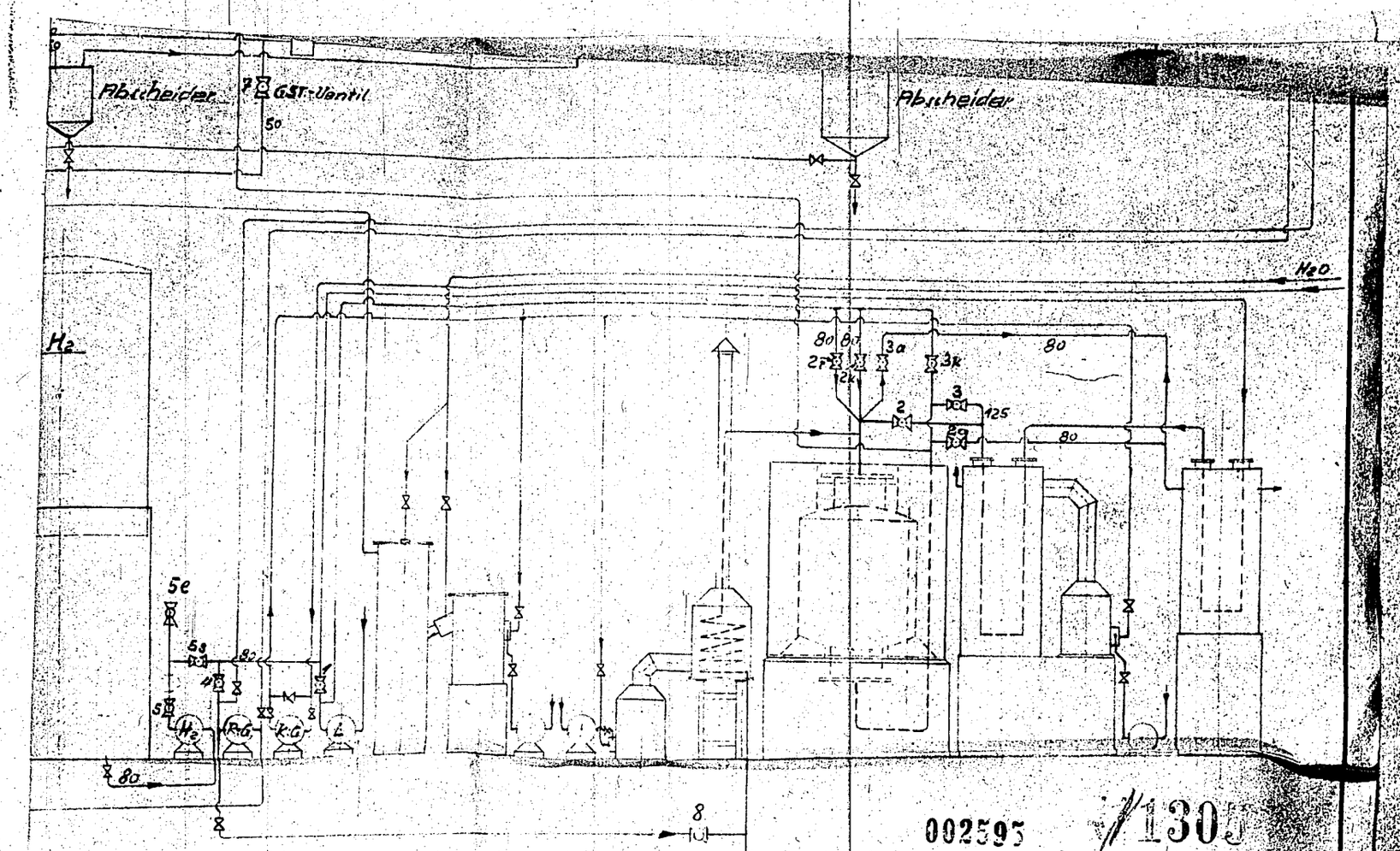
5300

2595 E


20
20
20


Behält
1. Bühne
16 Meß-Tank Einsatz
15 1m³ <Cyclo>C7
11 1m³ 65 Fertig
10 1m³ 65 zoh
9 1m³ -65
8 1m³ 99
5 3m³ Sm
4 5m³ C7
3 5m³ > C7
12 2m³
25m³ Einsatz
25m³
Zum Tankwagen 80
Zum Tankwagen 50
zur Aromatisierung
Faßabfüllung
zur Verladung
zur Nachbehandlung
1. Bühne
zu Tank 13


Rabüse
B-Gas
Ha
Ha
Ha



002595

A 44.1

Stück	Benennung	Teil	Zchng. Nr.	Werkstoff	
Änderungen:					~ kratzen ▽ grobschlichten, schruppen ▽▽ feinschlichten

	Datum	Name	Anschlußzeichnung
Entworfen	8.4.49	Oberle	
Abgenst.			
Geprüft			

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Oberhausen-Holten.

Maßstab 1:50

Versuchs-LT-Anlage

Vollständiges Anlagenschema

Nr. RCH.LT 1073

Ersatz für:

Ersetzt durch:

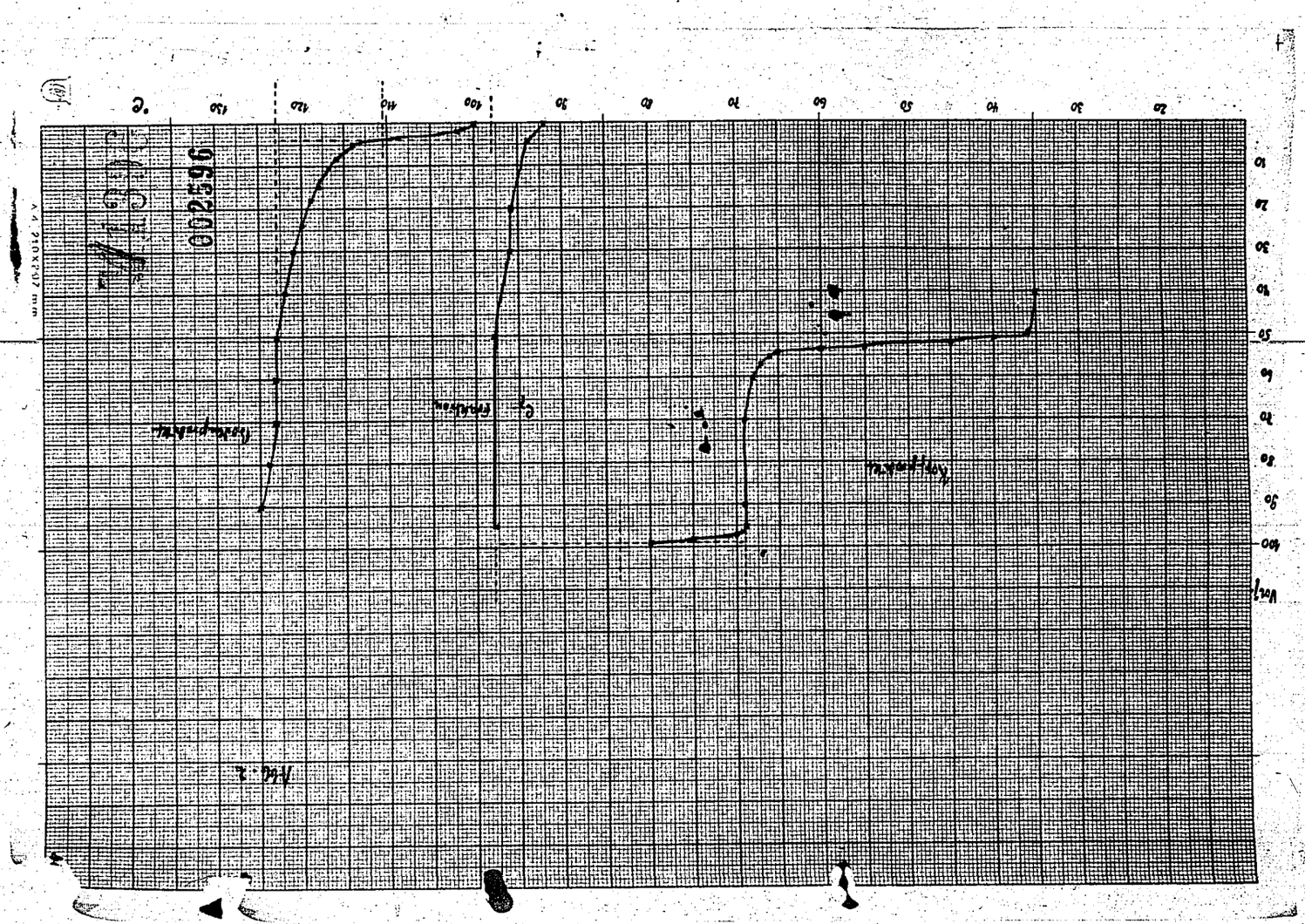
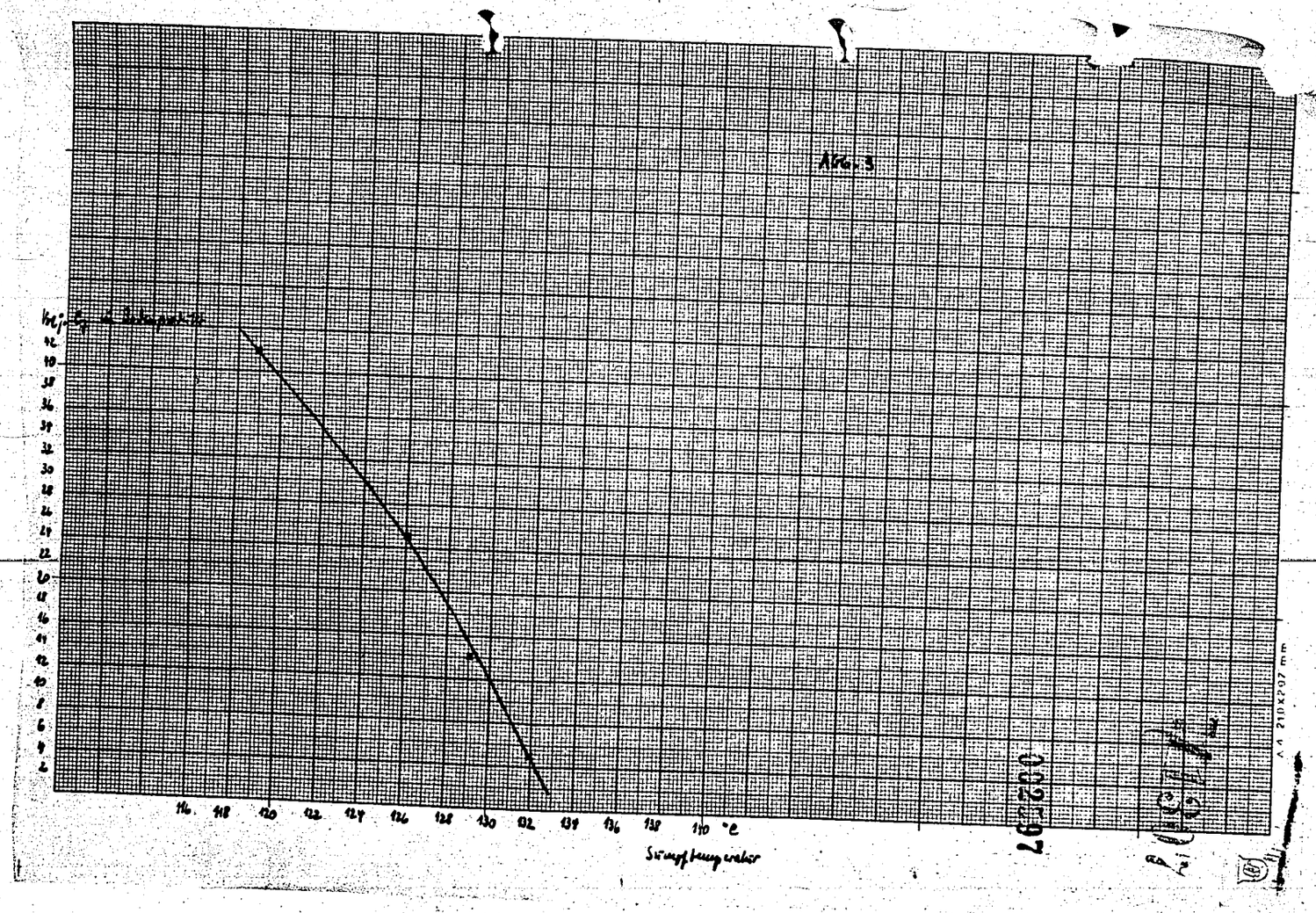
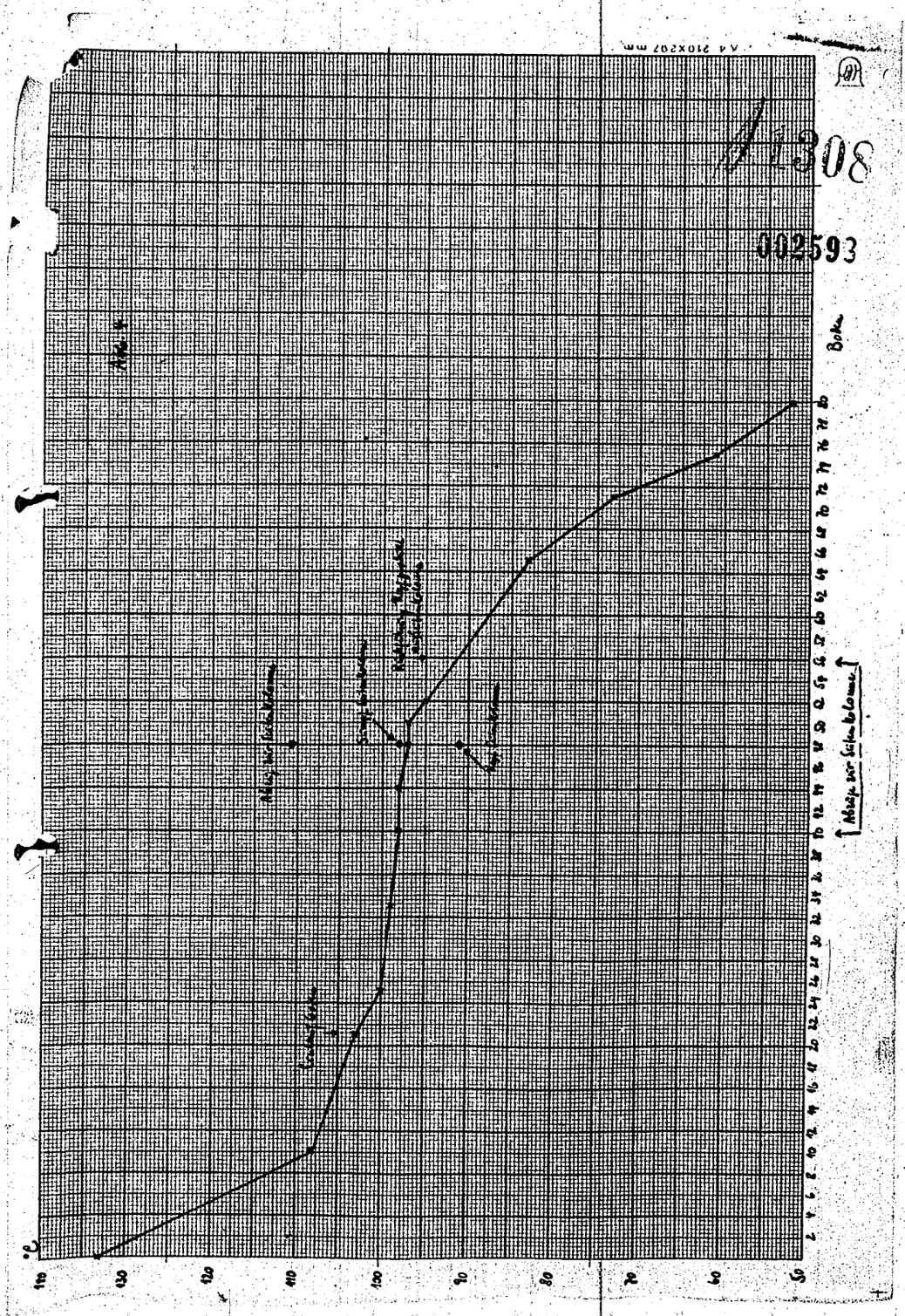
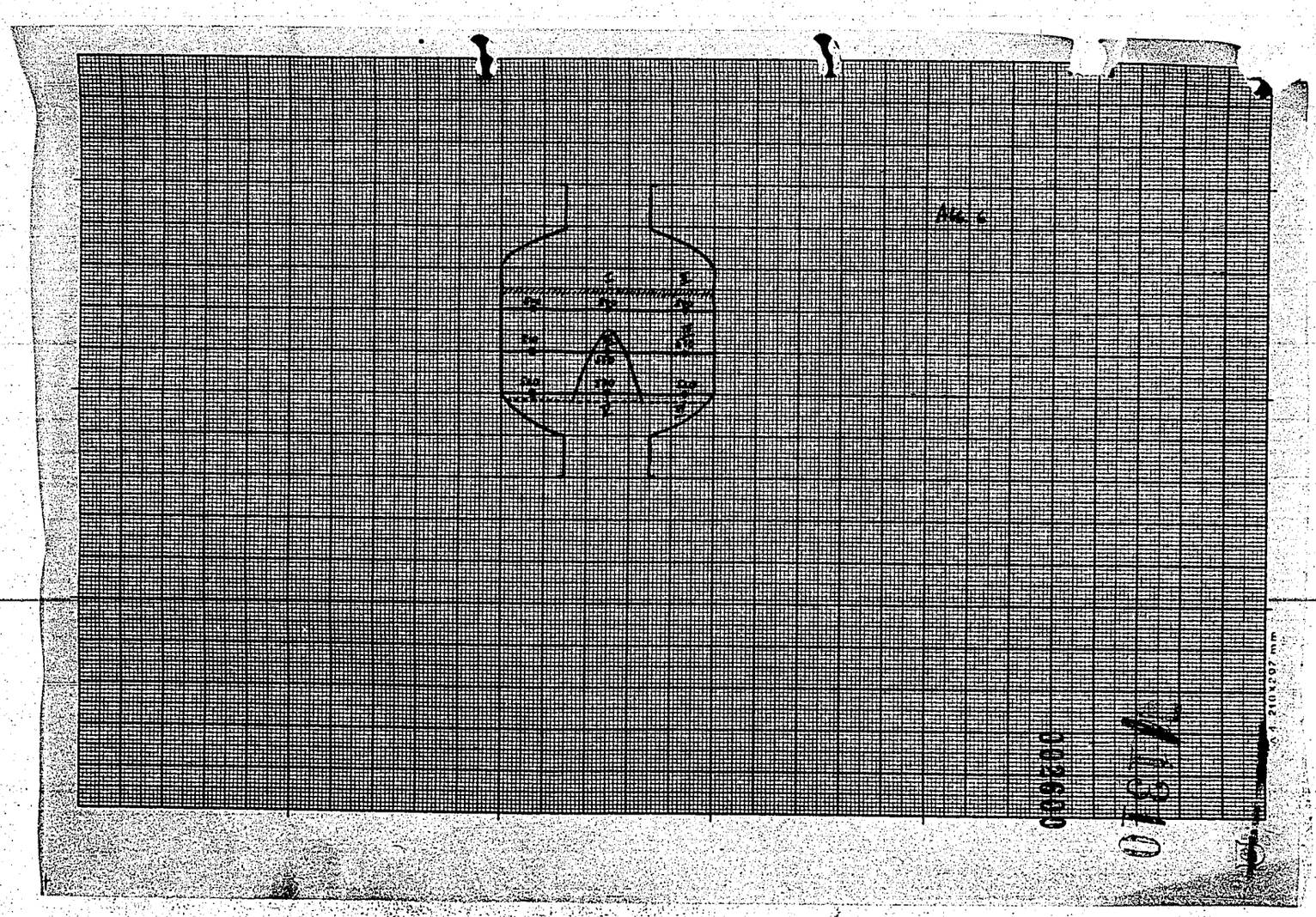

002396

Abb. 3

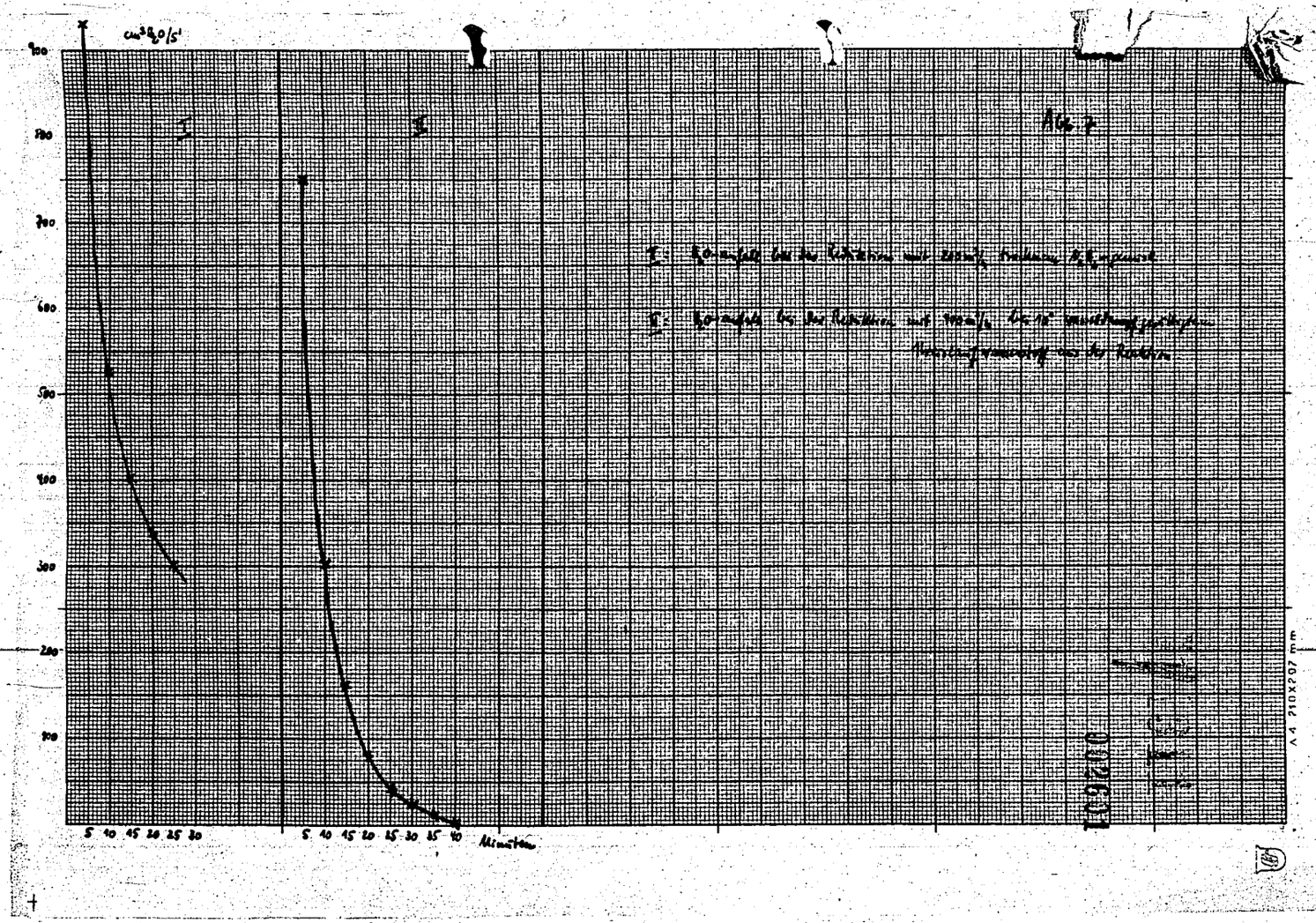


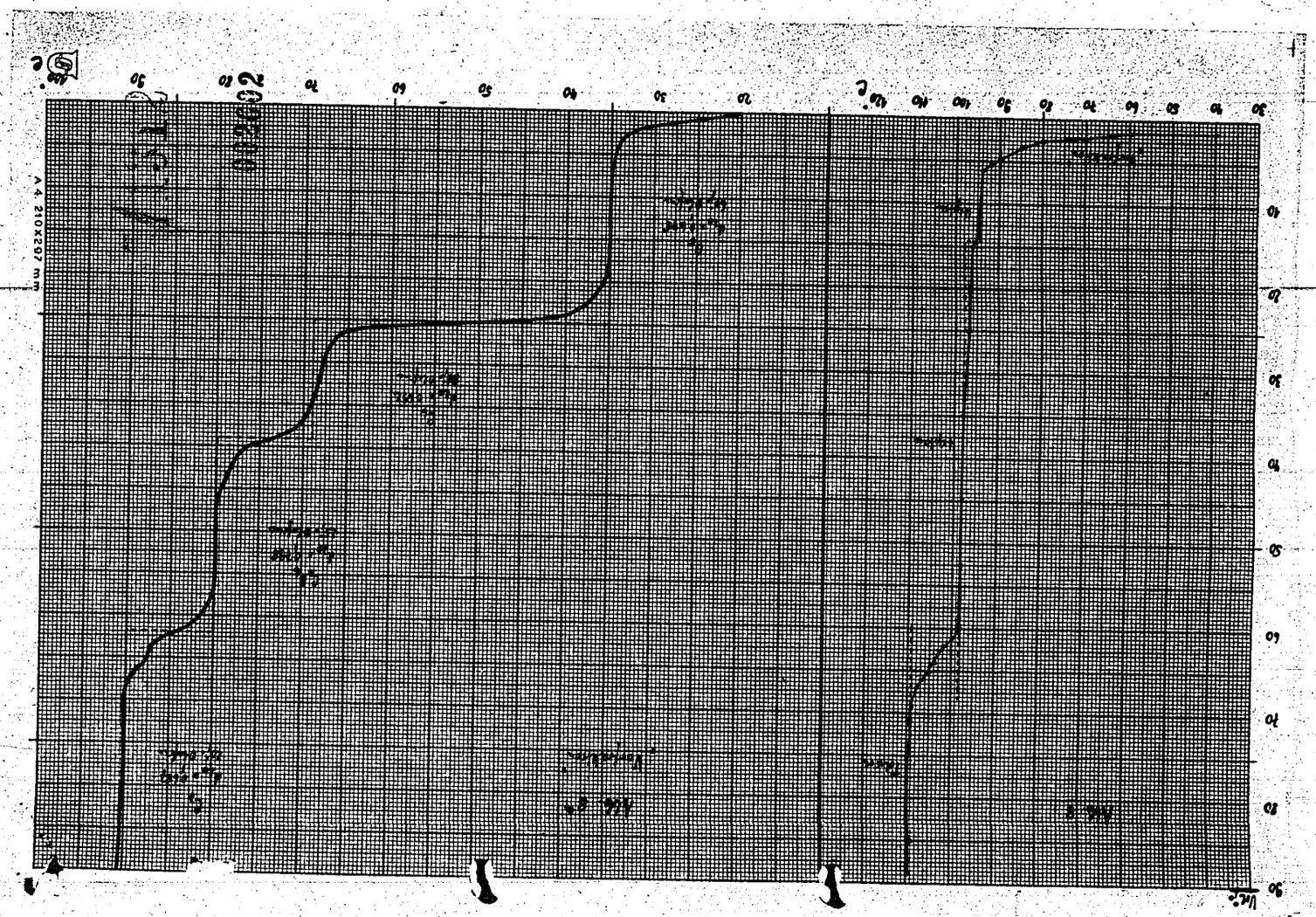
SAFETY FILM

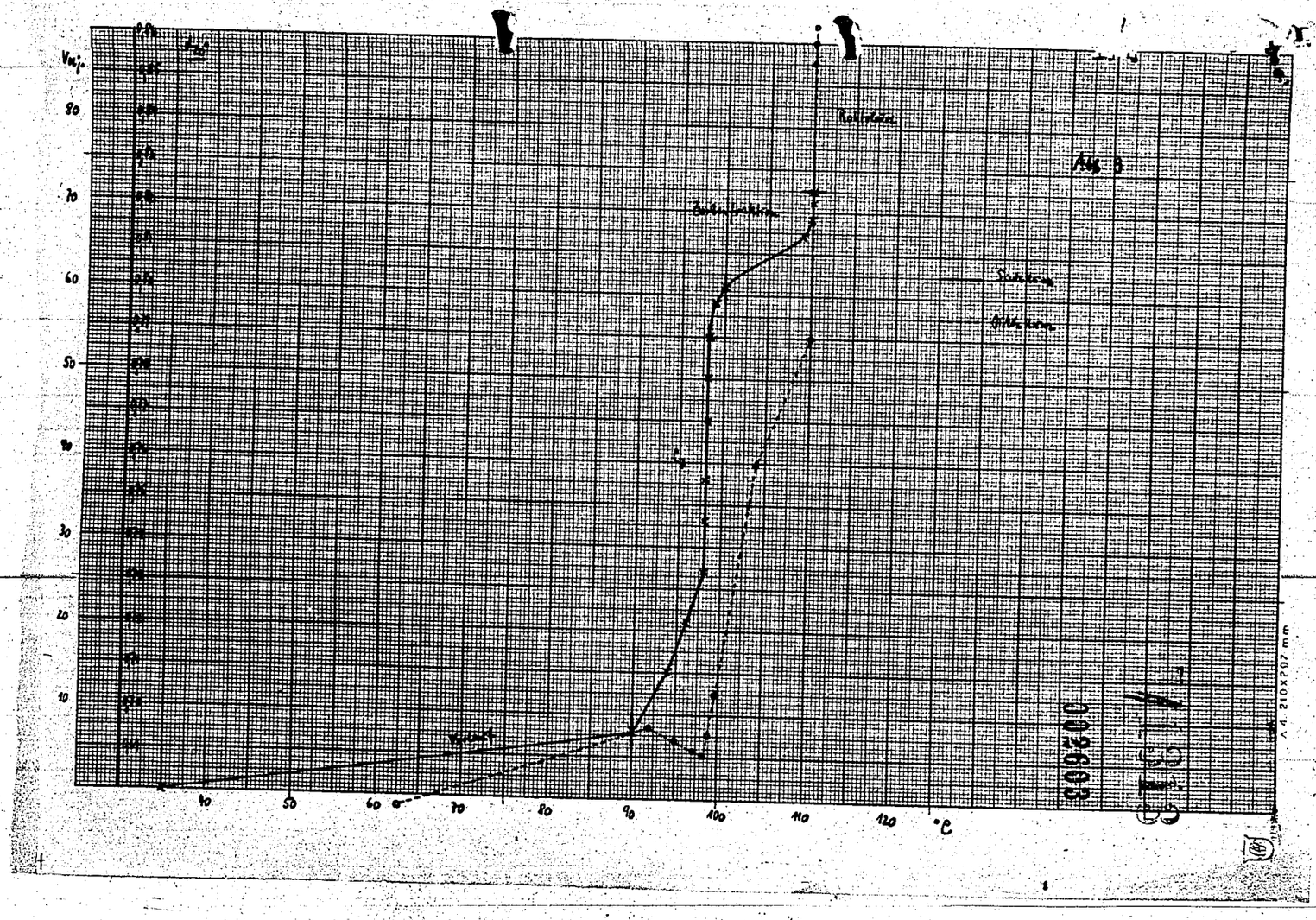

#1308
002593
Abb. 1
Abb. 2
Abb. 3
Abb. 4
Abb. 5
Abb. 6
Abb. 7
Abb. 8
Abb. 9
Abb. 10
Abb. 11
Abb. 12
Abb. 13
Abb. 14
Abb. 15
Abb. 16
Abb. 17
Abb. 18
Abb. 19
Abb. 20
Abb.



EASTMAN


cm³ H₂O/5'
Abb. 2
I: Kornfeld bei der Keimung mit 20mg/l Penicillin G Zusatz
II: Kornfeld bei der Keimung mit 10mg/l Dc 18 Wachstumsregulator
Abnahmeverwendung von der Keimung
Minuten
A4 210x297 mm




Abb. 3
Verdampfung
Siedeverzug
Siedeverzug
Siedeverzug
Verdampfung
°C
40
50
60
70
80
90
100
110
120
10
20
30
40
50
60
70
80
90
A4 210X297 mm

25.April 1940

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

B

Abt.HL - Ol./Fk.
40/4/7

T/1314

002604

Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Göthel
Dr.Schaub

Untersuchung eines durch Destillation aufgeteilten nachbehandelten 10° - Rückstandsöles.

Am 29.Februar ds.Js. berichteten wir über die analytische Untersuchung eines unbehandelten Betriebsproduktes, das durch Vakuumdestillation nacheinander in drei Destillate von V_{50} = 2,16° 5° 11,1°E und einen hochviscosen Brightstock aufgeteilt war. Analog hierzu wurde nunmehr auch ein durch $AlCl_3$-Nachbehandlung gegen Sauerstoff stabilisiertes Öl in dieser Weise zerlegt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind aus den beigefügten Anlagen 1 bis 4 ersichtlich.

1.) Aufteilung (Anl. 1)

Bis zu einer Öltemperatur von 345° konnte nur etwa die Hälfte der eingesetzten Menge überdestilliert werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur hätte auch bei Stickstoffschutz zu Zersetzungen geführt.

2.) Analyse (Anl. 1)

Charakteristisch ist das Ansteigen des Stockpunktes bzw. des Flammpunkte in Richtung auf den Brightstock hin. Bezogen auf die gleiche Viscosität liegen im Allgemeinen die Flammpunkte höher als bei unbehandelten Ölen, eine Erscheinung, die wir bei kräftig nachbehandelten Ölen oft beobachtet haben.

-2-

Durchschrift

A/6 200 000 VI. 39

71315
002605

	J_{30}	Flkt.
unbehandelt	5,-	242°
	11,1	275°
	45,9	322°
nachbehandelt	4,3	246°
	8,4	279°
	41,6	335°

Entsprechend dem hohen Einsatz an $AlCl_3$ = 1,5 % sind die Jodzahlen stark gedrückt; beginnend mit 15 bei dem dünnen 2er Destillat sinken sie mit steigender Viscosität ab und erreichen bei dem Brightstock den Wert 9. -

Von besonderem Interesse ist auch hier der für den Brightstock ermittelte hohe Conradsontest = 0,60, während diese Zahlen für die Destillate 0,10 und weniger betragen.

3.) O_2 Test 150° (Anl. 1 und 2)

Um Unterschiede besser sichtbar zu machen, wurde die Anfangstemperatur der thermischen Messung von 140° auf 150° erhöht. Ein Vergleich der beiden Öltypen läßt die erreichte Stabilisierung erkennen. Trotz erhöhter Temperatur hält z.B. das leichte Destillat statt 54 Min. etwa 130 Min. im Sauerstoffstrom aus, bis es sich um weitere 20°C erwärmt hat. Die Kurven der einzelnen Fraktionen setzen sich hier nicht so scharf gegeneinander ab, wie bei den untersuchten unbehandelten Typ.

4.) Mischungsprüfung mit konz. Schwefelsäure.

Zur Feststellung dieses Testes werden 120 g Öl mit 40 g konz. Schwefelsäure, beide 20° warm, miteinander vermischt.

VI/1316
002606

Die auftretende Temperatursteigerung, vermindert um die Rotationswärme, ergibt die gesuchte Mischungswärme. Vergleichsweise beträgt diese bei dem mittleren Destillat in etwa:

	unbehandelt: $V_{50} = 5,-°E$	nachbehandelt: $V_{50} = 4,1$
nach 5 Min.	1,55°	0,29°
" 10 "	1,95°	0,40°
" 15 "	2,30°	0,40°

Da die geringfügige Reaktionswärme einen Vergleich der Destillationsprodukte unmöglich machte, wurde nur ein Anteil untersucht.

5.) Alterung bei 160° (Anl.3 und 4)

Markante Zahlen werden erhalten, wenn man die Ölanteile 6 Std. lang einer Einwirkung von Sauerstoff bei konstant 160° aussetzt. (Anl.3) Fraglos wird, wie bei dem unbehandelten Öl, auch hier der Brightstock weniger angegriffen als die Destillate; vgl. insbesondere

Eindickung	+ 1 %	statt	+ 13 bis 19 %
Dielektr.Konstante	0,04	"	0,22 " 0,42
Wasser abgeschieden	0,2 cm^3	"	1,8 "2,9 cm^3
Öl abgeschieden	0,1 cm^3	"	0,8 " 2,2 cm^3

Die meisten Meßwerte, ausser der Eindickung, sinken mit steigender Viscosität ab; d.h. also, dünne Destillate werden unter dem Einfluss von reinem Sauerstoff stärker gealtert als höher viscose Destillate. -
Wie grundlegend die Alterungsneigung eines Destillates und eines Brightstocks durch die Nachbehandlung verbessert wurde, zeigen die Tabellen der Anl.4. Hier sind die Zahlen aufgeführt, die sich bei der gleichen Alterungstemperatur ergeben haben. Ausschlaggebend war die Überlegung, dass dünne Destillate aus einem unbehandelten Öl bei 140°

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11317

002607

mit Bromwasserstoff stark reagieren, sodass eine Hydrierung bei 160° überhaupt nicht möglich war. Nur der obige reagierende Acrylsäureester konnte so untersucht werden.

Braun Klar

Anlagen

A/5 220 800 VL 29

Durchschrift

A/5 209 800 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

Q02608

Aufteilung eines AlCl$_3$-Schlammkatalysators durch Destillation.

Ein Betriebsöl F 1596 der RC (V_{50} = 10,7; Jodzahl = 63) wurde in RC mit 1,5 % $AlCl_3$ während 5 Std. bei 170° umgebehandelt, dann entsäuert und im Vak.destilliert, wie ein Destillat von V_{50} = 10,6° entfiel. Ausbeute = 86,7 % bezogen auf Ausgangsmaterial 1596. Dieses Schlammkatalysatoröl wurde bei 3 mm Hg in 3 Destillationsstufen und den Rückstand (Kriechöl) aufgeteilt.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Kriechöl	Rückstand
1. Aufteilung					
Siedebereich (Fl.)	210 – 275°	275 – 310°	310 – 345°	über 345°	über 345°
Anteil	15,2 %	20,– %	18,3 %	46,5 %	100 %
2. Analysen					
d_{20}	0,840	0,850	0,855	0,887	0,875
V_{50}	2,–	4,3	8,4	43,6	18,4
VHIChe	1,53	1,60	1,69	1,79	1,74
NZ	0,03	0,05	0,01	0,01	0,02
VZ	0,08	0,09	0,08	0,04	0,06
Stockpunkt	–56°	–55°	–45°	–25°	–35°
Flammpunkt	148°	246°	272°	295°	257°
Jodzahl	15	14	13	8	12
Cyanidzahl	0,01	[illegible]	0,10	0,50	0,30
3. Ab Temp. 150° (vgl. Diagramm Anl. 2)					
Verdampfung	150 n.19,2°	150 n.5,8°	150 n.19,6°	150 n.6,2°	–
Zeit Zeit	110 Min.	>180 n.	120 n.	>180 n.	–

A/5 209 800 VI. 59 Durchschrift

A/S 209 600 VL 29 Durchschrift

5

1. Destillat 130 Min. + 19,2°C Ind Zeit = 110 Min.
2. " 180 " + 5,8°C > 180 "
3. " 160 " + 19,6°C = 120 "
Sudstock 180 " + 6,2°C > 180 "

°C
172
170
168
166
164
162
160
158
156
154
152
150

0 20 40 60 80 100 120 140 160 Minuten

Destillat
Sudstock

A 4 210x297 mm

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 2

711320

002710

Alterung der Destillationsanteile bei 160°

Die verschiedenen Destillationsteile des unbehandelten Öles wurden 6 Std. bei 160° C ogl. dem Ausgangsöl P 1596.

	leichtes Destillat	mittleres Destillat	schweres Destillat	Rückstand	Gesamt-Öl-
O_2 Aufnahme	10,- %	9,4 %	9,4 %	6,4 %	8,8 %
Kühlluft	860 l	1160 l	1005 l	905 l	1080 l
V_{50}	2,- - 2,26	4,3 - 5,0	8,4 - 10,-	41,6 - 41,9	10,4 - 12,8
Eindickung	+ 15 %	+ 16 %	+ 19 %	+ 1 %	+ 18 %
EZ	5,8	5,-	4,2	2,4	2,8
VZ	21,1	14,4	11,7	8,2	9,1
IK	2,16-2,58	2,19-2,49	2,17-2,39	2,19-2,23	2,22 - 2,31
Δ IK	0,42	0,30	0,22	0,04	0,09
Wasser abg.	2,9 cm³	2,6 cm³	1,8 cm³	0,2 cm³	2,2 cm³
Öl abg.	2,2 cm³	1,3 cm³	0,8 cm³	0,1 cm³	0,6 cm³

A/5 209 800 VI. 29 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

V 1321

002711

Einfluss der Nachbehandlung auf die Alterung bei einem Öldestillat bzw. Brightstock.

Verglichen sind

1.) die mittleren Destillatstreifen der Öle P 451 und 2894 bei der Alterung 6 Std. 140°.

2.) die erhaltenen Brightstocks der Öle P 451 und 2894 bei der Alterung 6 Std. 160°.

	6 Std. 140° altern		6 Std. 160° altern	
	unbehand.	nachbehand.	unbehandelt	nachbehandelt
Öl	P 451	2894	P 451	2894
Probe	mittl. Destill.	mittl. Destill.	Brightstock	Brightstock
V_{50}	5,0°E	4,3°E	45,9	41,6
nach Alterung				
O_2 Aufnahme	16,6 %	4,8 %	10,8 %	6,4 %
Kühlluft	>2298 l	<1450 l	1800 l	905 l
V_{50}	5,0 - 10,6	4,3 - 4,4	45,9 - 76,-	41,6 - 41,8
Eindickung	+ 112 %	+ 2 %	+ 66 %	+ 1 %
EZ	18,9	0,2	12,-	2,4
VZ	50,4	0,7	26,6	8,2
DK	2,11 - 3,21	2,22 - 2,23	2,14 - ?	2,19 - 2,23
+ DK	1,10	0,01	-	0,04
Wasser abgesch.	8,1 cm³	0,1 cm³	4,0 cm³	0,2 cm³
Öl abgesch.	3,3 cm³	0,05 cm³	1,5 cm³	0,1 cm³

A/5 209 000 VI. 29 Durchschrift

SAFE FILM

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.HL - Tr/Hn. 22. April 1940.
40/4/6

V 1132 V1 2K

002712

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. V e l d e

Betrifft: Bericht über die Aufarbeitung von gebrauchtem Kontaktöl.

Ergänzend zu dem anliegenden Bericht über die Aufarbeitung von Kontaktöl möchte ich noch bemerken, daß zur restlosen Vernichtung des Kontaktöles von uns eine Verbrennungsmethode vorgeschlagen worden ist derartig, daß die bei der Abschwelung entstehende Asche in einem Knetwerk mit dem Kontaktöl bzw. dem bei der Grumsolbehandlung anfallenden sehr fast körnigen Materialien gemischt wird, so daß eine gut schaufelbare Masse entsteht. Diese wird dann bei niederen Temperaturen bis zu etwa 600° abgeschwelt. Die entstehende Asche ist ein sehr brauchbares Bleichmedium. (s.frühere Berichte von Herrn Dr.Goethel). Nach meiner Ansicht muß das Verfahren sich technisch sehr leicht durchführen lassen, während die von Herrn Wilcke vorgeschlagene und von mir immer grundsätzlich bekämpfte Verbrennung des Kontaktöles wohl nie zu einem praktischem Erfolg führen wird.

Baum

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. HB - Cl./Fk.

22.April 1940 V1/K

002713

11323

Bericht über die Aufarbeitung von gebrauchten Kontaktölen.

Nachdem die Verarbeitung von Kontaktöl, das bei der Synthese oder Nachbehandlung unserer Öle erschöpfend verwandt wurde, erneutes Interesse gewonnen hat, geben wir anbei eine kurze Zusammenstellung der in dieser Richtung bei uns seit 1935 durchgeführten Versuche. -

1.) Analyse.

Kontaktöl, eine mehr oder weniger schleimflüssige bis plastische Masse, enthält neben unzersetztem $AlCl_3$ und $AlCl_3$-Molverbindungen noch flüssige Anteile von teilweise Ölähnlicher Beschaffenheit. Infolge Abspaltung von HCl während der Polymerisation ist das Molverhältnis Al:Cl auf 1: 2,6 bis 2,3 gesunken. Vgl. Anl. 1. Es hat eine starke Neigung zur Verharzung; wird ein Tropfen ein auf einer Glasplatte 3 Tage der Luft ausgesetzt, so trocknet er zu einer klebrigen Masse ein. Diese Verharzbarkeit bleibt bestehen, wenn man Kontaktöl bei 120° mit 1 % Tonsil behandelt (Vers. 1413); die Kohzahl BV betrug

vor der Tonsilbehandlung 88 mg/ 100 g
nach " " 104 mg/ 100 g

HCl Gas wird bei 80° nicht von Ktöl aufgenommen, auch tritt hierbei keine Veränderung der schleimigen Struktur ein (Vers.1715).

2.) Organische Lösungsmittel.

Die Masse ist löslich in Benzol, Tetralin, Chloroform, Chlorw dgl. unter starkem Erwärmen in Äther, wenig in Aceton oder Benzin. Extrahiert man mehrfach mit kaltem Benzin, so erhält man wenig Öl, dessen Menge bei Wiederholung ab- und dessen Viscosität zunimmt. Bei höheren Temperaturen verbleiben harzartige Krusten. Mittels gesättigtem Fischerbenzin wurden bei

-2-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002714

11324

80° etwa 8 % als dunkle Schmiere herausgelöst (Vers.1451).

Eine Sonderstellung nimmt Dioxan insofern ein, als seine Gegenwart bei der Durchführung der Synthese mittels $AlCl_3$ blockierend wirkt. Mit diesem Lösungsmittel läßt sich unverändertes $AlCl_3$ glatt aus dem gebrauchten Kätl abtrennen. Die zunächst grüne Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit aus sich auf 45°, wobei ein brauner, gut filtrierbarer Niederschlag entsteht. Die filtrierte Lösung wird bald erneut trübe. Die Ausfällung wird vollständig, wenn man von vornherein dem Kätl ausser Dioxan auch Benzin zusetzt. (Vers. 1710).

3.) Extrahieren mit Dioxan und Benzin.

Die Durchführung eines solchen Versuches zeigt Anl.2. Die Abtrennung des $AlCl_3$ lohnt nicht, da viel HCl verloren geht. Die gewinnbaren Destillate sind durch Asphaltstoffe verunreinigt. Die Summe des C + H gehaltes liegt bei 92 bis 96 %.

4.) Zersetzen mit wässrigen Flüssigkeiten.

Verwandt wurden Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser. Ihre Anwendung bedeutet eine Vernichtung des im Kätl noch enthaltenen $AlCl_3$. Über die gemachten Beobachtungen ist Folgendes zu sagen:

a) Natronlauge. Zunächst vermischen wir unter Kühlung Kätl mit 20 %iger Natronlauge und destillieren aus dem Gemisch erst mit Wasserdampf, dann in einer 2. Phase mit auf 400° überhitzten Dampf die öligen Anteile ab. Die Zersetzung verlief trotz Eiskühlung sehr heftig. Es musste das Reaktionsprodukt mit Säure neutralisiert werden, da sonst eine H_2O Dampfdestillation wegen überaus starken Schäumens undurchführbar blieb. Man gewinnt aus 100 T. Kätl 64 T. Öl, die zu 2/3 im Vakuum über 200° sieden (Vers.1719). Dieses Öl > 200° hat : V_{50} = 17,5° VPolhöhe = 2,49 Ramsbottom = 0,70 %.

-3-

002715
11325

air min. Eindickung = 1720 % (Vers.1723). Es fällt also ein Schmieröl von schlechter Qualität an.

b) Schwefelsäure. Die Zersetzung mit 20 %iger Säure verlief ebenfalls unter starker, schwer zu regulierender Wärmeentwicklung. Nach gestaffelter H_2O D.Destillation fielen 65 % Öle an, von denen 60 % über 220° sieden. (Vers.1719). Der Nachteil dieses Verfahrenweges liegt offenbar in der Korrosionsgefahr der hier freiwerdenden HCl.

c) Wasser. Man zersetzt je nach dem Charakter des vorliegenden Kübles mit kaltem oder warmen Wasser, reinigt die obere schmutzige Ölschicht mit Wasser, Schwefelsäure, Natronlauge, verdünnt gegebenenfalls mit Benzin, filtriert und destilliert. Schon die niedrigviscose Fraktion 200 - 220° ist tiefdunkelrot, der Rückstand > 265° ist schwarz, unbeweglich, zähflüssig (Vers.1709). Die erhaltenen Destillate lassen sich mit Tonsil nicht aufhellen und mit konz. Schwefelsäure der hohen Teerbildung wegen nicht raffinieren.

Ein Zusatz von gefälltem $CaCO_3$ zum Zersetzungswasser erweist sich als günstig, da die Emulgierungsneigung zurückgeht. Auch bleibt die Ölschicht sauber und schäumt wenig. Ein Durchführungsbeispiel gibt Anl.3. Polhöhe, VZ, Verteerungszahl, Ramsbottom und air min. beweisen, dass nur ein schlechtes Öl erhalten werden kann. - Anl. 4 enthält die Analysenzahlen, wenn man ohne Wasserdampf destilliert (Vers.1755). Auffallend ist wieder die starke Eindickung durch die air. min. Methode bei 200° = 3200 %.
Laut exakten Messungen an verschiedenen Kübltypen werden bei der Zersetzung mit Wasser je g 93 bis 106 cal. frei.-

Aufgrund der durchgeführten Ölanalysen scheint es notwendig, die erhaltenen, von nur einem Teil der Asphaltstoffe durch Destillation befreiten Öldestillate einer Nachbehandlung mit $AlCl_3$ zu unterziehen. Dadurch werden deren Eigenschaften ohne Zweifel verbessert. (Anl.5). Indessen bedeutet es einen Umweg, zunächst das im Kübl vorhandene $AlCl_3$ zu zerstören und dann doch in frischer Form wieder zuzusetzen.

-4-

EASTMAN

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

11326
002716

5.) Erhitzen mit Grammeil.

Wir haben deswegen einen einfacheren Weg ausgearbeitet, über den wir am 21.Juli 1939 berichteten. Hier wird das anfallende Ktöl zunächst für die Nachbehandlung des Sauerstoff-instabilen Schmieröles verwandt und sodann durch Zugabe von Grammeil und Erhitzen auf 220 - 230°C in eine körnige, leicht filtrierbare und transportable Form übergeführt. Sollte die Nachbehandlung als normale Betriebsmassnahme fortfallen, so teilt man das Ktöl durch ein dünnes Medium wie Dieselöl oder Schmierölvorlauf auf, gibt Grammeil zu und erhitzt lange genug auf die oben erwähnte Temperatur von 220 - 230°.

Anlagen.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1
002717
Fl 1327

Analyse einiger Kontaktöle aus 1942

1.) 10 g des gut durchmischten dickflüssigen Kontaktöles wurden direkt verascht. Ein Teil des $AlCl_3$ kann hierbei sublimieren.

2.) 100 g wurden langsam in 300 cm³ eingekühlten Äther eingetragen; Ätherlösung in Wasser gegossen. Untersuchung der ätherischen und wässrigen Schicht.

	1942			
	1	2	3	4
Asche durch Verglühen Asche gelbbraun	10,2 %	9,35 %	7,- %	6,7 %
Al_2O_3 durch Fällung	9,03 %	13,66 %	8,03 %	7,09 %
Al also	4,79 %	7,24 %	4,26 %	3,71 %
Wasserlösl. Cl	16,26 %	18,93 %	16,00 %	11,93 %
Ätherlösl. Cl	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,02 %
Gesamt Cl	16,27 %	18,96 %	16,01 %	11,95 %
Molverhältnis Al : Cl	1 : 2,6	1 : 2,0	1 : 2,9	1 : 2,3

2. Probe 1 (1942)

Benzinlösl. im KCl	15,15 %
Ätherlösl. " "	69,5 %
Al : Cl	1 : 2,3

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

002717

11327

Analyse einiger Kontaktöle aus [redacted]

1.) 10 g des gut durchmischten dickflüssigen Kontaktöles wurden direkt verascht. Ein Teil des $AlCl_3$ kann hierbei sublimieren.

2.) 100 g wurden langsam in 300 cm³ eingekühlten Äther eingetragen; Ätherlösung in Wasser gegossen. Untersuchung der ätherischen und wäßrigen Schicht.

	1949			
	1	2	3	4
Asche durch Verglühen	10,2 %	9,55 %	7,- %	6,7 %
Asche gelbbraun				
Al_2O_3 durch Fällung	9,03 %	13,66 %	8,03 %	7,09 %
Al also	4,79 %	7,24 %	4,26 %	3,71 %
Wasserlösl. Cl	16,26 %	18,93 %	16,00 %	11,93 %
Ätherlösl. Cl	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,02 %
Gesamt Cl	16,27 %	18,96 %	16,01 %	11,95 %
Molverhältnis Al : Cl	1 : 2,6	1 : 2,0	1 : 2,9	1 : 2,5

Zu Probe 1 (1932)

Benzinlösl. in KtCl	15,15 %
Ätherlösl. " "	69,5 %
Al : Cl	1 : 2,3

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002718 Anlage 2

11328

Extrahieren des Kondaktöles mit Dioxan und dann mit Benzin.

1000 g Rtöl, enthaltend 10,5 % Asche, wurden mit 1 l Dioxan 3 Std. gerührt, T steigt von selbst auf 60°, HCl Entwicklung. Man gibt 1,5 l gesättigtes Benzin 70 - 120° zu, rührt 16 Std. kalt, filtriert ab.

1.) **Filtrationsrückstand.**

Schwarz, brüchig, raucht stark, ungetrocknet 660 g. Analyse: 35,03 % C, 6,86 % H = 5,1 : 1, 15,4 % Asche, getrocknet 37,9 % Asche. Erzeugt aus Benzin nur 1 % Schmieröl, da Dioxan die polymerisierende Wirkung von $AlCl_3$ blockiert.

2.) **Filtrierten (1)**

wurde mit Soda gereinigt, bis 150° abdestilliert, dann im Vakuum unter erheblichem Schäumen aufgeteilt. Einmalig Vak. = 100 % gesetzt.

Fraktionen:

	bis 80°	7,7 %	
	80-120°	3,5 %	
	120-160°	0,9 %	
	160-200°	3,9 %	
x)	200 -240°	7,4 %	enthält 82,28 % C, 11,98 % H = 6,9 : 1
	240-280°	30,- %	" 84,02 % C, 12,66 % H = 6,6 : 1
	280-320°	27,2 %	" 80,54 % C 11,97 % H = 6,7 : 1
	Rstd.	19,4 %	asphaltähnlichen unbeweglich
		100,- %	

x) Beim Zerstäuben bleibt viel Asphalt zurück.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002718 Anlage 2

11328

Extrahieren des Kontaktöles mit Dioxan und dann mit Benzin.

1000 g Ktöl, enthaltend 10,5 % Asche, wurden mit 1 l Dioxan 3 Std. gerührt, t steigt von selbst auf 60°, HCl Entwicklung. Man gibt 1,5 l gesättigtes Benzin 70 - 120° zu, rührt 16 Std. kalt, filtriert ab.

1.) Filtrationsrückstand.

Schwarz, brüchig, raucht stark, ungetrocknet 660 g. Analyse: 35,03 % C, 6,86 % H = 5,1 : 1, 15,4 % Asche, getrocknet 37,9 % Asche. Erzeugt aus Benzin nur 1 % Schmieröl, da Dioxan die polymerisierende Wirkung von $AlCl_3$ blockiert.

2.) Filtriertes Öl

wurde mit Soda gereinigt, bis 150° abdestilliert, dann im Vakuum unter erheblichem Schäumen aufgeteilt. Einsatz Vak. = 100 % gesetzt.

Fraktionen

	bis 80°	7,7 %	
	80-120°	3,5 %	
	120-160°	0,9 %	
	160-200°	3,9 %	
x)	200 -240°	7,4 %	enthält 82,28 % C, 11,98 % H = 6,9 : 1
	240-280°	30,- %	" 84,02 % C, 12,66 % H = 6,6 : 1
	280-320°	27,2 %	" 80,54 % C 11,97 % H = 6,7 : 1
	Rstd.	19,4 %	asphaltähnlichm unbeweglich
		100,- %	

x) Beim Zerstäuben bleibt viel Asphalt zurück.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002719 Anlage 3

11329

Zersetzung von Kontaktöl mit Wasser und $CaCO_3$ dann Wasserdampfdestillation.

1148 g Ktöl wurden durch 2 l Wasser, in die 50 g gefälltes $CaCO_3$ suspendiert waren, unter Rühren zersetzt, alsdann die Ölschicht abgetrennt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Mässiges Schäumen, 47 g Rückstand im Kolben. Es fielen, bezogen auf Ktöleinsatz 62,1 % Destillat an, die durch Destillation wie folgt aufgeteilt wurden(Vers.1734)

Destillat bis 160° Atm.	9,9 %
" " 200° Vak.	11,1 %
Verlust Vak.	0,7 %
Hauptöl > 200° Vak.	40,4 %
insgesamt	62,1 %

Analyse des mit 10 % Tonsil behandelten Hauptöles:

d_{20}	0,899
V_{50}	18,6° E
VPolhöhe	2,64
NZ	0,20
VZ	1,12
Asche	0,003 %
Ramsbottom	0,53 %
Verteerungszahl	Ausscheidungen
Kokszahl	19,8 mg/100 g
air ring V_{50}	+1338 %
" VPH	2,89

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

002820 / 11330

Zersetzung von Kontaktöl mit Wasser und $CaCO_3$, keine Wasserdampfdestillation.

Nach Zersetzung mit Wasser und $CaCO_3$ wurde die oben-auf schwimmende dunkle Ölschicht nicht mit H_2O Dampf destilliert, sondern nach Behandlung mit 5 % Tonsil im Vakuum fraktioniert.(Vers.1755).
Die Vak.Fraktion 280 - 320° zeigte:

d_{20}	0,884
V_{50}	8,0°E
VPolhöhe	2,45
Stockpunkt	-36°
SZ	0,17
VZ	0,45
Ramsbottom	0,31 %
Kokszahl	1,65 mg/100 g
Verteerungszahl	0,76 %
Air min. V_{50}	+ 3200 ‰

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 5

002821

11331

Nachbehandlung des aus gereinigtem Kontaktöl gewonnenen Destillates.

Nach Zersetzung des Kätles mit Wasser + $CaCO_3$ wurde die abgetrennte ölige Schicht im Vakuum destilliert. Das Vak. Destillat 200 - 320° ergab (Vers.2086):

1.) Vor der Nachbehandlung
Öl schwarz, auch mit grossen Mengen Tonsil nicht aufzuhellen.

V_{50}	= 5,8°
Flpkt.	= 160°
NZ	= 0,11
VZ	= 0,79
Ramsbottom	= 0,29

thermo. Stabilität 325°

V_{50} sinkt auf	75 %
Flpkt. " um	65°C

2.) Nach der Nachbehandlung: 3 % $AlCl_3$ 3 Std. 180°
Läßt sich mit Tonsil leicht aufhellen, Farbe rotbraun, schöne Fluorescens

V_{50}	= 12,1°
Flpkt.	= 225°
NZ	= 0,005
VZ	= 0,17
Asche	= 0,055 %
Ramsbottom	= 0,37
Conradson	= 0,53

thermo. Stabilität 325°

V_{50} bleibt auf	100 %
Flpkt. sinkt um	5°C

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt.HL - Cl./Fk.
40/4/5

30.April 1940

002822 11332 V6/K

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. V e l d e.

Versuche über die Herstellung von Flugölen.

Im nachfolgenden berichten wir über die Herstellung von Flugölen aus oberer Schicht oder Rückstandsölen mittels verschiedener Mengen $AlCl_3$ bei 170 bis 200°. Besonders interessieren die Fragen,

1) welchen Einfluss das Ausgangsmaterial auf die Analysenwerte des nachbehandelten Flugöles - namentlich auf die Alterung mit Sauerstoff - hat. Es stellt sich heraus, dass das Anfang 40 erzeugte Betriebsprodukt ein wesentlich stabileres Endprodukt ergibt als das Herbst 39 hergestellte.
2) ob durch extreme $AlCl_3$-Behandlung analytisch ein Sondereffekt sichtbar wird. Die Frage muss hinsichtlich der Sauerstoffestigkeit verneint werden; die thermische Stabilität allerdings wird noch um einige Prozente verbessert.

1.) **Versuche Herbst 39. Erreichte Stabilität mässig.**
(Anlage 1 bis 6)

Im Juli vorigen Jahres wurde in der Betriebsanlage der RB noch eine Nachbehandlung mit mässigen Mengen (0,75 %) $AlCl_3$ durchgeführt. Ein aus einer solchen oberen Schicht destilliertes Flugöl K 1650 gibt die Analysenwerte der Anl.1. Nach einer 6-stündigen Alterung mit Sauerstoff bei 160° zeigt das Öl:

-2-

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 209 000 VI. 39 Durchschrift

Eindickung	= 91 bis 122 %
VZ	= 40
+ DK	= 0,75
Wasser abgesch.	= 4,4 bis 7,3 cm³

Um festzustellen, wie sich die Erhöhung des $AlCl_3$-Einsatzes über 0,75 % auswirkt, wurde lt. Anl.2 eine unbehandelte obere Schicht mit 0,75 und 1,5 % $AlCl_3$ auf 170° erhitzt. Der Conradson bleibt auf dem gleichen Wert, die Jodzahl sinkt naturgemäss. Die Zahlen nach der 160°-Alterung liegen wohl etwas günstiger, aber doch in der Grössenordnung der Anl.1:

	0,75 %	1,5 %
Eindickung	158 %	107 %
VZ	46,8	40,8
+ DK	0,93	0,71
Wasser abgesch.	9,1 cm³	7,6 cm³.

Das Gebiet unter 0,75 % streiften wir in der Versuchsreihe Nr. 2802.
Wir erhielten:

	0,3 %	0,6 %	1 % $AlCl_3$
Jodzahl	86	64	33
Conradson	0,17	0,28	0,33

Man beobachtet also hier ein Ansteigen des Conradsonwertes mit steigendem $AlCl_3$-Einsatz. Ob es sich hier um eine grundsätzliche und reproduzierbare Erscheinung handelt, muss man bei der starken Schwankung des Conradsons in den sonstigen untersuchten Ölproben bezweifeln. -

Intensiviert man die Einwirkung des $AlCl_3$, indem man ein bereits nachbehandeltes Betriebsöl erneut noch zweimal der Einwirkung von 0,5 bis 1,5 % $AlCl_3$ aussetzt, so ergeben sich daraus unter erheblichen Verlusten die extremen Öle

A/5 209 600 VI. 39 Durchschrift -3-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11334

über Anl.3. Die Analysenzahlen der bei 160° im Sauerstoffstrom gealterten Öle zeigen, dass eine weitere, zusätzliche Verbesserung in der Stabilität nicht eingetreten ist:

Eindickung	87 bis 122 %
VZ	37 " 43,3
+ DK	0,46 " 0,82
Wasser abgesch.	5,3 " 8,8 cm³.

So unterscheidet sich denn auch die Analyse eines 1 x und 3 x mit $AlCl_3$ stabilisierten Öles, die beide in Mengen von 100 kg hergestellt waren, praktisch nicht voneinander Anl.4).-

Trotzdem darf nicht vergessen werden, dass an sich die einmalige Einwirkung des Metallchlorides die Empfindlichkeit des synthetischen Öles gegen heissen Sauerstoff in sehr erheblichem Umfang beseitigt hat. Dieser grosse Unterschied kommt überzeugend durch die Alterung bei 140° zum Ausdruck (Anl.5).
Hier geht:

die Eindickung	von 83 bis 100 %	auf 0	bis 3 %	
VZ	" 27 " 37,2	" 1,7	" 0,01	
das oxidat.Wasser	" 5,6 " 5,8 cm³	" 0,29	" 0,07 cm³	

zurück.

Demgegenüber sind Unterschiede in sonstigen Analysendaten, wie Conradson und Harzasphalt, unter Berücksichtigung der bei den Proben beobachteten Schwankungen, nicht festzustellen.

A/5 209 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

11334

der Anl.3. Die Analysenzahlen der bei 160° im Sauerstoffstrom gealterten Öle zeigen, dass eine weitere, zusätzliche Verbesserung in der Stabilität nicht eingetreten ist:

Eindickung	87 bis 122 %	
VZ	37 "	43,3
+ EK	0,46 "	0,82
Wasser abgesch.	5,3 "	8,8 cm^3.

So unterscheidet sich denn auch die Analyse eines 1 x und 3 x mit $AlCl_3$ stabilisierten Öles, die beide in Mengen von 100 kg hergestellt waren, praktisch nicht voneinander Anl.4).-

Trotzdem darf nicht vergessen werden, dass an sich die einmalige Einwirkung des Metallchlorides die Empfindlichkeit des synthetischen Öles gegen heissen Sauerstoff in sehr erheblichem Umfang beseitigt hat. Dieser grosse Unterschied kommt überzeugend durch die Alterung bei 140° zum Ausdruck (Anl.5).
Hier geht:

die Eindickung	von 83	bis 100 %	auf	0	bis 3 %		
VZ	" 27	" 37,2	"	1,7	" 0,01		
das oxydat.Wasser	" 5,6	" 5,8 cm^3	"	0,29	" 0,07	cm^3	

zurück.

Demgegenüber sind Unterschiede in sonstigen Analysendaten, wie Conradson und Harzasphalt, unter Berücksichtigung der bei den Proben beobachteten Schwankungen, nicht festzustellen.

- 4 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002824 11335

2.) Versuche Anfang 1940- Erreichte Stabilität mehr gross.
(Anlage 7 bis 9)

Die Fortführung der Versuche über den Dezember 39 hinaus mit anderem Betriebsöl ergab nun die überraschende Erkenntnis, dass die Alterungsbeständigkeit wesentlich vorgetrieben werden kann. Da die nebenstehenden Bedingungen oder Apparate in keiner Weise abgeändert wurden, muss dieser Effekt in einem günstigeren Ausgangsöl zu suchen sein.

Es wurden Mengen von 0,25 bis 1 % $AlCl_3$ einmal oder zweimal bei 170 bzw. 200° angewandt.

Das Ausgangsöl hatte $V_{50} = 10°E$. Um zu einem 20 er Öl zu gelangen, mussten 48,7 % entsprechend einer Ausbeute von 51,3 % abdestilliert werden.

Schon bei zweimaliger Behandlung 170° mit 0,5 % und mehr $AlCl_3$ wird der erreichte Fortschritt ersichtlich; die bei 160° gealterten Öle haben (Anl.7):

Eindickung	45 bis 48 %
VZ	18,3 - 22,3
+ DK	0,36 - 0,40
Wasser abgesch.	0,9 - 3 cm^3.

Die thermische Stabilität erreicht bestenfalls 89 % bezogen auf V_{50}.

Ganz hervorragende Alterungszahlen werden erreicht, wenn die Temperatur von 170° auf 200° gesteigert wurde. Die einmalige bzw. zweimalige Nachbehandlung ergab folgende Alterungswerte als Messzahlen für die erreichte O_2-Stabilität (Anl.8 und 9):

A/5 200 800 VI. 39 Durchschrift -5-

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002825 11336

	einmal Anl. 8	zweimal Anl. 9
Eindickung	1 bis 10 %	1 bis 15 %
VZ	2,2 - 3,2	0,2 - 2,6
+ IK	0905 - 0,10	0,01 - 0,12
Wasser abgesch.	0,1 - 1 cm³	0,1 - 0,6 cm³
Therm.Stabilit. V_{50}	87 - 91 %	92 - 96 %

Der erreichte Fortschrifft gegenüber den im Herbst unter - suchten Ölen ist enorm. Demgegenüber tritt der durch die 2.Nachbehandlung erzielte Zusatzeffekt kaum in Erscheinung; erässert sich in einer geringen Steigerung der thermischen Stabilität.
Bei allen 12 Ölen der Anl. 7 bis 9 liegen Conradson und Harzasphaltgehalt in derselben Grössenordnung.

Aus den letzten Versuchen 2854 und 2855 ergibt sich die Erkenntnis, dass bei FlugÖlen die Nachbehandlung bei nicht zu niedrigen Temperaturen erfolgen darf. 200°C bedingen bessere Ergebnisse als 170°.

Anlagen.

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Anlage 1

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002826

011337

Destillation einer im Betrieb nachbehandelten Oberen Schicht auf Flugöl.

Eine im Ölbetrieb nachbehandelte, entchlorte ob. Schicht wurde Juli 1939 in der Lurgi HL auf ein 16er Ratdestl abdestilliert.

1.) Analyse K 1650

d_{20}	= 0,862	Conradson	= 0,42
V_{50}	= 18,35	Harzasphalt	= 1,34 %
V Polhöhe	= 1,88	Hartasphalt	= 0,017 %
Stockpkt.	= -27°	O_2 Test 140° Juli:	180 M.4°, I.Z.>180 M.
Verdampfbark.	= 1,50 %	" Sept.	180 M.17,5° I.Z. 130 M.
Flpkt.	= 284°	O_2 Test 160° Juli	121 M.19,9° I.Z. 90 M.

2.) Alterung 6 Std. 160° Drei Parallelbestimmungen.

2757

01 K 1650	1	2	3
O_2 Aufnahme	13,- %	14,9 %	15,2 %
Kühlluft	1145 l	-	1211 l
Eindickung + V_{50}	92 %	122 %	91 %
NZ	18,-	18,1	19,9
VZ	42,2	40,1	33,3
EK	-	2,16 → 2,89	2,25 → 3,05
+ EK	-	0,73	0,78
Wasser abgeschieden	4,4cm³	7,3 cm³	6,9 cm³

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 2

002827 11338

Stabiles Flugöl durch Nachbehandlung einer unbehandelten oberen Schicht aus dem Ölbetrieb.

Die obere Schicht wurde August 39 im Hauptlaboratorium mit 0,75 % bzw. 1,5 % $AlCl_3$ nachbehandelt, dann entchlort, destilliert und bei 160° gealtert. – Ausgangsmaterial ergab bei der Destillation für sich das gleiche Ausbringen wie nach der Behandlung mit 0,75 % $AlCl_3$ (Vers. 2811).

	1 0,75 % $AlCl_3$	2 1,5 % $AlCl_3$
Einsatz obere Schicht	4000 g	4000 g
nachbehandeln	0,75% $AlCl_3$ 4 Std.170°	1,5 % $AlCl_3$ 4 Std. 170°
Einsatz im Vak.Destillat	89,9 %	88,8 %
Vak. Destillat	38,7 %	48,8 %
Rückstandsöl	50,7 %	39,5 %
d_{20}	0,861	0,861
V_{50}	19,1	19,-
V Polhöhe	1,70	1,77
Conradson	0,26 %	0,28 %
Jodzahl	37	8
O_2 Test 140°	180 M. 3,3°C	180 M. 1,6°C
" Ind.Zeit	>180 M.	>180 M.
Alterung 6 Std.160°	ø 2 Werte	
O_2 Aufnahme	12,4 %	10,8 %
Kühlluft	1326 l	1411 l
Eindickung + V_{50}	158 %	107 %
NZ	19,8	16,3
VZ	46,8	40,8
ZK	2,23→3,16 =+0,93	2,22→2,93 =+ 0,71
Wasser abgeschieden	9,1 cm^3	7,6 cm^3

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 3

002828 E 1339

Extreme Nachbehandlung eines Betriebsöles.

Ein nachbehandeltes Betriebsöl EB mit V_{50} = 8°E wurde 2 mal je 3 Std. bei 170° nachbehandelt, dann entaschert und destilliert.

	1 nur destilliert	2 2 x 0,5 %	3 2 x 1 %	4 2 x 1,5 %
Einsatz 8°Öl	1500 g	2500 g	2500 g	2500 g
$AlCl_3$	-	2 x 0,5 %	2 x 1 %	2 x 1,5 %
erhitzen	-	2 x 3Std.170°	2x3 Std.170°	2x3 Std.170°
Vak.Destillat	41,2 %	38,6 %	40,4 %	52,9 %
Restöl	58,5 %	56,8 %	44,4 %	37,2 %
V_{50}	18,7	17,9	18,2	18,5
V Polhöhe	1,79	1,78	1,79	1,73
Flpkt.	295°	294°	299°	304°
Conradson	0,25	0,10	0,18	0,21
Harzasphalt	3,94	2,19	3,27	3,9
Stockpkt.	-33°	-29°	-36°	-34°
O_2 Test 140° nach 4 Kontakten	85 M. 19,6°	180 M.11,6°	180 M.2,9°	180 M. 4°
Alterung 6 Std. 160°				
O_2 Aufnahme	12,7 %	11,8 %	11,4 %	12,- %
Kühlluft	1650 l	1601 l	1417 l	1525 l
Eindickung + V_{50}	121 %	95 %	87 %	122 %
NZ	18,7	15,9	14,7	18,9
VZ	42,4	43,5	37,-	42,2
EK	2,24 → 3,02	2,25 → 2,75	2,22 → 2,75	2,18 → 3,07
+ EK	0,78	0,50	0,46	0,89
Wasser abgeschieden	8,-	5,3 cm^3	6,9 cm^3	8,8 cm^3

A/5 200 000 VI. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 29 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002829 1340

	1 nur destilliert	2 2 x 0,5 %	3 2 x 1 %	4 2 x 2,5 %
Therm.Stabil.+230°				
V_{30} sinkt auf	65 %	90 %	87 %	84,5 %
Viskt. " um	146°	1°	5°	16°

A/5 200 000 VI. 29 Durchschrift

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 4

002830 71341

Nochmalige Nachbehandlung eines Betriebsöles.

Das auf Anl. unter Nr. 1 beschriebene 6° nachbehandelte Betriebsöl wurde im halbtechnischen Maßstab 5 mal mit je 1 % $AlCl_3$ bei 170 - 180° nachbehandelt, dann entsäuert und destilliert. (Öl K 1695). Die Analyse, im Vergleich zu dem im Betrieb 1 mal nachbehandelten Typ (K 1650), ergab:

	K 1650 1 x nachbehandelt	K 1695 5 x nachbehandelt
D_{20}	0,862	0,862
V_{50}	10,55	10,3
V_{100}	2,91	2,93
V.P. Höhe	1,88	1,86
Flpkt.	284°	292°
Stockpkt.	-27°	-34°
Verdampfbarkeit	1,50 %	0,98 %
Conradson	0,42 %	0,31 %
Asche	0,002 %	0,000
Benzin unl.	0,019	0,000
Benzol "	0,002	0,000
Hartasphalt	0,017	0,000
Weichasphalt	1,34	1,68
Alterung 6 Std. 160°	ø 3 Werte	
Kühlluft	1178 l	1494 l
Eindickung + V_{50}	102 %	122 %
NZ / VZ	17,3 / 39,2	16,9 / 41,9
NK	2,20 → 2,96 = +0,76	2,16 → 2,84 = +0,68
Wasser abgeschieden	6,1 cm³	5,9 cm³
Therm. Stabilit. 220°		
V_{50} nicht auf	88 %	88 %
Flpkt. " um	4°	20°

A/5 200 000 VI. 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002831

Anlage 3

11342

Vergleich der Alterung 140° bei [redacted] und nachbehandelten Fraktionen.

150 g verschiedener Ölproben werden mit 15 l O_2/h während 6 Std. bei 140° gealtert.

	unbe-handelt	unbe-handelt	nachbe-handelt	nachbe-handelt	nachbe-handelt
Vers. Nr.	2756/21	2756/17	2760/1	2769/2	x 1650
Öltyp:	aus Öl P 451 destilliert	aus Ob. Schicht destilliert	ob. Schicht + 0,75%AlCl$_3$ (Anl.)	(Anl.)	nachbehandelt (Anl.)
V_{50}	24,9°	20,4	19,1	19,-	18,35
Alterung 6 Std. 140°					
Viskosität	+ 83 %	+ 100 %	+ 3 %	-	± 0 %
ZS	10,4	14,9	0,41	0,15	0,-
VZ	27,-	37,2	1,7	0,87	0,01
Wasser abgeschieden	5,8 cm³	5,6 cm³	0,89 cm³	0,07 cm³	0 cm³
Öl abgeschieden	2,9 "	1,8 "			0 cm³
Flpkt. vor/nach	305°/214°	295°/202°	294°/291°	301°/300°	291°/295°

A/5 200 000 VL. 39 Durchschrift

A/5 200 000 VL 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

002832

Anlage 6

11343

Analyse mikrokristalliner Paraffine

	K 1751 Dezember 39	Vers. 6811/6 Oktober 39
d_{50}	0,0[illegible]	-
V_{50}	80,1	18,6
VZ/Sbo	1,79	1,58
Flpkt.	209°	252°
Stockpkt.	+35°	+73°
Verdampfbarkeit	0,78 %	-
EZ	0,08	-
VZ	0,26	-
Conradson	0,21 %	0,[illegible] %
Asche	0,004 %	-
Jodzahl	42	-
Benzin-Unlösl.	0,02 %	-
Benzol-Unlösl.	0,00[illegible]%	-
Harzasphalt	2,26 %	4,[illegible] %
Karbasphalt	0,01 %	-

A/5 200 000 VL 39 Durchschrift

A/5 200 000 VL 59 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 1

002833 [redacted]1344

Isomerisierung Kochbehandlung von 10° Bombö bei 170°

Je 2 kg eines unbehandelten Betriebsöles von V_{50} = 10°
wurden 2 mal mit $AlCl_3$ je 4 Std. lang bei 170° isomerisiert,
dann entaschert und durch Vak.-Destillation auf ca. 20%
gebracht.

Einsatz Vak.-Destillat	97,4 %	98,2 %	99,2 %	98,6 %
Vak.-Destillat	37,7 %	38,7 %	39,0 %	40,0 %
Rückstandöl	59,6 %	61,2 %	59,3 %	43,9 %
d_{20}	0,860	0,862	0,862	0,862
V_{50}	20,9	20,-	19,7	19,3
V Poliöle	1,78	1,82	1,77	1,75
Flpkt.	240°	242	236	234
Conradson %	0,20	0,26	0,29	0,73
Asphaltgehalt	1,07	1,72	1,66	2,87
O_2 Test 140°	140 M.19,7°	180 M. 6,7°	180 M.15,-°	180 M.8,6°
" Ind.Zeit	100 Min.	>180 M.	ca. 60 M.	>180 M.
Abtrennung 4 316-340°				
O_2 Aufnahme	82,1 %	16,3 %	7,- %	>1 %
Zähigkeit	1560 "	1078 "	1090 "	1105 "
Ausbeute Φ V_{50}	111 %	49 %	45 %	46 %
NZ	14,6 %	8,-	7,-	10,1
VZ	34,8	19,4	18,3	22,7
JZ	2,16→2,72	2,16→2,50	-	2,10→
Φ JZ	0,56	0,34	-	0,60
Wasser abgeschieden	7,8	3,-	2,1	0,8
Rückstand 340-356°				
V_{50} steigt auf	73 %	83 %	80 %	80 %
Flpkt. " "	70°C	7°C	5°C	8°C

A/5 200 000 VL 59 Durchschrift

A/5 220 600 VI. 39 Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Anlage 12

002834 71345

Einmalige Nachbehandlung von 10° Reinöl mit 20°

Durchführung analog Anl. 1, t = 200°C.

	1 x 0,25 %	1 x 0,5 %	1 x 0,75 %	1 x 1 %
Einsatz Vak.Destill.	99,- %	97,7 %	96,5 %	96,4 %
Vak.Destillat	41,2 %	42,- %	48,4 %	46,9 %
Rückstandsöl	57,6 %	55,5 %	47,9 %	49,3 %
d_{20}	0,8861	0,857	0,853	0,859
V_{50}	20,1	20,3	19,4	19,9
V Zahlhöhe	1,81	1,82	1,78	1,80
Flpkt.	298°	304°	307°	305°
Conradson %	0,51	0,44	0,38	0,48
Harzasphalt %	1,39	1,68	1,45	1,58
O_2 Test 140°	180 M. 20,6°	180 M. 6,8°	180 M.3,-°	114 M. 20,-°
" Ind.Zeit	30 Min.	> 180 M.	> 180 M.	20 Min.
Alterung 6 Std.160°				
O_2 Aufnahme	12,1 %	1,9 %	2,7 %	3,6 %
Kühlluft	2037 l	741 l	736 l	530 l
Eindickung + V_{50}	84 %	10 %	1 %	6 %
NZ	13,6	0,6	0,2	0,5
VZ	35,6	3,2	1,2	2,1
EK	2,12→2,60	2,13→2,20	2,12→2,17	2,13→2,23
+ EK	0,48	0,07	0,05	0,10
Wasser abgespalten	3,7 cm³	0,1 cm³	0,2 cm³	1,- cm³
Therm.Stabilit.320°				
V_{50} sinkt auf	83 %	87 %	90 %	91 %
Flpkt. " um	38°C	21°C	18°C	8°C

A/5 220 600 VI. 39 Durchschrift