

Uhrenchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtien

04820
Oberhausen-Holtien, den 20. Oktober 1944
Kg/Se.

Sekretariat	
Eingang:	21.10.44
Lfd. Nr.:	1304
Beaufw.:	

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht September 1944.

Nach längerer Stillstandszeit waren Ende August die Aromatisierungsversuche wiederaufgenommen worden, ohne daß sich Schwierigkeiten beim Wiederanfahren gezeigt hatten. Es wurden zunächst einige Versuche mit C₇-Fraktion in der üblichen Weise durchgeführt und anschließend zwei Versuche mit C₈-Fraktion gefahren. Beim Einsatz der C₈-Fraktion ergab sich fast die doppelte Kohlenstoffmenge wie bei den C₇-Versuchen. Die vorgesehenen Versuche mit der Gesamtfraktion 100 - 200° konnten nicht mehr durchgeführt werden, da die Aromatisierungsversuche stillgesetzt werden mußten, weil die Anlage kurzfristig für Versuche zur katalytischen Spaltung von Erdölgasöl vorbereitet werden mußte. Durch den Tagesangriff am 6.10. verzögerte sich die Inbetriebsetzung dieser Versuche sowie der geplanten halbtechnischen Versuche zur Feindestillation von deutschem Erdölbenzin.

H. H. H.

04821

Oberh.-Holten, den 18. September 1944
Kg/Schr.

Herren Professor Dr. M a r t i n
Direktor Dr. H a g e m a n n

Sekretariat Mg.	
Empf.:	18.9.44
Abt. Nr.:	18.4
Beaufw.:	

Betrifft.: Monatsbericht August 1944.

Infolge der durch vorangehende Störangriffe verursachten Schäden am Kompressorenhaus und des dadurch bedingten Ausfalles von Stickstoff und Synthesegas und vor allem als Folge des Angriffes in der Nacht vom 18./19.8.1944, bei dem das Fass- und Tanklager der LT - Anlage getroffen wurden, waren Destillations- und Hydrierungsapparatur zur Herstellung von n-Hexan und C₇ - Fraktion aus AK-Benzin nur zeitweise in Betrieb. Nach Beseitigung der Bombenschäden wurde Ende August zunächst die Destillationsanlage und später auch die Aromatisierungsanlage in Betrieb genommen. Es ist geplant, nach Durchführung einiger abschliessender Versuche - u.a. soll noch die Aromatisierung der Gesamtfraktion 100 - 200°C studiert werden - die Aromatisierungsanlage stillzusetzen und den grössten Teil der Belegschaft an andere Betriebe abzugeben.

Hollman

700 64822

Oberhausen-Holten, den 16. August 1944
Kg/Se.

Sekretariat Iig.	
Eingang:	16.8.44
Ug. Nr.:	1022
Send.:	

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht Juli 1944.

Die Destillationsapparatur der LT-Anlage wurde nach Beseitigung der Bombenschäden wieder in Betrieb genommen. Das Wiederanfahren der Aromatisierungsversuche mußte jedoch noch hinausgeschoben werden, da die Reparatur einiger Gebläse noch nicht fertiggestellt werden konnte. Die Anlage ist sonst anfahrbereit.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Martin wurden mit dem Ziel der Herstellung von Neohexen bzw. Neohexen Polymerisationsversuche über Phosphorsäurekontakt mit n-iso-Butylen, n-iso-Pentylen, Propylen, Äthylen, z.T. allein oder in verschiedener Mischung, in flüssiger oder in gasförmiger Phase, bei verschiedenen Drucken und Temperaturen durchgeführt. Bei den Versuchen mit Äthylenszusatz wurde nach entsprechendem Umbau der halbtechnischen Apparatur mit großem Äthylenkreislauf gefahren, sodaß der Äthylenpartialdruck im Reaktionsraum 90 - 95 % betrug. Ein abschließendes Urteil über die Ergebnisse dieser Versuche kann zur Zeit noch nicht gegeben werden, da die Feinfraktionierung und analytische Untersuchung der angefallenen Flüssigprodukte erst zu einem kleinen Teil ausgeführt worden ist. Es ist jedoch schon jetzt zu erkennen, daß die Herstellung von Neohexen mit der jetzigen Apparatur (Höchstdruck 40 atü, Höchsttemperatur 220°) wenig Aussicht auf Erfolg verspricht. Bei einigen Versuchen tritt allem Anschein nach eine geringe Bildung von Neohexen auf, eine exakte Bestätigung steht jedoch auch hier noch aus. Dagegen gelingt es, durch Polymerisation von n-iso-Butylen in flüssiger Phase unter milden Bedingungen vornehmlich Neooctene, also 2- und 3-fach verzweigte C₈-Kohlenwasserstoffe mit quarternärem Kohlenstoffatom herzustellen. Etwa 75 % des bei diesen Versuchen gebildeten Flüssigproduktes bestehen aus diesen Kohlenwasserstoffen.

Hollman

74
Oberhausen-Holteln, den 11. Juli 1944
Kg/Se.

04823

Sekretariat Fts.
Eingang: 10. 7. 1944
Lfd. Nr.: 989
Bearb.:

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht Juni 1944.

Bis zum 16.6. wurden mit dem Kontakt der "5. Füllung" normale Versuche - Herstellung von Toluol aus C7-Fraktion hauptsächlich zum Studium des Alterungsverlaufes des Aromatisierungskontaktes, im halbtechnischen Betrieb durchgeführt. Gleichzeitig waren die Destillation zur Gewinnung von C7 aus A.-Kohle-Benzin und Destillation und Hydrierung zur Herstellung von Ruhrchemie-Hexan in Betrieb.

Beim Angriff in der Nacht vom 16. zum 17.6. fiel eine 250 kg-Bombe auf den Bürgersteig vor der LT-Anlage, etwa 7 m von der Reaktorgruppe entfernt. Die Bombensplitter verursachten neben Gebäudeschäden mehr oder weniger starke Schäden an fast sämtlichen Rohrleitungen auf den Rohrbrücken und am Reaktor, sowie am Luftvorwärmer, Lufterhitzer, Kühler und an einigen Gebläsen. Bis zum Monatsende waren die Schäden noch nicht vollständig behoben. Die Anlage wird jedoch in der zweiten Juliwoche wieder anfahrbereit sein.

11 min

7a 04894
Oberhausen-Holteln, den 8. Juni 1944
Kg/Se.

Sekretariat Hg.	
Eingang:	7.6.44
K. Nr.	844
Samstag:	

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht Mai 1944.

1) Versuche in der LT-Anlage (Aromatisierung).

In der LT-Anlage laufen normale Alterungsversuche mit dem Kontakt der "5. Füllung". Neue Gesichtspunkte ergaben sich bisher nicht. Wegen Schwierigkeiten in der Anlieferung von Wasser und Energie mußten die Versuche verschiedene Male unterbrochen werden.

2) Versuche im Laboratorium (katalytische Spaltung).

Die Versuchsreihe der Spaltversuche ohne Wasserdampfzusatz wurde abgeschlossen. Ebenso wurden die Versuche mit eisenoxydhaltigen und alkalihaltigen Kontakten beendet. Damit ist die gesamte Versuchsgruppe der synthetischen Aluminiumhydro-silikatkontakte mit verschiedenem Al_2O_3 - SiO_2 -Verhältnis im wesentlichen geklärt. Zur Zeit laufen noch einige Versuche, in denen einmal die Verhältnisse statt bei 500° bei 520° Reaktionsmitteltemperatur und außerdem die Abhängigkeit der Kohlenstoffbildung von der Länge der Reaktionszeit studiert werden sollen. In einer zusammenfassenden Abhandlung wird demnächst über die Ergebnisse berichtet werden. Mit dem Beginn des neuen Monats übernimmt dann Herr Dr. Rottig die Leitung der Laboratoriumsversuche zur katalytischen Spaltung.

Holling

Ja 61925
Oberhausen-Holteln, den 6. Mai 1944
VL-OH Kg/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Monatsbericht April 1944.

1) Versuche in der LT-Anlage.

Im vergangenen Monat mußten die Alterungsversuche mit der "5. Kontaktfüllung" für einige Wochen unterbrochen werden, da größere Versandaufträge an Normalhexan zu erledigen waren. Außerdem wurden während dieser Zeit im Auftrage des OKH Destillationsversuche mit Humkniobensin (Abtrennung von C_4 und -Zurückmischung von C_3) durchgeführt.

2) Versuche im Laboratorium (katalytische Spaltung).

Die Spaltversuche ohne Wasserdampfsatz mit einer Kontaktbelastung von 100 % wurden fortgesetzt. Neue Gesichtspunkte ergaben sich nicht.

Durch den Zusatz von bestimmten Eisenoxymengen zu dem synthetischen Kontakt gelingt es, die Kohlenstoffbildung so weit zu erhöhen, wie es zur Durchführung unseres Spaltprozesses erforderlich ist. Sonstige nachteilige Wirkungen treten durch den Eisensatz nicht auf.

Für eine Patentanmeldung wurden noch einige Vergleichsversuche über den Unterschied der Spalteigenschaften von Fischeröl und Erdöl durchgeführt.

Holling

Oberhausen-Holten, den 12. April 1944
VL-OR Kg/Se.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Eingang:	12.4.44
Lfd. Nr.:	505
Beantw.:	

Betrifft: Monatsbericht März 1944.

Versuche in der LF-Anlage (Aromatisierung).

Bei dem Versuch, nach Abklingen der anfänglichen hohen Wasserstoffreduktionswärmen des frischen Kontaktes der 5. Füllung die Reaktionsperioden auf die normalen kurzen Zeiten zu verringern, zeigte sich, daß dies nicht möglich war. Die in der Nähe der Reaktorachse befindlichen Temperaturmeßstellen fielen bei der Reaktion sehr viel weniger rasch ab als die in der Nähe der Reaktorwand angebrachten Meßstellen. Da aber die Reaktionsperiode so lange ausgedehnt werden muß, bis alle Meßstellen einen bestimmten Temperaturabfall aufweisen, weil sonst die Regenerierwärmen keinen Ausgleich finden, ergeben sich auch weiterhin sehr lange Reaktionszeiten. Die äußeren Meßstellen sinken dabei aber zu tief in der Temperatur ab, sodaß der gesamte Aromatengehalt des Flüssigproduktes zu niedrig bleibt. Der Grund wurde in einer schlechten Gasverteilung gefunden, die hervorgerufen wurde durch die sehr ungleichmäßige Körnung des Kontaktes der 5. Füllung. Während sonst der Kontakt eine Korngröße von 3 - 6 mm besaß, hatte er jetzt Körner von 3 - etwa 12 mm. Nach Ausbau der Füllung, sorgfältiger Brechung und Aussiebung (3 - 6 mm) in der Toka-Anlage und Wiedereinbau waren die oben geschilderten Schwierigkeiten restlos beseitigt. Seitdem laufen normale Alterungsversuche des Kontaktes. Das Kontaktalter beträgt zur Zeit etwa 450 Reaktionen.

Im Verlauf dieser Versuche wurden Untersuchungen angestellt über die Steuerungsmöglichkeiten der Wärmebewegungen durch Verändern der Reaktionszeit bei gleicher Kontaktbelastung bzw. der Kontaktbelastung bei gleicher Reaktionszeit. Die Versuche sind noch nicht vollständig abgeschlossen, zeigen aber jetzt schon, daß es möglich ist, in sehr einfacher und zuverlässiger Weise die Wärmebewegungen zu steuern und durch Einstellen verschiedener Temperaturlagen die Stärke der Umsetzung zu beeinflussen.

Versuche im Laboratorium (katalytische Spaltung).

Bei den Spaltversuchen ohne Wasserdampfzusatz wurde die Kontaktbelastung von 50 % auf 100 % erhöht. Dadurch passen sich die Höhe der Umwandlung und damit die sonstigen Ausbeutesahlen besser den Wasserdampfversuchen an. Unter anderem wurde auch ein Versuch mit Granopil durchgeführt. Hier zeigte sich deutlich der bei diesem Kontakt doch erhebliche Einfluß des Wasserdampfes, der Olefingehalt liegt beim Versuch ohne Wasserdampfzusatz statt wie sonst bei 90 % nur bei 70 %.

Als Abschluß der normalen Versuchsserie der Wasserdampfversuche mit Kontakten verschiedenen SiO_2 - Al_2O_3 - Verhältnisses wurde der Einfluß des Alkaligehaltes der Kontakte geprüft. Weiter laufen noch Versuche mit Zusatz von Eisenverbindungen zur Erhöhung der Kohlenstoffbildung.

1/Min

7a

Oberhausen-Holteln, den 6. März 1944
Abt. HL Kg/Se.

64827

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Sekretariat Hg.	
Empfänger	Dr. Hg.
Lfd. Nr.	343
B-datum	

Betrifft: Tätigkeitsbericht Monat Februar 1944.

1) Versuche in der IT-Anlage (Aromatisierung).

Die Aromatisierungsversuche mit der neuen 5. Kontaktfüllung verliefen bisher normal. Wie auch schon früher beobachtet, gab der frische Kontakt in den ersten Tagen höhere Wasserdampfleistungen als sonst. Durch entsprechende Verlängerung der Reaktionszeit konnten diese zusätzlichen Wärmemengen ausgenutzt werden.

Die Verteilung der Kohlenstoffbildung im Reaktor wurde erneut durchgemessen. Qualitativ wurde dasselbe Bild wie bei der 4. Füllung festgestellt, wenn auch quantitativ der Effekt nicht mehr so stark war.

Aus Gründen der Chromeinsparung wurde jetzt statt der Dampf-Kühlschlange aus Sicromal zum Schutze des Auflagesiebtes eine Kühlschlange aus normalem Stahl eingebaut, die mit etwa 200 heißem Druckwasser betrieben wird. Bisher konnten keine nachteiligen Wirkungen festgestellt werden.

2) Versuche im Laboratorium (katalytische Spaltung).

Einige bei verschiedener Füllungs-temperatur hergestellte Kontakte wurden streng reproduziert. Die Spaltergebnisse entsprechen genau den zuerst erhaltenen Zahlen.

Die Spaltversuche ohne Wasserdampfzusatz wurden mit einer Reihe von Kontakten verschiedenen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses fortgesetzt und geben jetzt ein verhältnismäßig klares Bild. Eine Schwierigkeit tritt insofern ein, als die Kontakte weniger Kohlenstoff bilden als bei der Durchführung des Spaltprozesses nach unserem Verfahren zur Aufrechterhaltung einer normalen Reaktionszeit erforderlich ist. Es muß daher versucht werden, Kontakte mit größerer Kohlenstoffbildung herzustellen.

H. Hagemann

02003

Oberhausen-Holtten, den 9. Februar 1944
Abt. HL Kg/Se.

Streng vertraulich.

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Sachverhalt	
Eingang:	10.2.44
LA Nr.:	181
Beantw.:	

Betrifft: Tätigkeitsbericht Monat Januar 1944.

Versuche in der LT-Anlage (Aromatisierung).

Wie schon mehrfach erwähnt, verläuft die Kohlenstoffbildung bei den jetzigen Aromatisierungskontakten wesentlich anders als bei den früheren Kontakten. Neben einer absoluten Herabsetzung der Kohlenstoffwerte auf fast die Hälfte besteht auch nicht mehr die früher beobachtete quadratische Abhängigkeit zwischen Kohlenstoffbildung und Aromatenkonzentration, sondern heute liegen die Kohlenstoffwerte fast in gleicher Höhe bei hoher und niedriger Toluolbildung. Das ermöglicht einerseits eine erhebliche Vereinfachung des Verfahrens, das heute ähnlich wie das der katalytischen Spaltung so geführt werden kann, daß weder Wärme zu- noch abzuführen ist, also kleine Luftmengen und kurze Regenerierzeiten erfordert und die Steuerung der Wärmebewegungen durch die Beaufschlagung bzw. die Länge der Reaktionszeit erfolgt, andererseits aber entsteht durch die Tatsache, daß auch bei ganz niedriger Toluolbildung schon fast gleich hohe Kohlenstoffbildung wie bei höherer Toluolkonzentration einsetzt, die Schwierigkeit, daß die oberen Abschnitte der Kontaktfüllung im Reaktor trotz niedriger Toluolbildung große Temperaturanstiege bei der Regenerierung ergeben. Außerdem wurde festgestellt, daß die Kohlenstoffbildung auf den obersten Schichten bei Verlängerung der Reaktion stärker ansteigt als auf den anderen Kontaktabschnitten. Zur exakten Überprüfung dieser Fragen wurde durch CO₂-Messungen an den verschiedensten Stellen im Reaktor ein Bild der Verteilung der Kohlenstoffbildung im Reaktor, ähnlich wie es für die Verteilung der Temperatur und Aromatenbildung aufgenommen worden ist, konstruiert. Es ergab sich, daß die Kohlenstoffbildung, von oben nach unten gesehen, trotz der Erhöhung der Aromatenkonzentration abnimmt, daß also ganz oben bei niedrigstem Toluolgehalt die grösste Kohlenstoffbildung entsteht. Zur Zeit kann noch keine Erklärung für diese überraschende Beobachtung gegeben werden.

Eine weitere wichtige Beobachtung wurde gemacht, als bei wieder vollständiger Isolierung des Reaktors, d.h. Sterchamolstein- und Schlackenwolleisolierung, die Temperatur- und Aromatenverteilung im Reaktor ausgemessen wurde. In den oberen Abschnitten ergab sich zwar eine Wandtemperatur, die der Rechnung genau entspricht (statt 85° Abkühlung von der Reaktormitte zur Reaktorwand bei Weglassen der Schlackenwolleisolierung jetzt nur 35° Abkühlung), in den unteren Abschnitten dagegen lagen die Wandtemperaturen nicht höher als ohne die Schlackenwolleisolierung. Die Ursache konnte bei der Abisolierung des Reaktors gefunden werden. Zwischen Reaktorwand und Isoliersteinschicht war ein teilweise bis zu 20 mm breiter Spalt entstanden, durch den von unten her in einer Art Kaminsu-

kalte Luft eindringen konnte. Bei der Isolierung der Reaktoren der Großanlage muß daher auf diese Gefahrenquelle, die gerade bei dem "adiabatischen" Prozeß eine große Rolle spielt, besonders geachtet werden. Bei der Neuisolierung des Reaktors der Versuchsanlage wurden entsprechende Änderungen getroffen.

Die Zeit während des Aufbaus der neuen Isolierung wurde dazu ausgenutzt, eine neue (5.) Kontaktfüllung einzubauen. Beim Ausbau der alten (4.) Füllung wurde beobachtet, daß etwa 30 - 40 % der Kontaktkörner nicht mehr ihre alte grüne Farbe besaßen, sondern grau verfärbt waren. Bei der Aktivitätsprüfung im Laboratorium ergab sich, daß diese grauen Anteile eine geringere Aktivität besaßen, aber keine erhöhten Kohlenstoffwerte gaben, während die restlichen grünen Körner dieselbe Aktivität wie der ungebrauchte Kontakt hatten. Wodurch diese Schädigung eines Teiles des Kontaktes eingetreten ist, ist noch unklar. Möglicherweise sind vielleicht die in der 4. Füllung vorhandenen Anteile der damals durch hohe Temperatur zum Teil geschädigten 3. Füllung identisch mit den verfärbten Partikeln. Bisher waren solche Verfärbungen in der Versuchsanlage noch nicht beobachtet worden, im Laboratorium einmal bei einem durch den Einsatz einer unsauberen C_{10} -Fraktion geschädigten Kontakt. Die Versuche mit der neuen Reaktorfüllung werden in einigen Tagen anlaufen.

Versuche im Laboratorium (katalytische Spaltung)

Im Einverständnis mit Dr. Rottig bleiben diese Versuche bis zum Abschluß der laufenden Versuchsreihe, voraussichtlich bis Ende Februar, noch unter meiner Leitung.

Es liegen jetzt genaue Versuchsergebnisse vor, die einen Vergleich der mit Ammonitrat bzw. Ammonchromat behandelten und der bei verschiedener Fällungstemperatur hergestellten unbehandelten Kontakte des günstigsten Mol-Verhältnisses von $SiO_2 : Al_2O_3$ bis zu einem Kontaktalter von etwa 1.200 Std. gestatten. Danach bestehen bei den unbehandelten, bei verschiedener Fällungstemperatur hergestellten Kontakten verhältnismäßig große Unterschiede in der Aktivität. Die besten unbehandelten Kontakte erreichen dabei teilweise noch höhere Umwandlungen als die bei der früher üblichen Fällungstemperatur hergestellten, mit Ammonchromat bzw. Ammonitrat behandelten Kontakte. Unterschiede in der Aufteilung der Spaltprodukte bestehen dagegen nicht. Auch durch den Chromzusatz ist eine Erhöhung der Olefinwerte, wie zuerst vermutet, nicht eingetreten.

Während sämtliche Laboratoriumsversuche, über die in den letzten Monaten berichtet wurde, mit der auch für den Großbetrieb vorgesehenen Wasserdampfzugabe durchgeführt wurden, laufen seit einigen Wochen Versuche ohne Wasserdampfbeimischung. Nach den bisher vorliegenden Resultaten ergibt sich hier überraschenderweise eine völlig andere Abhängigkeit der Umwandlung und der Aufteilung der Spaltprodukte vom $SiO_2 : Al_2O_3$ -Verhältnis der verwendeten Kontakte. Außerdem erreichen mit dem sonst üblichen Mol-Verhältnis die Olefingehalte der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe bei weitem nicht die Höhe der Wasserdampfversuche. Es scheint aber möglich zu sein, bei ganz

04830

- 3 -

bestimmten anderen Verhältnissen auch ohne Wasserdampfzugabe dieselben hohen Olefinwerte zu erhalten. Dadurch würde neben dem Fortfall der Wasserdampfbläsung auch eine ganz erhebliche Steigerung der Kontaktbeaufschlagung erzielt werden können.

1/11/11