zweckmässig, bei tieferer Temperatur zu arbeiten. Als Regenerationsgas dient Luft oder andere sauerstoffhaltige Gase. Durch Veränderung des Sauerstoffgehalts oder der Strömungsgeschwindigkeit ist es leicht, die gewünschte Temperatur einzustellen. Es ist nicht nötig, bei der Regenerierung des Katalysators den gesamten darauf niedergeschlagenen Kohlenstoff zu verbrennen. Es genügt vielmehr, so weit zu erhitzen, dass auf dem Katalysator noch etwa ¼ bis 2/3, vorteilhaft ⅓ bis ½, des abgeschiedenen Kohlenstoffs zurückbleibt. Dieser zurückbleibende Kohlenstoff kann sich über den ganzen Katalysator verteilen oder aber es kann auch so regeneriert werden, dass der Kohlenstoff z.B. vom ersten Drittel oder der ersten Hälfte des Katalysators (in Richtung der Gasströmung) weitgehend abgebrannt wird, während er auf dem übrigen Teil des Katalysators belassen wird.

Das Verfahren kann bei gewöhnlichem, erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Als Katalysatoren, die möglichst wasserfrei sein sollen, dienen schwer reduzierbare Metalloxyde, insbesondere aktive Tonerde, die mit einem oder mehreren katalytisch wirksamen Stoffen aktiviert sind. Man kann auch gleichzeitig verschiedene Katalysatoren dieser Art anwenden und sie in den Reaktionsrohren so anordnen, dass der aktivste sich an der Austrittsstelle der Gase befindet. In diesem Falle erübrigt es sich, die Temperatur im Reaktionsrohr ansteigen zu lassen; sie kann gleich gehalten werden oder sogar in Richtung des Gasstromes abnehmen.

Die grossen Vorteile, die mit Hilfe des neuen Verfahrens erzielt werden, ergeben sich aus folgender Gegenüberstellung. Dehydriert man n-Butan unter Verwendung von Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kaliumoxyd als Katalysator gemäss der Erfindung unter periodischem Wechsel von Dehydrierung und Katalysatorregeneration, wobei man die Temperatur allmählich von 520 bis 560° ansteigen lässt, so erzielt man bei einer gesamten Dehydrierdauer von 550 Stunden einen bis zum Schluss gleichbleibenden Umsatz von 27,5 % und eine Ausbeute an n-Butylen von 85 bis 88 %, bezogen auf das umgesetzte n-Butan.

Arbeitet man dagegen in bekannter Weise unter Durchschleusen des Katalysators unter sonst gleichen Bedingungen, so beträgt der Umsatz schon nach 44 Stunden Betriebszeit nur

o/o

KODAK SAFETY

noch 15 bis 16 % bei einer Ausbeute an n-Butylen von 80 bis 83 %. Auch die Dehydrierung in einem Schachtofen unter Zuführung von Wärme durch Überhitzen des Ausgangsgases führt zu erheblich schlechteren Ausbeuten, als sie nach der Erfindung erzielt werden. Bei günstigster Temperaturregelung beträgt der Umsatz unter sonst gleichen Bedingungen während 150 Betriebsstunden nur 11 % bei einer Ausbeute an Butylen von 86 %.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur katalytischen Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder ihrer Mischungen zu Olefinen mit der gleichen Kohlenstoffzahl unter Verwendung schwer reduzierbarer Metalloxyde als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 450 und 600° in von aussen beheizten Rohren über fest angeordnete Katalysatoren leitet und beim Nachlassen der Wirksamkeit des Katalysators diesen durch Behandeln mit sauerstoffhaltigen Gasen regeneriert, wobei die Dehydrierung immer nur so kurze Zeit durchgeführt wird, dass der Katalysator nur in dem Masse unwirksam wird, dass er durch Regenerieren bei einer nicht oder nicht wesentlich über der Temperatur der vorhergehenden Dehydrierperiode liegenden Temperatur erneuert werden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Dehydrierung die Temperatur des Katalysators in Richtung des Gasdurchgangs ansteigen lässt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Richtung des Gasdurchgangs Katalysatoren mit steigender Aktivität verwendet werden.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederbelebung des Katalysators nur so weit durchgeführt wird, dass nur ein Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs verbrannt wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man mit möglichst wasserfreien Katalysatoren arbeitet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT R

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

~~00001552~~

V

Unser Zeichen: O.Z. 14810.
Ludwigshafen/Rh., den 17.Juni 1944.
Rh/K.

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.

Es wurde gefunden, dass man die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen, die Umwandlung von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nicht klopfende Kohlenwasserstoffe sowie die Dehydrierung niedrigmolekularer, insbesondere gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter besonderer Schonung der Ausgangsstoffe und der Katalysatoren und Erzielung hoher Ausbeuten mit Vorteil in der Weise durchführt, dass man die Ausgangsstoffe über Katalysatoren verschiedener Korngrösse leitet, die im Reaktionsraum so angeordnet sind, dass die Ausgangsstoffe zunächst mit dem gröbsten und dann mit feinerem Katalysator in Berührung kommen.

Das Verfahren hat besondere Bedeutung, wenn die zur Umsetzung nötige Wärme den Ausgangsstoffen vor Eintritt in das Reaktionsgefäss zugeführt wird. In diesem Falle geht nämlich die Temperatur während des Durchtritts des Ausgangsstoffes durch den Reaktionsraum mehr oder weniger stark zurück, wodurch bei der gebräuchlichen Arbeitsweise ein gleichmässiger Verlauf der Umsetzung unmöglich gemacht wird. Trifft nun der Ausgangsstoff gemäss der Erfindung mit abnehmender Temperatur auf Katalysatoren von abnehmender Korngrösse, so wird durch die grössere Oberfläche der feinkörnigen Katalysatoren der Temperaturabfall ganz oder weitgehend ausgeglichen.

Besonders vorteilhaft ist es, in mehreren Stufen zu arbeiten, wobei vor jeder Stufe Wärme zugeführt wird und in jeder einzelnen Stufe Katalysatoren von verschiedener, vom Eingang zum Ausgang abnehmender Korngrösse verwendet werden. Der Temperaturabfall ist bei dieser Arbeitsweise dank der Unterteilung in Stufen so gering, dass er durch die Verwendung von Katalysatoren von abnehmender Korngrösse fast völlig ausgeglichen wird.

279

00002442

Auch durch Zuführen von erhitzten Kohlenwasserstoffen der Methanreihe mit 5 oder weniger Kohlenstoffatomen, die für sich oder zusammen mit den Ausgangsstoffen wenig über die günstigste Reaktionstemperatur erhitzt wurden, in den Reaktionsraum oder in die einzelnen Stufen lässt sich bei der Verarbeitung flüssiger Kohlenwasserstoffe die Notwendigkeit einer Überhitzung der Katalysatoren und der Ausgangsstoffe noch weiter vermindern. Die Methankohlenwasserstoffe, die zweckmässig aus den Reaktionsprodukten selbst abgetrennt werden, verbrauchen im Gegensatz zu den umzusetzenden Stoffen keine oder nur sehr wenig Wärme und wirken also nur als Wärmeträger.

Das Verfahren kommt vor allem für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen in Frage sowie für die Dehydrierung, Isomerisierung und Cyclisierung von Benzin oder Schwerbenzin oder auch von niedrigermolekularen Kohlenwasserstoffen. Die Ausgangsstoffe werden vor Eintritt in das Reaktionsgefäss oder, wenn in mehreren Stufen gearbeitet wird, vor jeder Stufe soweit über die günstigste Reaktionstemperatur erhitzt, dass die Temperatur am Ende des Katalysatorraumes oder der betreffenden Stufe nicht wesentlich unter der günstigsten Reaktionstemperatur liegt. Im allgemeinen genügt eine Überhitzung um 30 bis 40° vor jeder Stufe.

Die Arbeitsweise kann auch unter Zuführung von Wasserstoff und unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Der Durchmesser der Katalysatorkörner liegt vorteilhaft zwischen etwa 3 und 20 mm. Gröbere Katalysatoren kommen im allgemeinen nicht in Frage, da dann die Wiederbelebung unbefriedigend verläuft. Die Katalysatoren von verschiedener Korngrösse können die gleiche oder verschiedene Zusammensetzung und Beschaffenheit haben. Ein besonders weitgehender Ausgleich für den unvermeidlichen Temperaturabfall im Reaktionsraum wird dann erzielt, wenn man in der Richtung des Durchgangs des Ausgangsstoffs Katalysatoren verwendet, die nicht nur infolge abnehmender Korngrösse, sondern auch auf Grund ihrer Zusammensetzung eine steigende katalytische Wirksamkeit besitzen.

Beispiel.

Eine aus rumänischem Erdöl stammende zwischen 80 und 165° siedende Schwerbenzinfraktion vom spez. Gewicht 0,770 (20°), dem

Anilinpunkt 48°, der Oktanzahl 58 und mit einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 12 % wird in 4 hintereinandergeschalteten, durch Zwischenerhitzer verbundenen Umsetzungsgefässen bei einem Durchsatz von 0,6 kg je Liter Katalysatorraum und Stunde zusammen mit 1000 Liter Wasserstoff je kg Benzin und Stunde unter einem Druck von 15 at über einen Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet, der 10 % Molybdänsäure enthält. Der Durchmesser der Katalysatorkörner beträgt im ersten Teil eines jeden Gefässes 14 bis 16 mm, in der Mitte 8 bis 10 mm und am Ende 4 bis 6 mm. Das Benzin-Wasserstoff-Gemisch wird vor dem ersten Gefäss auf 490°, vor dem zweiten auf 500°, vor dem 3. auf 505° und vor dem 4. auf 510° erhitzt. Der Temperaturabfall beträgt im ersten Gefäss etwa 40°, im zweiten und dritten etwa 20° und im letzten etwa 10°.

Bezogen auf angewandtes Schwerbenzin erhält man 82 Gew.% von 45 bis 165° siedendes Benzin mit dem spez.Gewicht 0,790 (20°), der Oktanzahl 80 und einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von 60 %. Nach einer Betriebsperiode von 12 Stunden wird der Katalysator in der üblichen Weise durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen wiederbelebt.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Katalysator von einheitlicher Korngrösse, so erhält man ein Benzin, das nur 40 % aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Patentanspruch.

Verfahren zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen, Umwandeln von klopfendem Benzin oder Schwerbenzin in nichtklopfende Kohlenwasserstoffe und Dehydrieren von niedrigermolekularen Kohlenwasserstoffen durch Überleiten der Ausgangsstoffe über fest im Reaktionsraum angeordnete Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysatoren verschiedener Korngrösse so im Reaktionsraum angeordnet werden, dass die Ausgangsstoffe zunächst mit den gröbsten, dann mit feineren Katalysatoren in Berührung kommen.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

00002444

~~00001855~~

Reports of investigations.
Actives.

Bag 3043 - 11 19

Target 30402

expired 2444

00003127

Zentralbibliothek

1371 00002415 1416

Sachsse.

Berechnung einiger organischer Gasgleichgewichte auf Grund v. spektroskopischen Daten.

...niaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1416
vom 28. November 1935.

00002446

Herrn Dr. Gleiter[illegible]

~~00002[illegible]~~

Dr. Sachsse

Referatebüro
HBS, Me 24
1366 / Ia

Berechnung einiger organischer Gasgleichgewichte auf Grund von spektroskopischen Daten.

Bag Target
3048 -30/4.02

00002447

...onlaboratorium Oppau.

28.November 1935/Mü.

00001358

Berechnung einiger organischer Gasgleichgewichte auf Grund von spektroskopischen Daten.

I n h a l t .

	Seite
I. Einleitung.	1
Zweck der Berechnung, Veranschaulichung des Weges auf dem die Resultate gewonnen werden.	
II. Resultate der Berechnung.	4
a. Die berechneten Gleichgewichte.	
b. Reaktionskinetische Gesichtspunkte über die Einstellung der Gleichgewichte beim CH_4-Zerfall	
III. Diskussion der Unterlagen.	13
a. Zusammenstellung der verwendeten Formeln.	13
b. Die experimentellen Daten und ihre Auswertung.	19
1. Wasserstoff, Graphit.	19
2. Acetylen.	19
3. Diacetylen.	21
4. Vinylacetylen, Butadien.	24
5. Isobutan, Isobutylen.	27
6. Äthylen, Äthan.	29
7. Methan.	31
8. Benzol.	32
IV. Zusammenfassung.	33

Stock Grünau

KODAK SAFETY FILM

r 1935/Mi.

Seite
1

4

13
13
19
19
19
21
24
27
29
31
32
33

I. Einleitung.

Die Aufgabe des vorliegenden Berichtes besteht darin, auf Grund des besten im Moment zur Verfügung stehenden experimentellen Materials eine Reihe von Gasgleichgewichten zu berechnen. Man gewinnt auf diese Weise Zahlen für die maximalen Ausbeuten bei chemischen Umsetzungen. Diese Ausbeuten sind in Wirklichkeit niemals zu erreichen, weil es nicht gelingt, die Nebenreaktionen und das Weiterreagieren des Reaktionsproduktes vollständig zu vermeiden. Um möglichst günstige Ausbeuten zu erhalten, ist es erforderlich, die Reaktion im Sinne der bevorzugten Einstellung eines bestimmten Gleichgewichtes zu lenken. Über diese Reaktionslenkung kann man aber auf Grund thermodynamischer Überlegungen wenig aussagen, da sie weniger von den Gleichgewichtsverhältnissen als von Absolutwerten der Reaktionsgeschwindigkeiten abhängt. Zur Wahl optimaler Bedingungen ist es daher nötig, die thermodynamischen durch raktionskinetische Gesichtspunkte zu ergänzen, und das soll in diesem Bericht auch kurz geschehen. Der Wert thermodynamischer Untersuchung wird durch diese Überlegungen jedoch nicht geschmälert, denn die thermodynamisch ermittelten Bedingungen sind zwar nicht hinreichend, jedoch notwendig.

Es wird im folgenden zunächst der allgemeine Weg veranschaulicht, auf dem die thermodynamischen Resultate gewonnen wurden; es wird dann das Ergebnis der Rechnung vorweggenommen, und die einzelnen Gleichgewichtskurven und ihr Verhältnis zueinander diskutiert, (unter Heranziehung kinetischer Gesichtspunkte). In einem zweiten Teil dieses Berichtes werden die experimentellen Unterlagen zur Berechnung mitgeteilt und der Gang des Verfahrens exakter begründet.

Veranschaulichung des Weges: Nach dem Nernstschen Satz ist zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten die Wärmetönung der Reaktion

sowie die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen der Partner und schließlich deren chemische Konstante erforderlich. Die Wärmetönung kann man verhältnismäßig einfach, wenn auch nicht sehr genau, aus den Verbrennungswärmen ermitteln; die übrigen Daten sind zumal bei seltenen Substanzen häufig nicht bekannt und können experimentell oft garnicht ermittelt werden. (Mann kann z.B. spezifische Wärmen nur in dem Temperaturbereich bestimmen, in dem die Stoffe chemisch beständig sind). Die Nernstsche Näherungsformel, zu deren Anwendung die Kenntnis der spezifischen Wärmen nicht nötig ist, vermittelt nur eine sehr ungenaue und allgemeine Kenntnis des Gleichgewichtes.

Bei dieser Sachlage ist es von großer Bedeutung, daß man den gesamten Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen und die chemischen Konstanten mit verhältnismäßig großer Genauigkeit auf Grund von spektroskopischen Daten berechnen kann.

Die spezifische Wärme eines Moleküls setzt sich bekanntlich aus Translations-, Rotations- und Schwingungsanteil zusammen. Translations- und Rotationsanteil hängen nicht von der Temperatur ab und betragen 1/2 R pro Freiheitsgrad. (Die Anzahl der Translationsfreiheitsgrade beträgt 3; lineare Moleküle besitzen ferner 2 Rotations-Freiheitsgrade und nichtlineare 3.) Der Schwingungsanteil der spezifischen Wärme, (das ist derjenige Energie-Betrag, der zur Anregung der inneren Schwingungen verbraucht wird), hängt weitgehend von der Temperatur ab und zwar in dem Sinne, daß bei tieferen Temperaturen die Schwingungen noch nicht angeregt sind und daher nur einen geringen Beitrag zur spezifischen Wärme geben, bei höheren Temperaturen aber immer mehr ins Gewicht fallen, vor allem bei vielatomigen Molekülen, die über eine große Anzahl von inneren Schwingungsfreiheitsgraden verfügen. So ist z.B. der Schwingungsan-

teil der spezifischen Wärme des Benzols bei 100° abs. 1,5 %, bei 300° 32 % und bei 1000° 70 % von der gesamten spezifischen Wärme. Diese Schwingungsbeiträge zur spezifischen Wärme kann man nun auf Grund der Planck-Einsteinschen Theorie berechnen, wenn man weiß, wieviel innere Schwingungsfreiheitsgrade das betreffende Molekül hat und wenn man die Frequenzen der einzelnen Schwingungen, (die eng mit den Kraftkonstanten der betreffenden Schwingungen zusammenhängen), kennt.

Die Anzahl der Frequenzen ist einfach zu ermitteln. Da ein Molekül von n Atomen 3 n Freiheitsgrade hat, wovon 6 (bei linearen Molekülen 5) auf Translation und Rotation entfallen, bleiben also 3 n - 6, bzw. 3 n - 5 Freiheitsgrade für die inneren Schwingungen übrig. Diesen entsprechen ebensoviele Grundfrequenzen oder Normalschwingungen, wie man sagt, und die Normalschwingungen muß man also aus dem Spektrum und zwar aus dem Ultrarot und dem Ramanspektrum ermitteln. Da in diesen Spektren keineswegs nur die gesuchten Grundfrequenzen auftreten, sondern auch Kombinations- und Obertöne, ist die Zuordnung, die man auf Grund der Auswahlregeln vornimmt, oft komplizierter Natur und nicht immer eindeutig durchführbar. Für die weitere Verwendung der optischen Daten ist es daher erforderlich, sich von der Zuverlässigkeit dieser Daten von Fall zu Fall ein Bild zu machen. Kennt man die Grundfrequenzen, so ist die Ermittlung der Beiträge zur spezifischen Wärme einfach. Jeder einzelnen Frequenz entspricht ein additiver Beitrag, und diese Beiträge sind tabelliert als Funktionen der Temperaturen und Frequenzen im Landolt-Börnstein zu finden. Summierung über alle Schwingungsanteile sowie Rotations- und Translationsanteile ergibt dann die gesamte spezifische Wärme bei der betreffenden Temperatur. Einzelheiten hierüber, sowie über die Berechnung der chemischen Konstanten sind auf

Seite 14 ff ausgeführt.

Im folgenden werden zunächst die Resultate der Berechnung wiedergegeben und besprochen.

II. Resultate der Berechnung.

Die Konzentrationsverhältnisse der das Gleichgewicht bildenden Gase sind durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt, also z.B.:

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$$

$$K = \frac{p_{C_2H_4}}{p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2}}$$

In der Gleichgewichtskonstanten sind zunächst die Partialdrucke angegeben; sucht man die prozentischen Anteile der Teilnehmer (c), formt man den Ausdruck folgendermaßen um:

$$K = \frac{c_{C_2H_4}}{c_{C_2H_2} \cdot c_{H_2}} \cdot \frac{1}{P} \qquad \left| \quad p_{C_2H_4} = c_{C_2H_4} \cdot P \right.$$

P = Totaldruck.

Auf Grund der stöchiometrischen Verhältnisse, die zwischen den Reaktionsprodukten bestehen, kann man die prozentuellen Anteile der übrigen Teilnehmer durch den eines einzigen ausdrücken, sodaß sich für unser Beispiel ergibt:

$$c_{C_2H_2} = c_{H_2}, \quad c_{C_2H_4} = 1 - c_{H_2}$$

$$1.) \qquad K = \frac{1 - c_{H_2}}{c^2_{H_2}} \cdot \frac{1}{P}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist vom Totaldruck unabhängig, die Konzentrationen ändern sich jedoch entsprechend Gleichung 1 mit dem Druck. Es sind im folgenden nur die Konzentrationen für eine

Atmosphäre Totaldruck wiedergegeben, für andere Drucke lassen sie sich unter Anwendung von Gleichung 1 berechnen.

Um aus der Gleichgewichtskonstanten die gesuchten Konzentrationen zu erhalten, muß man Gleichung 1 nach c auflösen. Namentlich bei komplizierteren Gleichgewichten ist das aber eine umständliche Rechnung, sodaß es einfacher ist, unter Einsetzen einiger c-Werte in einem Kurvenblatt K gegen c aufzutragen und daraus aus den gegebenen K-Werten die c-Werte abzulesen. Um einen größeren Bereich darstellen zu können, trägt man log K gegen c auf. Diese Hilfskurven sind für die untersuchten Gleichgewichte in den Figuren 1 bis 6 dargestellt. Eine Übersicht über die untersuchten Gleichgewichte gibt Tabelle 1. Es sind darin die Gleichgewichtskonstanten sowohl in Partialdrucken, als auch in Abhängigkeit von der Konzentration eines gesuchten Anteils und von dem Totaldruck angegeben. Man sieht, die Konzentrationen hängen umso stärker vom Totaldruck ab, je größer die Änderung der Molekülzahl bei der Reaktion ist. Die nachfolgende Nummer gibt an, auf welchem Hilfskurvenblatt die Abhängigkeit c von K zu finden ist. Das eigentliche Ziel der Berechnung, die Abhängigkeiten der Gleichgewichtskonzentrationen von der Temperatur ist in den Figuren 7 bis 16 dargestellt.

Die Gleichgewichte sind alle im Sinne des Zerfalls geschrieben, die Reaktionen sind daher alle endotherm, und die Gleichgewichte verschieben sich mit der Temperatur nach der rechten Seite. Die Lage des Gleichgewichtes kann man ungefähr charakterisieren durch die Temperatur, bei der die Ausgangssubstanz noch zu 50 % im Gleichgewicht vorhanden ist; diese Temperaturen sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Es ist nun wünschenswert, sich an Hand eines einzigen Kurvenbildes über alle in Betracht kommenden Gleichgewichtsverhältnisse zu orientieren. Es ist jedoch nicht möglich, die Gleichgewichtskonzentrationen selber aufzutragen, da das zu unübersichtlich wäre. Man muß vielmehr auf die Gleichgewichtskonstanten zurückgreifen. In der folgenden Figur (17) sind nun auch nicht diese Gleichgewichtskonstanten, sondern die Ausdrücke:

$$2) \qquad \Delta F = -RT\ln K$$

aufgetragen. Man nennt diesen Ausdruck die freie Energie einer Reaktion oder auch mit Nernst die maximale Arbeit, da es derjenige Arbeitsbetrag ist, den man maximal bei einer Reaktion (das ist wenn man sie reversibel und isotherm leitet) gewinnen kann. (Praktisch kann man diese Arbeitsbeträge erhalten, wenn es gelingt, die Reaktion in einer elektrischen Kette ablaufen zu lassen). Diese freien Energien sind also in der Fig.17 aufgetragen, und zwar handelt es sich speziell um die freien Bildungsenergien, weil für jeden Stoff die Gleichgewichtskonstante für die Bildungsreaktion aus Kohlenstoff und Wasserstoff verwendet ist. Speziell sind diese freien Bildungsenergien pro C Atom aufgetragen, das heißt für das Diacetylen ist der 4., für das Benzol der 6. Teil der freien Bildungsenergie angegeben. (Nur so gelangt man zu vergleichbaren Kurven). Diese Darstellungsweise hat folgenden Vorteil. Ich will beispielsweise für die Reaktion

$$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$$

die Gleichgewichtskonstante aus der Figur ablesen. Bei der gewünschten Temperatur von beispielsweise 1300° finde ich 2500 cal als halbe Differenz der freien Bildungsenergie. Die freie Energie des Gleichgewichtes beträgt daher 5000 cal. Man kann nämlich aus

00002454

den freien Bildungsenergien der Reaktionspartner in der gleichen Weise die freie Energieänderung der Reaktion selber berechnen, wie man aus den Bildungswärmen die Wärmetönung erhält[1].

Aus der auf diese Weise abgelesenen freien Energie der Reaktion erhält man log K nach Division durch 2,3 RT und aus log K unter der Benutzung einer der Kurven 1 - 6 die gesuchten Konzentrationen.

---

1) Man kann sich die additiven Beziehungen folgendermaßen veranschaulichen:

Wärmetönungen:

$2\,C + H_2 =$	C_2H_2	$- 54.15$	} + Kcal/Mol.
$C_2H_4 =$	$2\,C + 2\,H_2$	$+ 8.64$	}
$C_2H_4 =$	$C_2H_2 + H_2$	$- 45.51$	

Freie Energien bei 25°C:

$2\,C + H2 =$	C_2H_2	$- 50.07$	} +
$C_2H_4 =$	$2\,C\ \ 2\,H_2$	$+ 12.72$	}
$C_2H_4 =$	$C_2H_2 + H_2$	$- 37.35$	

damit die additive Beziehung der freien Energie:

$$\Delta F_{C_2H_4} - \Delta F_{C_2H_2} = \Delta F_{C_2H_4 \rightarrow C_2H_2}$$
$$50.07 - 12.72 = 37.35$$

erfüllt ist, muß auch folgende Gleichung für die Gleichgewichtskonstanten gelten:

$$2.3\ RT\ln \frac{[C_2H_4]}{[H_2]^2} - 2.3\ RT\ln \frac{[C_2H_2]}{[H_2]} = 2.3\ RT\ln \frac{[C_2H_4]}{[C_2H_2][H_2]}$$

die wie man sieht, ohne weiteres zutrifft. Die freie Bildungsenergie für die Elemente ist eine Null (genau wie ihre Bildungswärme) weil die Energiedifferenzen ja grade auf die Elemente als Normalzustand bezogen sind.

00002455

Der Vorteil dieser Darstellungsweise besteht darin, daß man aus Fig.17 nicht nur die in den Kurven 7 - 16 wiedergegebenen Gleichgewichtskonzentrationen ermitteln kann, sondern daß sich daraus in der gleichen Weise sämtliche zwischen den angeführten Stoffen denkbaren Gleichgewichte ergeben. So ist beispielsweise die Konstante des Gleichgewichts Methan-Benzol bei 1300° absolut auf Grund der Beziehung gegeben:

$$6\ CH_4 = C_6H_6 + 9\ H_2$$

$$-\Delta F = 2.3\ RT \ln \frac{[CH_4]^6}{[C_6H_6][H_2]^9} = 1.75 \cdot 6 = 10.5\ \text{Kcal}$$

$$\log \frac{[CH_4]^6}{[C_6H_6][H_2]^9} = \frac{10500}{4.56 \cdot 1300^\circ} = 1.77 \qquad \frac{[CH_4]^6}{[C_6H_6][H_2]^9} = 59.$$

Die Gleichgewichtskonzentration eines Stoffes ist allgemein umso größer, je kleiner die freie Bildungsenergie des Stoffes in Fig.17 ist, das heißt das Gleichgewicht liegt immer auf der Seite der Substanz mit der tieferen freien Energie-Kurve[1]. Am Schnittpunkt der beiden Kurven ist $\Delta F = 0$, das heißt $\log K = 0$, $K = 1$. Hier sind also die Konzentrationen der Reaktionspartner von ähnlicher Größenordnung, während einige 100° rechts vom Schnittpunkt schon der eine Stoff, einige 100° links der andere völlig vorherrscht.

---

1) Ein ungefähres Maß für die Beständigkeit eines Stoffes gibt bekanntlich die Bildungswärme, indem die Stoffe mit hohem Energiegehalt besondere Neigung zum Zerfall haben. Das exakte Maß für das chemische Verhalten ist jedoch die freie Bildungsenergie. Häufig hat dieselbe das gleiche Vorzeichen und eine ähnliche Größe wie die Bildungswärme, da in der Formel $F = U - TS$ das zweite Glied gegen das erste klein ist. Das ist namentlich der Fall, wenn die Wärmetönung groß ist, und die Temperatur niedrig.

[redacted]

Aus Fig.17 geht zunächst hervor, daß oberhalb 840° abs. das Gleichgewicht bei allen Kohlenwasserstoffen auf Seiten von Graphit und Wasserstoff liegt. Das spezielle Gleichgewicht von Methan, Graphit und Wasserstoff ist in Fig.9 dargestellt. Wenn man also bei der thermischen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe die Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes abwartet, erhält man in allen Fällen Zerfall in die Elemente, sofern man bei Temperaturen über etwa 600°C sich befindet. Nun zerfallen aber die Kohlenwasserstoffe nicht in einem Schritt in die Elemente, und wenn man mit kurzen Erhitzungszeiten arbeitet, ist es daher möglich, die Einstellung des Endgleichgewichtes nicht abzuwarten, während sich die übrigen berechneten Gleichgewichte mehr oder minder weitgehend einstellen können. Über die Frage der Einstellungsgeschwindigkeit der einzelnen Gleichgewichte kann die Thermodynamik prinzipiell nichts mehr aussagen. Um daher die Rolle, die die einzelnen Gleichgewichte beispielsweise beim Methan-Zerfall spielen zu untersuchen, ist es erforderlich, reaktionskinetische Gesichtspunkte heranzuziehen. Obwohl das über den eigentlichen Rahmen dieses Berichts hinausgeht, soll es im folgenden kurz geschehen.

Wie die Versuche von Belchetz und Rideal[1], Kassel[2] und Storch[3] gezeigt haben, besteht der Primärprozess des Methanzerfalls in der Reaktion

$$1.) \quad CH_4 = CH_2 + H_2.$$

---

1) L.Belchetz, K.Rideal Journ.Am.chem.Soc.57, 1168, 1935.
2) L.Kassel Journ.Am.chem.Soc.54, 3949, 1932, 57, 883, 1935.
3) Storch Journ.Am.chem.Soc.54, 4188, 1932.

00002457

Daran schließen sich folgende Sekundär-Reaktionen an:

2. $CH_2 + CH_4 = C_2H_6$
3. $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
4. $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$
5. $C_2H_2 = 2\,C + H_2$
6. $3\,C_2H_2 = C_6H_6$
7. $2\,C_2H_2 = C_4H_2 + H_2$
8. $C_4H_2 = 4\,C + H_2$
9. $C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$
10. $C_4H_4 = 4\,C + 2\,H_2$
11. $C_4H_4 = 2\,C_2H_2$
12. $C_4H_4 + H_2 = C_4H_6$
13. $C_4H_6 = C_2H_2 + C_2H_4$
14. $C_4H_6 = 4\,C + 3\,H_2$

(Die Rückreaktionen werden mit gestrichenen Buchstaben bezeichnet, also 4' $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$).

Es ist möglich, die Methanzersetzung sowohl nach Reaktion 2 als auch nach Reaktion 3 abzubrechen, wenn man das Methan an einem elektrisch geheizten Draht zersetzt und das gebildete Äthan bzw. Äthylen durch Ausfrieren in flüssiger Luft sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt[1]. Es ist auf diese Weise möglich, Methan fast quantitativ in Äthan und auch in Äthylen überzuführen. Arbeitet man mit etwas längeren Reaktionszeiten, indem man das Gas durch ein geheiztes Rohr strömen läßt, so schließen sich die Reaktionen 4 und 5 an. Oberhalb 1200° erhält man neben Kohlenstoff und Wasserstoff nur noch Acetylen im Gleichgewicht entsprechend den Gleichgewichtskurven die zeigen, daß bei diesen Temperaturen das Acetylen der beständigste Kohlenwasserstoff ist. Den Reaktionsablauf möglichst vollstän-

---

1) Storch loc. cit.

dig nach Stufe 4 abzubrechen, ist ein wichtiges technisches Problem, das noch keineswegs ideal gelöst ist. Die Kurven zeigen, daß hohe Temperaturen (bevorzugte Stabilität des Acetylens im Vergleich mit anderen Kohlenwasserstoffen) und kurze Reaktionszeiten (unterbindenden von Reaktion 5) von Wichtigkeit sind. Diese beiden Gesichtspunkte sind auch bei den verschiedenartigsten Patenten und Beschreibungen von Verfahren hervorgehoben und sind bis jetzt am besten im Lichtbogen-Verfahren verwirklicht.

Neben dem Acetylen befindet sich im Lichtbogengas immer noch, wenn auch in geringen Mengen, Diacetylen. Das deutet darauf hin, daß sich an Reaktion 4 nicht 5 unmittelbar anschließt, sondern die Kohlenstoffabscheidung über 7 und 8 vonstatten geht. Mit steigender Temperatur wird die Diacetylen-Bildung thermodynamisch bevorzugt (Fig.16), wenn auch das Gleichgewicht niemals völlig auf der Diacetylenseite liegt. Trotzdem kann die gesamte Kohlenstoffabscheidung über Reaktion 7 gehen, wenn 8 so schnell erfolgt, daß sich die Zurückbildung des Acetylens erforderliche Diacetylenkonzentration nicht einstellen kann.

Ist das Diacetylen durch schelles Abkühlen dem Zerfall entgangen, so kann es unterhalb 825° Wasserstoff anlagern zu Vinylacetylen, und dieses unterhalb 800° kann weiterhin Butadien bilden, (Reaktion 9 und 12). Beide Substanzen können nach 10, 11, 13 und 14 weiter zerfallen. Der tatsächliche Anfall von Vinylacetylen und Butadien im Lichtbogengas zeigt jedoch, daß die Abkühlungszeit derart ist, daß zumindest ein Teil dieser Substanzen auf eine Temperatur heruntergekühlt wird, bei der eine Einstellung der Gleichgewichte nicht mehr stattfindet. Auch die Tatsache, daß im Lichtbogengas Diacetylen, Vinylacetylen und Butadien in fallenden Konzentra-

tionen auftreten, weist darauf hin, daß die beiden letzteren aus dem Diacetylen entstanden sind.

Das war also die Kinetik des Methanzerfalls oberhalb 1300°C. Andere Verhältnisse ergeben sich, wenn man das Methan zwischen 900° und 1300°C zersetzt. Auch hier wird der Reaktionsablauf bis Stufe 4 vonstatten gehen; die Gleichgewichtsverhältnisse sind aber jetzt derart gelagert, daß die Rückreaktion 4' und die Benzolbildung 6 stattfindet. In der Tat sind Äthylen und Benzol die Zersetzungsprodukte des Methans in diesem Temperaturgebiet. Neben dem Benzol tritt als weiteres Polymerisationsprodukt allgemein noch Teer auf. Über dessen freie Energie lassen sich keine zahlenmäßigen Angaben machen; man kann nur annehmen, daß die freien Energie-Kurven dieser Produkte umso tiefer liegen, je weniger Wasserstoff sie enthalten. Es ist offenbar nicht möglich, bei normalen Versuchsbedingungen den Methanzerfall bei Stufe 3 abzubrechen. Man müßte dazu, wie es Storch[1] macht, das gebildete Äthylen dauernd aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Anderenfalls bildet sich entweder zu wenig oder es zerfällt weiter. So erklärt es sich, daß beim Methanzerfall zwischen 900 und 1300° neben Äthylen nach 4', immer Benzol nach 6 auftritt. Das Verhältnis dieser beiden Stoffe im Endgas ist durch die Geschwindigkeiten der Konkurrenz-Reaktionen 4' und 6 gegeben. Erhöhung des Totaldruckes begünstigt dabei Reaktion 6. Speziellere kinetische Vorstellungen über die Vorgänge in diesem Temperaturgebiet zu entwickeln erscheint zwecklos, da die Benzolbildung sicher nicht die einzige Polymerisationsreaktion ist. Über die anderen Polymerisationen kann man aber nichts Genaues aussagen, da sie nicht zu chemisch-definierten Endprodukten führen.

---

1) Storch loc. cit.

SAFETY FILM

Passen wir die reaktionskinetischen Tatsachen zusammen: Oberhalb 1200° stellen sich 2, 3 und 4 mit großer, nahezu gleicher Geschwindigkeit ein, sodaß man aus CH_4 nicht C_2H_6 und C_2H_4 gewinnen kann, wenn man diese Gase nicht fortlaufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dagegen läßt sich durch schnelles Arbeiten die Einstellung von 5, 7 usw. zum großen Teil vermeiden. 6 liegt bei dieser Temperatur auf der C_2H_2-Seite. Zwischen 900° und 1000° geht der CH_4-Zerfall ebenfalls sehr schnell bis zum C_2H_2 vonstatten, nur liegt Gleichgewicht 4 hier auf der C_2H_4-Seite, sodaß aus C_2H_2 C_2H_4 zurückgebildet wird. Gleichzeitig bildet C_2H_2 aber auch C_6H_6, da Gleichgewicht 6 bei dieser Temperatur ganz auf der Benzolseite liegt.

III. Diskussion der Unterlagen und Durchführung der Berechnung.

a. Zusammenstellung der verwendeten Formeln.

Im vorliegenden Abschnitt hatte sich gezeigt, daß die freie Bildungsenergie ΔF° das Verhalten eines Stoffes im chemischen Gleichgewicht eindeutig bestimmt. Die Berechnung der freien Bildungsenergie auf Grund von spektroskopischen Daten ist die Aufgabe dieses Abschnittes.

Die freie Bildungsenergie war diejenige Energiemenge, die man gewinnt, wenn man isotherm und reversibel, unter konstantem Druck eine Substanz sich aus den Elementen bilden läßt. Die Ausgangskonzentrationen der Elemente betragen dabei eine Atm., der Endzustand der Umsetzung ist durch die Gleichgewichtskonzentrationen bei der betreffenden Temperatur bestimmt.

Diese freie Bildungsenergie setzt sich zusammen aus der Bildungswärme am absoluten Nullpunkt, und aus den freien Energien

der Reaktionspartner. Z.B.:

3. $4F^{o} = U_{o} + F_{C_2H_4} - F_{C_2H_2} - F_{H_2}$

Unter der freien Energie F eines Stoffes, (wohl zu unterscheiden von der Änderung der freien Energie bei einer Reaktion, wie es z.B. die freie Bildungsenergie bei der Bildungsreaktion ist!), versteht man folgenden aus den spezifischen Wärmen zu berechnenden Integralausdruck:

4. $$F = \int_{o}^{T} c_p dT - T\int_{o}^{T} \frac{c_p}{T} dT$$ 1)

Die Auswertung dieser Integrale ist einfach, wenn die spezifische Wärme von der Temperatur unabhängig ist, wie das beim Translations- und Rotationsanteil der spezifischen Wärme der Fall ist. Faßt man den temperaturkonstanten Anteil der spezifischen Wärme unter dem Zeichen c_p^o zusammen, so ergibt sich:

$$\int_{o}^{T} c_p^o \, dT = c_p^o \, T$$

$$\int^{T} \frac{c_p^o}{T} dT = c_p^o \ln T$$

---

1) Die Bedeutung dieses Ausdrucks kann man sich folgendermaßen veranschaulichen: Das erste Glied stellt die gesamte bis zur Temperatur T aufgenommene Wärme dar, es ist der Wärmeinhalt der Substanz. $\int^{T} \frac{c_p}{T} dT$ ist die bei den einzelnen Temperaturen aufgenommene Wärme dividiert jeweils durch die Temperatur, bei der die Wärmsaufnahme erfolgte; man kann dafür auch schreiben Q/T. Dieser Ausdruck stellt die Entropie S dar, sodaß Gleichung 4 auch häufig

4' $$F = H - TS$$

geschrieben wird. H ist also der Gesamtenergieinhalt des Systems, F die freie Energie (derjenige Energieanteil der sich maximal in Arbeit verwandeln läßt), und TS ist die gebundene Energie. Diese drei thermodynamischen Funktionen lassen sich auf Grund von Formel 4 berechnen, wenn man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen kennt.

Diese Formeln bedürfen jedoch noch einer Korrektion; es ist hier gerechnet, als ob das betreffende Gas bis zum absoluten Nullpunkt die konstante spezifische Wärme c_p^o hätte; in Wirklichkeit kondensiert das Gas schon lange oberhalb des absoluten Nullpunktes, und die resultierende Flüssigkeit hat eine spezifische Wärme, die von der Temperatur abhängt und mit fallender Temperatur abnimmt, da nach dem Nernstschen Theorem die spezifische Wärme aller Stoffe am absoluten Nullpunkt verschwindet. Man kann jedoch trotzdem im ganzen Temperaturbereich mit einer konstanten Rotations- und Translationswärme rechnen, wenn man den dadurch verursachten Fehler durch eine für jedes Gas charakteristische Konstante kompensiert. Auf diese Weise erhält man für den Translations- und Rotationsanteil der freien Energie:

$$5. \quad F_{tr,\,rot} = c_p^o T - Tc_p^o \ln T - T(2{,}3\,RC + c_p^o)$$

Der letzte mit T multiplizierte Klammerausdruck entspricht besagter Korrektionskonstanten man nennt ihn Entropiekonstante und hängt eng mit der chemischen Konstanten C des Gases zusammen. Umgeformt ergibt sich:

$$5' \qquad F = -Tc_p^o \ln T - 2{,}3\,RT \cdot C$$

Die chemische Konstante eines Gases läßt sich nach den Arbeiten von Schottky, Sackur, Tetrode[1] und Stern theoretisch berechnen, und zwar ergibt sich die Formel:

$$C = 36{,}815 + 1{,}5 \log M + \log J + \log \frac{p}{\sigma}$$

für lineare Moleküle, und

$$C = 56{,}265 + 1{,}5 \log M - 1{,}5 \log J + \log \frac{p}{\sigma}$$

für nichtlineare. Hier bedeutet M das Molekulargewicht, J das

---

1) Siehe z.B.Ulich, Chemische Thermodynamik,
Eucken, Chemische Physik, S.243-248.

00002483

Trägheitsmoment, bzw. J das mittlere Trägheitsmoment $\sqrt[3]{J_1 J_2 J_3}$ σ ist die Symmetriezahl, sie hängt von der Symmetrie des Moleküls ab, und ist definiert als diejenige Anzahl von Vertauschungsmöglichkeiten gleicher Atome in einem Molekül, die auch durch Drehungen des Moleküls ausgeführt werden kann[1].

Schließlich enthält die Formel für die chemische Konstante noch das statistische Gewicht der Substanz im Grundzustand g. Dieses ist durch die Entartung des untersten Elektronenniveaus und durch die Spinmultiplizität gegeben. Eine Entartung des untersten Elektronenzustandes ist in der Regel nicht vorhanden. Die Spinmultiplizität ist die Anzahl der energetisch nahezu gleichwertigen Atomzustände, die sich durch die verschiedenen Orientierungen der magnetischen Momente der Atomkerne unterscheiden. Das C-Atom besitzt kein Kernmoment. Das H-Atom hat ein Moment von der Größe 1, dem die Quantenzahl s = 1/2 zugeordnet ist. Dieses Moment ist zweier Lagen im Raume fähig, sodaß also pro H-Atom 2s + 1=2 Atomzustände möglich sind. Da die Momente sich unabhängig voneinander einstellen können, beträgt bei n H-Atomen die Multiplisität 2^n. Nun haben Gibson und Heitler[2] festgestellt, daß man für die Berechnung chemischer Gleichgewichte die Spinmultiplizitäten ver-

---

1) Beim Wasserstoff, Acetylen, Diacetylen und Wasser ist $\sigma = 2$, da eine Drehung um 180° und eine um 360° um die Achse senkrecht zur Längsachse der Moleküle einer derartigen Vertauschung entspricht (ganz unsymmetrische Moleküle haben die Symmetriezahl 1) für NH_3 erhält man auf Grund der dreizähligen Achse 3, für CH_4 mit vier dreizähligen Achsen 12.

2) Gibson und Heitler Z. Phys. 49, 465, 1928.

nachlässigen kann, da sie sich auf beiden Seiten des Gleichgewichts herausheben. Im folgenden sind sie daher auch nicht weiter berücksichtigt. Leider existiert in der Literatur in dieser Hinsicht jedoch kein einheitlicher Brauch, sodaß man sich bei Literaturangaben über die freien Energien jedesmal überseugen muß, ob die Spinmultiplizitäten berücksichtigt sind oder nicht.
Damit wäre also der Tranlations- und Rotationsanteil der freien Energie erledigt.

Der Schwingungsanteil läßt sich, auf Grund der Planck-Einsteinschen Theorie aus den einzelnen Normalschwingungen berechnen, und zwar liefert jede einzelne Normalschwingung einen additiven Beitrag zur freien Energie. Diese Beiträge sind im Landolt-Börnstein tabelliert zu finden, und zwar sind die freien Energien (und auch Wärmeinhalte und Entropien) als Funktionen von $\frac{\Theta}{T}$ angegeben. Hier bedeutet $\Theta = \frac{h\nu}{k} = 1{,}435\ \nu\ cm^{-1}$. Man kann also für jede Frequenz und Temperatur den entsprechenden Beitrag zu den Integralen Gleichung 4 unmittelbar ablesen.

Stellen wir also noch einmal zusammen, was an experimentellen Unterlagen zur Berechnung der freien Bildungsenergie erforderlich ist, um gleichzeitig ein Bild von den dabei auftretenden Fehlermöglichkeiten zu gewinnen.

1.) <u>Wärmetönung der Bildungsreaktion</u>. Kleine Ungenauigkeiten verursachen schon merkliche Fehler, und in vielen Fällen ist die Genauigkeit der ganzen Rechnung durch die Genauigkeit der Wärmetönung bestimmt.

2.) <u>Trägheitsmoment</u>. Sofern überhaupt bekannt, meist mit ausreichender Genauigkeit angebbar.

3.) Symmetriezahl und statistisches Gewicht. Wenn man die Molekülstruktur kennt, sind beide Größen mit Sicherheit angebbar.

4.) Die Normalschwingungen. Bei gut untersuchten Spektren sind dieselben mit großer Genauigkeit angebbar. (CH_4, C_2H_2, C_2H_4). In anderen Fällen ist die Genauigkeit für die Berechnung immer noch recht befriedigend. (Diacetylen). Bei noch komplizierteren Molekülen versagt jedoch die exakte Auswertung des Schwingungsspektrums, sodaß man bezüglich der Schwingungswärme zu Analogien zu ähnlichen Molekülen angewiesen ist. (Butan, Butylen, Butadien, Vinylacetylen). Im allgemeinen sind die Fehler der Schwingungswärme umso geringer, je kleiner die Moleküle sind, (wenig Schwingungsfreiheitsgrade) und je tiefer die Temperatur ist (geringe Anregung der Schwingung).

Literaturangaben: Die allgemeinen thermodynamischen Gedankengänge sind in Lewis-Randall, Thermodynamik 1927 sowie Ulich, Chemische Thermodynamik dargestellt. Die Daten dieser Werke sind veraltet. In Parcks und Huffman, The free energiers of some organic compounds, 1932 findet man zahlreiches Material sowie Abschätzungsformeln für spektroskopisch nicht berechenbare Moleküle. Die Daten über einfache Moleküle sind auch hier veraltet. Über Molekülkonstanten findet man abgesehen von den jeweils zitierten Arbeiten in folgenden Werken: Eucken-Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, 9 II, 1934, Stuart, Molekülstruktur, 1934, H.Sponer, Molekülspektren (Tabellen) 1935.

b. Die experimentellen Unterlagen und ihre Auswertung.

1. Wasserstoff, Graphit. Wasserstoff ist die spektroskopisch am besten untersuchte Substanz. Die in diesem Bericht verwendeten Daten sind den Arbeiten von Giauque[1] sowie Johnston[2] und Davis entnommen. Die Genauigkeit dieser Daten übertrifft bei weitem das für vorliegende Rechnungen erforderliche Ausmaß. Der Wärmeinhalt ist in Figur 18, und die freie Energie in Figur 19 eingezeichnet. Die freie Bildungsenergie ist, da es sich um ein Element handelt, Null.

Der Graphit wurde von Clayton und Giauque[3] untersucht. Die dort angegebene freie Energietabelle wurde auf Grund der besten c_p-Werte berechnet. Besonders gegen höhere Temperaturen werden diese Werte etwas unsicher. Bei allen Gleichgewichten, an denen der Graphit nicht teilnimmt, (das sind weitaus die meisten), heben sich diese Fehlermöglichkeiten wieder heraus. Die freien Energien sind in Figur 19 dargestellt. Ferner enthält Tabelle 2 eine Zusammenstellung der hier verwendeten Daten.

Acetylen. Das Acetylenspektrum ist eingehend untersucht, und zwar sowohl das Ramanspektrum[4] als auch das langwellige Ultrarotspektrum[5], [6], [10] und das photographische Ultrarotspektrum[7],[8],[9],[11],[12]. Im folgenden ist hier die von Herzberg und Mitarbeitern[11],[12]

---

1) Giauque, Journ.Am.chem.Soc.52, 4816, 1930.
2) Davis u.Johnston, Journ.Am.chem.Soc.56, 1045, 1934.
3) Clayton u.Giauque, Journ.Am chem.Soc.54, 2610, 1932.
4) P.Daure, Ann.Phys.12, 375, 1929.
5) A.Levin, F.Meyer, Journ.Am.Opt.Soc.16, 137, 1928.
6) C.M.Lewis, W.H.Houston, Phys.Rev.44, 903, 1933.
7) K.Hedfeld, H.Mecke, Z.Phys.64, 151, 162, 1930.
8) W.Lochte-Holtgreven, E.Eastwood, Z.Phys.79, 450, 1932.
9) K.Hedfeld, P.Lueg, Z.Phys.77, 446, 1932.
10) B.M.Sutherland, Phys.Rev.43, 883, 1933.
11) G.Herzberg, W.T.Spinks, Z.Phys.91, 386, 1934.
12) G.Herzberg, F.Patat, W.T.Spinks, Z.Phys.92, 87, 1934.

00002487

vorgenommene Zuordnung verwendet, die wohl als völlig gesichert gelten kann. Das Acetylen ist linear, es hat daher $3 \cdot 4 - 5 = 7$ Normalschwingungen, für die sich folgende Frequenzen ergeben haben:

ν_1	=	1974 cm^{-1}	Ra	einfach
ν_2	=	3372 cm^{-1}	Ra	einfach
ν_3	=	3288 cm^{-1}	UR	einfach
ν_4	=	729,3cm^{-1}	UR	doppelt
ν_5	=	618 cm^{-1}	ber.	doppelt

Die beiden letzten Frequenzen sind entartet, daher doppelt zu zählen. Vier Frequenzen sind im Raman- und Ultrarotspektrum direkt beobachtet, die letzte kann man mit guter Sicherheit aus Kombinationstönen berechnen. Das Trägheitsmoment ist ebenfalls von Herzberg bestimmt worden, und ergibt sich vor allen aus dem Vergleich der Spektren von C_2H_2 und C_2HD mit großer Genauigkeit zu $J = 23{,}502 \cdot 10^{-40}$.

Mit der Symmetriezahl 2 und dem statistischen Gewicht 1 ergibt sich auf Grund dieses Wertes für die chemische Konstante des Acetylens:

$C = 36{,}815 + 1{,}5 \log 26 + \log 23{,}502 - 40 - \log 2 \qquad C = 0{,}006.$

Für die Entropie bei Zimmertemperatur erhält man:

Entropiekonstante = $4{,}56 \cdot C + c_p^o$	=	6,97
Translations- u.Rotationsanteil	=	39,6
Schwingungsanteil	=	1,4
		47,97

Figur 18 enthält die Wärmeinhalte, und zwar ergibt die ausgezogene Linie den Gesamtwärmeinhalt, die gestrichelte den Translations- und Rotationsanteil des Wärmeinhaltes. Figur 19 gibt die freie Energie als Funktion der Temperatur. Um die freie Bildungsenergie zu berechnen wurde für die Verbrennungswärme des Acetylens der

Wert von 311 000 cal verwendet, der von Rossini bestimmt wurde[1]. Er kann immerhin um 1000 cal falsch sein, das macht in F^o einen Fehler vom ebenfalls 1000 cal und im Endresultat erhält man im Gleichgewicht mit CH_4 z.B. bei 1000°C 8% C_2H_2 statt 9 %. Die für die Rechnung benutzten Werte der freien Energien von Wasserstoff und Graphit sind in Figur 19 dieses Berichtes angegeben.

Thermodynamische Funktionen von C_2H_2 sind schon von Kassel[1] sowie Mayer und Brunauer[2] berechnet worden. Mit den Werten Kassels hat diese Rechnung im wesentlichen Übereinstimmung ergeben. (Kassel verwendet etwas ältere Frequenzwerte).

Diacetylen. Das Diacetylenspektrum wurde im Ultrarot von Bartholomé[3] und im Ramangebiet von Timm und Mecke[4] untersucht. Das Molekül ist höchstwahrscheinlich linear (siehe jedoch Wierl[5]), da anderenfalls das Ultrarotspektrum wesentlich komplizierter aussehen sollte. Auf Grund der Zuordnung von Mecke und Timm ergeben sich folgende Frequenzwerte:

3350	UR	einfach
2085	UR	einfach
3330	ber.	einfach
2183	Ra	einfach
644	Ra	einfach
730	UR	doppelt
231	Ra	doppelt
720	ber.	doppelt
488	Ra	doppelt.

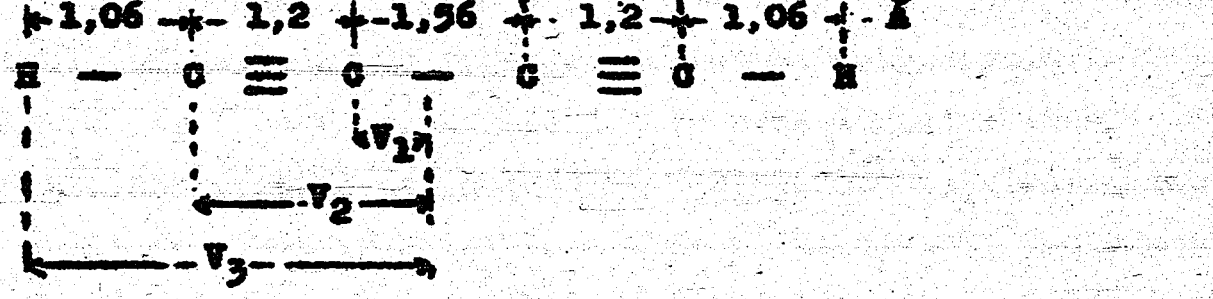
Das sind insgesamt 13 Normalschwingungen, wie es sein muß (3·6-5).

---

1) Siehe Kassel Journ.Am.chem.Soc.55, 1351, 1933.
2) Mayer, Brunauer u.Mayer, Journ.Am.chem.Soc.55, 35, 1933.
3) E.Bartholomé, Z.phys.Chem.B23, 152, 1933.
4) B.Timm, R.MeckeZ.Phys.94, 1, 1935.
5) Wierl, Ann.Phys. (5) 13, 453, 1932.

Die größte Unsicherheit liegt in der berechneten Frequenz von 720 cm^{-1}, die vielleicht um 150 cm^{-1} zu tief liegen kann. Rechnen wir als obere Grenze mit einem Wert von 900 cm^{-1}, so ergibt sich in dem Gleichgewicht mit Acetylen bei 1500°C 23 % C_4H_2 anstelle von 21 %.

Das Trägheitsmoment des Diacetylens ist nicht direkt gemessen, sodaß man es aus der Molekülform berechnen muß. Dazu erforderlich ist die Kenntnis der Atombestände. Auch diese sind beim Diacetylen nicht gemessen, aber man kann mit ausreichender Sicherheit die beim Acetylen und Äthan ermittelten Atombestände verwerten. Man erhält auf diese Weise folgende räumliche Anordnung für das Diacetylen-Molekül:



Für das Trägheitsmoment ergibt sich daher folgender Wert:

$$J = \sum mV^2$$

$$= 2m_H V_3^2 + 2m_C V_2^2 + 2m_C V_1^2 = 211 \cdot 10^{-40}$$

Die Symmetriezahl ist 2, das statistische Gewicht 1. So ergibt sich für die chemische Konstante C analog wie beim Acetylen zu

$$C = \underline{1.389}$$

Die Entropie bei Zimmertemperatur beträgt:

Entropie-Konstante = C · 4,96 + c_p^o =	13,28
Schwingungsanteil	6,62
Translations- u.Rotationsanteil	39,6
	59,50

Die Wärmeinhalte von Diacetylen sind in Figur 18 dargestellt und die freien Energien in Figur 19.

Der unsicherste Punkt für die Berechnung der freien Bildungsenergie ist die Verbrennungswärme des Diacetylens. Dieselbe läßt sich einmal auf Grund der Atom-Bindungswärmen nach Grimm[1] berechnen. Man erhält auf Grund dieser Daten für die Bildungswärme des Diacetylens aus den Elementen + 117 Kcal. (Dissoziationswärme des H_2 = 102 Kcal). Auf Grund der im allgemeinen recht zuverlässigen Interpolationsformen von Kharasch[2] ergibt sich für die Verbrennungswärme 567,1 Kcal pro Mol und damit für die Bildungswärme 121,8 Kcal bei Zimmertemperatur. Schließlich ist die Verbrennungswärme bestimmt worden von Neukirch und Doebke[3] zu 553,3 Kcal pro Mol, was einer Bildungswärme von 107 Kcal entspricht. Nun ist die experimentelle Bestimmung der Verbrennungswärme sehr schwierig durchzuführen, weil sehr leicht bei der Verbrennung eine Rußabscheidung auftritt, sodaß der gefundene Wert leicht zu niedrig ist. In der Tat ist die experimentell bestimmte Bildungswärme des Diacetylens überraschend klein und führt zu der Folgerung, daß die Diacetylenbildung aus Acetylen schwach exotherm ist

$$2\ C_2H_2 = C_4H_2 + H_2 + 1{,}300\ cal$$

was recht unglaubwürdig klingt. Im folgenden ist daher mit der

---

1) Handbuch der Physik, Geiger Scheel, 24, S.536.
2) M.S.Kharasch, Bur.Stand.Res.Dap.41, 2, 359, 1929.
3) Betriebsbericht Oppau v.20.I.1932. Dr.Tanneberger, Dipl.Ing. Seefeldner. Im Betriebsber.Op.v.1.IV.32 v.Dr.Tanneberger findet sich auf Grund dieser Bildungswärme und mit Hilfe des Nernstschen Näherungssatzes eine Gleichgewichtsberechnung Diacetylen-Acetylen, Wasserstoff. Die Resultate weichen stark von den hier gewonnenen ab. Vor allem ist bei Dr.Tanneberger das C_4H_2 b.tiefen Temp.bevorzugt, entsprechend dem exothermen Charakter obiger Reakt.. Aber auch die experimentellen Erfahrungen über die Bildg.v.C_4H_2 sprechen gegen ein solches Verhalten. Siehe dazu oben, sowie S.26 des Berichtes v.1.IV.32. In der Tat bildet sich C_4H_2 nur bei Anwendg.besondg. hoher Temperaturen.

nach Kharasch berechneten Bildungswärme weiter gerechnet. Diese Werte sind im Moment die wahrscheinlichsten, müssen jedoch solange als vorläufig bezeichnet werden, wie nicht ausführlichere experimentelle Daten über die Verbrennungswärme vorliegen.

Es ergeben sich auf diese Weise die freie Bildungsenergie, die freie Energie und den Wärmeinhalt des Diacetylens die Werte der Figuren 17, 18 und 19.

Vinylacetylen, Butadien. Die Spektren dieser beiden Substanzen sind leider nur sehr unvollständig bekannt. Es liegen lediglich die Messungen der Ramanspektren von Timm und Mecke[1] vor. Auf der anderen Seite ist die Zuordnung erheblich komplizierter, denn erstens haben die Moleküle mehr Normalschwingungen entsprechend der höheren Anzahl von Atomen, aus denen sie bestehen, zweitens aber sind sie nicht mehr linear. Dadurch wird das Spektrum sehr viel mannigfaltiger, da entartete Frequenzen aufspalten. Im folgenden ist nun der Versuch einer Zuordnung gemacht[2].

Valenzschwingungen:

1.	$\nu_{C \equiv C}$	2098
2.	$\nu_{C = C}$	1599
3.	$\nu_{C - C}$	928
4.	$\nu_{C - H}$	3300
5.	$\nu_{C - H}$	3010
6.	$\nu_{C - H}$	3098
7.	$\nu_{C - H}$	3100

1) Loc.cit., Seite 21.

2) Für die Diskussion der Spektren von Diacetylen, Vinylacetylen und Butadien bin ich Herrn Prof.Mecke und Herrn Dr.Timm zu besonderem Dank verbunden.

Deformationsschwingungen:

8.	219	14	309
9.	538	15	629
10.	629	16	unbekannt, etwa 600-900
11.	1091	17	
12.	1287	18	
13.	1397		

Die mit guter Sicherheit angebbaren Frequenzen sind unterstrichen, die nicht unterstrichenen sind auf Grund von Analogiebetrachtungen und oft rohen Abschätzungen gewonnen. Leider fallen die hierdurch verursachten Ungenauigkeiten für die Berechnung der spezifischen Wärmen besonders ins Gewicht, da man über die kleinen Frequenzen, die für die spezifische Wärme am meisten ausmachen, am wenigsten weiß. Berechnet man auf Grund dieser Frequenzwerte die Schwingungsanteile der spezifischen Wärme, so kommen sie kleiner heraus als beim Diacetylen. Das ist zwar nicht unmöglich, aber auf alle Fälle nicht sehr glaubwürdig, da die Anzahl der Atome des Vinylacetylens ja größer ist. Es zeigt sich also, daß die ganze Berechnungsart zu ungenau wird. Hier wie beim Butadien fehlen vor allem die Messungen des Ultrarotspektrums, die Auskunft über die kleineren Normalschwingungen liefern.

Aus dem gleichen Grunde ist es schwer, die chemische Konstante zu berechnen, da die erforderlichen Unterlagen für die Trägheitsmomente fehlen.

Bei diesem Stand der Dinge muß man auf eine exakte Berechnung verzichten, und sich mit einer Abschätzung begnügen. Dieselbe ergibt sich folgendermaßen:

Bezüglich der Schwingungswärmen werden wir keinen allzu großen Fehler begehen, wenn wir dieselben von der gleichen Größe annehmen wie beim Diacetylen. Unter dieser Annahme sind die

KODAK SAFETY

00002473

spezifischen Wärmen im folgenden gerechnet. Entsprechend der nichtlinearen Anordnung wurde dabei beim Vinylacetylen im Gegensatz zum Diacetylen mit 3 Rotationsfreiheitsgraden gerechnet. Beim Butadien kommt noch ein 4. Rotationsfreiheitsgrad hinzu, der der freien Drehbarkeit dieses Moleküls um die C-C Achse entspricht. Die sich auf diese Weise ergebenden Wärmeinhalte sind in Figur 18 gezeichnet.

Es ist nun weiterhin erforderlich, Anhaltspunkte für die chemischen Konstanten dieser Substanzen zu erhalten. Es genügt dazu, bei irgendeiner Temperatur einen Absolutwert der Entropie oder freien Energie zu kennen, (das braucht nicht unbedingt beim absoluten Nullpunkt zu sein). Nun haben Parks und Huffmann[1] eine Reihe von Regeln für das Verhalten der Entropie bei Struktur-Änderungen aufstellen können. Unter anderem hat sich auch ergeben, daß bei Übergang von einer Einfach-Bindung zu einer Doppel-Bindung sich die Entropie (bei Zimmertemperatur) um 2,7 - 3,7 Entropie-Einheiten ändert. (Entsprechend der Dimension der Entropie Q/T, ist eine Entropie-Einheit, eine kleine cal pro Grad). In der Tabelle 3 sind nun die thermodynamischen Funktionen der normalen C_4-Kohlenwasserstoffe mit fallendem Wasserstoff-Gehalt angegeben. Für die Endglieder, das Butan und das Diacetylen sind die Entropien bekannt, (das Butan wird experimentell von Parks u.Huffman[2] bestimmt). Die Entropien der mittleren Substanzen wurden durch lineare Interpolation gewonnen. Die Differenz von einer Dehydrierungsstufe zur nächsten beträgt 3,75 Entropie-Einheiten. Das ist

---

1) Parks und Huffman, Journ.Am.chem.Soc.52, 4388, 1930.
2) Parks und Huffman, Free energies of some organic compounds.

noch in befriedigender Übereinstimmung mit der Parks-Huffmanschen Regel, wenn man bedenkt, daß sie ursprünglich für eine einzige Dehydrierung gilt, und daß sich der Vorgang hier 4 mal wiederholt. Wir können demnach annehmen, daß wir die hier speziell interessierenden Entropien von Butadien und Vinylacetylen auf etwa eine Entropie-Einheit genau erhalten. Ein solcher Fehler bewirkt, daß man im Dehydrierungsgleichgewicht des Butadiens bei 700° statt 13 % Wasserstoff 11 % erhält und im Dehydrierungsgleichgewicht des Vinylacetylens bei 800° statt 22 % Wasserstoff 19 % erhält.

Mit Hilfe der Formel:

$$F_{298} = U - TS_{298}$$

erhält man aus den Entropien die freien Energien bei 298° absolut, aus denen man dann die freien Energien im gesamten Temperaturbereich auf Grund der oben genannten spezifischem Wärmen berechnen kann. Für die Bildungswärmen wurden ○ die ebenfalls in der Tabelle 2 angeführten Verbrennungswärmen verwendet. Die des Butadiens ist experimentell bestimmt, die des Vinylacetylens auf Grund der Interpolationsformeln von Kharasch in der gleichen Weise berechnet wie die des Diacetylens. Man sieht, daß diese Bildungswärmen recht befriedigend mit den im Anschluß an H.Grimm berechneten übereinstimmen. Figur 17 und 18 bringt die auf Grund dieser Daten berechneten freien Energien und freien Bildungsenergien bei verschiedenen Temperaturen.

Isobutan, Isobutylen. Spektroskopische Messungen liegen über diese beiden Substanzen nicht vor. Dagegen ist in einer neueren Arbeit die Wärmetönung der Dehydrierung des Isobutans mit großer Exaktheit bestimmt worden[1]. Ich habe daher im folgenden darauf ver-

1) G.B.Kistiakowsky, J.R.Ruhoff, H.A.Smith, W.E.Vaughan, Journ.Am.chem.Soc.57, 876 1935.

zichtet, die freie Bildungsenergie dieser Substanzen allgemein zu berechnen und mich darauf beschränkt, die spezielle Konstante des Gleichgewichtes Isobutan-Isobutylen zu berechnen. Bei dieser Berechnung können mit guter Annäherung die spezifischen Wärmen von C_4H_{10} und C_4H_8 gleich angesetzt werden, und für die Entropie-Differenzen bei 298° sind im Sinne der Parks-Huffmanschen Regel 3 Entropie-Einheiten verwendet. Es ergibt sich so für die Entropie-Änderung der Reaktion bei Zimmertemperatur:

$$i\ C_4H_{10} = i\ C_4H_8 + H_2$$

$$\Delta S = S_{H_2} - 3 = 31{,}27 - 3 = 28.37\ \text{E.E.}$$

und aus der Wärmetönung die Änderung der freien Energie bei Zimmer-Temperatur zu:

$$F = U - TS$$

$$F = 28{,}390 - 298 \cdot 28{,}37 = 19\,940\ \text{cal.}$$

Die freien Energien der Reaktion im gesamten Temperaturbereich ergeben sich durch Berücksichtigung der Temperaturveränderlichkeit der freien Energie des Wasserstoffs. Die freien Energien von Isobutan und Isobutylen heben sich immer heraus. Diese Berechnungsweise hat den Vorteil, daß man mit der Kenntnis der sehr viel genaueren Relativwerte auskommt. In Figur 20 sind die Änderungen der freien Energien bei der Dehydrierung des Isobutans angegeben.

Äthylen, Äthan. Die freie Bildungsenergie von Äthylen wurde bereits von Kassel[1] berechnet. Er verwendete folgende Frequenzen: x)

Kassel.		Teller.	
3090	vierfach	ν_t^{CH} xx)	3019
1620	einfach	ν_t^{CC}	1623
1400	zweifach	$\nu_t^{CH_2}$	1342
1100	einfach	ν_γ^{M}	950
950	zweifach	ν_α^{CH}	2990
950	Torsions-schwingung einfach	$\nu_\alpha^{CH_2}$	1440
		ν_β^{CH}	3110
		ν_β^{M}	1097
		$\nu_{\alpha\gamma}^{M}$	730
		$\nu_{\alpha\beta}^{CH}$	3240
		$\nu_{\alpha\beta}^{M}$	1160
		$\nu_{\alpha\beta\Gamma}^{M}$	1110 (Torsion)

x) Kassel führt seine Rechnung auch vergleichsweise unter Vernachlässigung der Torsionsfrequenz aus. Das entspricht jedoch keinesfalls der Wirklichkeit, wie die Euckenschen[2] Messungen der spezifischen Wärmen gezeigt haben. (Näheres in der zitierten Arbeit von Teller und Topley).

xx) Bezeichnungsweise siehe in der Arbeit von Teller und Topley.

Über die Messung und Zuordnung der Äthylenfrequenzen ist eine große Anzahl von Arbeiten erschienen, die hier nicht alle zitiert werden sollen. Die eindeutigste Zuordnung, mit einer genauen Abschätzung eventueller Fehler, gibt Teller und Topley[3]. Diese Autoren

1) L.Kassel, Journ.Am.chem.Soc. 55, 1351, 1933.
2) Eucken und Parts, Z.phys.Chem. B20, 184, 1933.
3) E.Teller, B.Topley, Journ. Ann.Soc. Lond.199, 200, 1935.

0000247?

[redacted]86

gelangen zu den oben zitierten Frequenzen. Obwohl diese Frequenzen in einzelnen Punkten von den Kasselschen erheblich abweichen, ergeben sie insgesamt nahezu den gleichen Verlauf der spezifischen Wärme. Die verschiedenen Fehler der Kasselschen Frequenzen kompensieren sich offenbar gegenseitig. Für die Trägheitsmomente verwenden Kassel und Teller und Topley die Werte:

	Kassel.	Teller.
J_1	$28,73 \cdot 10^{-40}$	$33,2 \cdot 10^{-40}$
J_2	23,69	27,5
J_3	5,03	5,7

Auch diese Differenzen fallen nicht stark ins Gewicht. Insgesamt erhält man unter Verwendung der Teller-Topleyschen Daten bei der freien Energie bei 1000° eine Differenz von 0,02 Kcal gegen den Kasselschen Wert. Es kann daher wegen Einzelheiten auf die Arbeit von Kassel verwiesen werden.

Zur Verbrennungs- bzw. Bildungswärme des Äthylens gelangt man am genauesten, wenn man die von Rossini bestimmte Verbrennungswärme des Äthans von 372,81 Kcal bei 25°C und die Dehydrierungswärmetönung des Äthans, von Kistiakowsky und Mitarbeitern[1] bestimmt, verwendet. (32,57 Kcal). Es ergibt sich auf diese Weise 337,00 Kcal für die Verbrennungswärme des C_2H_4. (Kassel verwendet statt dessen 334,00). Benutzt man für die Wärmetönung der Reaktion $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ den älteren von Wartenberg bestimmten Wert von 30,6 Kcal, so erhält man 335,00 für die Verbrennungswärme. Zwischen diesen beiden Werten ist schwer mit Sicherheit zu entscheiden, jedoch erscheint die Bestimmung von Kistiakowsky schon zuverlässiger. (Siehe auch unten). Die freie Bildungsenergie ist hier daher unter

1) G.B.Kistiakowsky, H.Romeyn, J.R.Ruhoff, W.H.Vaughan, H.A.Smith, Journ.Am.chem.Soc. 57, 65, 1935.

Verwendung von 337,00 Kcal Verbrennungswärme berechnet. (Figur 17)

Teller und Topley haben in der zitierten Arbeit weiterhin auf Grund von spektroskopischen Daten das Gleichgewicht Äthan-Äthylen, Wasserstoff berechnet. Eine Übereinstimmung der berechneten Gleichgewichtskonstanten mit den zahlreichen Gleichgewichtsmessungen, fanden diese Autoren nur dann, wenn sie für die Wärmetönung der Reaktion nicht den sehr sorgfältig bestimmten Wert von Kistiakowsky und Mitarbeitern[1] verwendeten, sondern den von Wartenberg[2] bestimmten Wert. Ob nun Kistiakowsky trotz aller Sorgfalt doch falsch gemessen hat, oder ob im Äthanspektrum noch eine Unklarheit steckt, brauchen wir hier nicht zu unterscheiden, das das Äthan-Äthylengleichgewicht durch die experimentellen Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten hinreichend sichergestellt[3] ist. Auf Grund der experimentellen Werte ist daher auch die Kurve der Figur 17 gezeichnet.

Methan. Die freie Bildungsenergie des Methans wurde von Kassel auf Grund von zwei Zuordnungsschematen berechnet:

Dennison-Villars[4]		Mecke[5]	
2915	einfach	2915	einfach
1520	zweifach	1300	zweifach
3022	dreifach	1520	dreifach
1304	dreifach	3022	dreifach

Kassel verwendet fernerhin für das Trägheitsmoment den Wert $5{,}17 \cdot 10^{-40}$. Die richtige Zuordnung, wie sie auch Mecke in seinem

---

1) Loc.cit. Seite 30.
2) Wartenberg und Krause, Z.phys.Chem. A151, 105, 1930.
3) Teller und Topley, loc. cit.
4) D.M.Dennison, Astrophys. Journ.62, 73, 1925.
R.G.Dickinson, R.T.Dillon, F.Rasetti, Phys.Rev.34, 582, 1929.
5) R.Mecke, Z.phys.Chem. B17, 1, 1932.

neueren Handbuchartikel[1] wiedergibt, ist die von Dennison, sodaß die diesbezüglichen Daten von Kassel hier verwendet sind.

Das Trägheitsmoment war einige Zeit Gegenstand der Diskussion, da der Abstand der Rotationslinien, aus dem man das Trägheitsmoment zu ermitteln pflegt, im Methanspektrum nicht konstant ist. Diese Tatsache hat auf Grund der Arbeiten von Teller und Tissa[2] sowie Placzek und Teller[3] ihre theoretische Erklärung erfahren durch die Wechselwirkung von Schwingung und Rotation. Auf diese Weise ist der Wert für das Trägheitsmoment von $5{,}3 \cdot 10^{40}$ endgültig sichergestellt. Dieser Wert ergibt anstelle des Kasselschen für die freie Energie bei 1000° nur eine unwesentliche Modifikation.

Benzol. Das Benzolspektrum ist noch keineswegs geklärt. Die einzige vollständige Zuordnung stammt von Kettering, Shutts u.Andrews:[4]

360	cm^{-1}	zweifach
605		einfach
805		zweifach
990		sechsfach
1170		einfach
1590		zwölffach
3000		sechsfach

In Ermangelung besserer Daten sind diese Werte hier benutzt. Die mit diesen Werten berechnete Entropie bei Zimmertemperatur ergibt sich in Übereinstimmung mit der, die man auf Grund der gemessenen

---

1) Eucken-Wolf, Band 9_{II}, 384. Siehe auch A.Vedeler, R.Mecke, Z.Phys.86, 137, 1933.

2) Teller und Tisza, Z.Phys.73, 791, 1932.

3) Placzek und Teller Z.Phys.81, 209, 1933.

4) Kettering, Shutts und Andrews, Phys.Rev. 36, 531, 1930. Neuere Literatur ist bei Kohlrausch Naturw. 23, 624, 1935 angegeben. Siehe auch R.W.Wood, Chem.Phys. 3, 444, 1935 und R.B.Barnes, R.R.Brattain Chem.Phys. 3, 446, 1935 über das Raman und Ultrarotspektrum von C_6D_6.

spezifischen Wärme des flüssigen Benzols, der Verdampfungswärme usw. erhält[1]. Über die Sicherheit der Werte bei hohen Temperaturen läßt sich schwer eine exakte Aussage machen. Aus den bekannten Atomabständen berechnen sich die Trägheitsmomente zu

$$J_1 = J_2 = 150{,}8 \cdot 10^{-40} \text{ und } J_3 = 301{,}6 \cdot 10^{-40}$$

die Symmetriezahl ist 6.

Der Wärmeinhalt ist in Figur 18 dargestellt, die freie Energie in Figur 19 und die freie Bildungsenergie in Figur 17.

IV. Zusammenfassung.

Die spezifischen Wärmen, Entropien und freien Energien von Acetylen, Äthylen, Benzol, Diacetylen, Vinylacetylen, Butadien, Isobutan, Isobutylen werden teils neu berechnet, teils werden vorhandene Rechnungen auf Grund neueren experimentellen Materials nachgerechnet und ergänzt. Die Vereinigung dieser Daten mit den aus der Literatur bekannten entsprechenden Daten von Methan, Wasserstoff und Graphit ermöglicht eine Übersicht über die Gleichgewichtsverhältnisse der genannten Stoffe untereinander, die graphisch dargestellt ist. Speziell ausgewertet werden folgende Gleichgewichte:

$2\ CH_4 = C_2H_4 + 2\ H_2$	1160°
$2\ CH_4 = C_2H_2 + 3\ H_2$	1090°
$CH_4 = C + 2\ H_2$	430°
$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	675°
$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	925°
$C_6H_6 = 3\ C_2H_2$	1070°
$C_4H_6 = C_4H_4 + H_2$	800°
$C_4H_6 = C_2H_4 + C_2H_2$	300°
$C_4H_4 = 2\ C_2H_2$	485°
$C_4H_4 = C_4H_2 + H_2$	825°
$2\ C_2H_2 = C_4H_2 + H_2$	>1500°
$i\ C_4H_{10} = i\ C_4H_8$	485°

1) J.E.Mayer, S.Brunauer, M.G.Mayer, Journ.Am.chem.Soc. 55, 37, 1933.

00002481

Ihre Lage läßt sich durch die jeweils angeführte Temperatur charakterisieren, bei der gerade 50 % des links stehenden Gases im Gleichgewicht vorhanden ist. (Atmosphärendruck). Mit steigender Temperatur verschieben sich die Gleichgewichte allgemein zu Gunsten der rechten Seite. Ausführliches Zahlenmaterial ist in Tabellen und Figuren wiedergegeben.

Hans Sachsse

Kl.

Die Rechnungen wurden in den Monaten September und Oktober 1935 in der Gruppe Dr.Klein durchgeführt.

00002482

Tabelle 1.

Reaktion	Wärmetönung b.298° abs.	T	K_p in Partialdrucken	in Volumprozenten	Figur	Gleichgewichtskonzentrat. als Funktion der Temp. Figur
$CH_4 = C_2H_4 + 2H_2$	- 47.08	1160°	$\frac{p^2_{CH_4}}{p_{C_2H_4} \cdot p^2_{H_2}}$	$\frac{(1-3x)^2}{4x^3} \cdot \frac{1^{1)}}{p}$	1	7
$CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$	- 90.510	1090°	$\frac{p^2_{CH_4}}{p_{C_2H_2} \cdot p^3_{H_2}}$	$\frac{(1-4x)^2}{27x^4} \cdot \frac{1}{p^2}$	2	8
$CH_4 = C + 2H_2$	- 18.180	450°	$\frac{p_{CH_4}}{p^2_{H_2}}$	$\frac{1-x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	6	9
$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	- 32.97	675°	—	—	3	10
$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	- 42.43	925°	$\frac{p_{C_2H_4}}{p_{C_2H_2} \cdot p_{H_2}}$	$\frac{1-2x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	3	11
$C_6H_6 = 3C_2H_2$	- 185.020	1070°	$\frac{p_{C_6H_6}}{p^3_{C_2H_2}}$	$\frac{1-x}{x^3} \cdot \frac{1}{p^2}$	4	12
$C_4H_6 = C_4H_4 + H_2$	- 37 600	800°	$\frac{p_{C_4H_6}}{p_{C_4H_4} \cdot p_{H_2}}$	$\frac{1-2x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	3	13 I
$C_4H_6 = C_2H_4 + C_2H_2$	- 29.79	500°	$\frac{p_{C_4H_6}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{C_2H_2}}$	$\frac{1-2x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	3	13 II
$C_4H_4 = 2C_2H_2$	- 55.300	485°	$\frac{p_{C_4H_4}}{p^2_{C_2H_2}}$	$\frac{1-2x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	3	14 II
$C_4H_4 = C_4H_2 + H_2$	- 48.800	620°	$\frac{p_{C_4H_4}}{p_{C_4H_2} \cdot p_{H_2}}$	$\frac{1-2x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	3	14 I
C_4H_{10} 180 $= C_4H_8$ iso $+ H_2$	- 29.39	485°	$\frac{p_{C_4H_{10}}}{p_{C_4H_8} \cdot p_{H_2}}$	$\frac{1-2x}{x^2} \cdot \frac{1}{p}$	3	15
$2C_2H_2 = C_4H_2 + H_2$	- 15.590	>1380°	$\frac{p^2_{C_2H_2}}{p_{C_4H_2} \cdot p_{H_2}}$	$\frac{(1-2x)^2}{x^2}$	5	16

1) x bedeutet in Gleichung 1 die Konzentration von C_2H_4 in 2 die von C_2H_2, in den übrigen Gleichungen die Konzentration eines der entstehenden Produkte.

00002483

Tabelle 2.

	Verbrennungswärme bei 298° abs.	Bildungswärme bei 298°	Bildungswärme bei 0° abs.	Wärmeinhalt bei 298°	Entropie b.298°	Bildungsentropie b.298°	Freie Energie b. 298°	Freie Bildungsenergie 298°
	68.367	0	0	2.050	31.23	0	7.240	0
	94.240	0	0	0.259	1.39	0	1.625	0
H_2	311.000	+ 54.15	+ 54.20	2.39	47.97	—	11.71	+ 39.87
C_2H_2	557.10	+121.80	+ 121.40	3.56	59.80	+ 25	14.38	+ 49.85
C_2H_4	588.80	+ 73	—	3.51	63.25	- 4.45	—	+ 74.55
C_2H_6	619.10	+ 36	—	3.66	67	- 32.2	—	+ 45.80
C_4H_8	697.92[2]	- 0.55	—	—	72	—	—	—
C_4H_{10}	688.31[1]	- 28.94	—	—	69	—	—	—
C_2H_4	337.00[4]	+ 11.72	+ 13.88	2.450				
C_4H_4	212.854	- 18.18	- 16.174	2.335			10.90	- 14.65
C_6H_6	791.6[3]	+ 20.6	—	3.80	65.1	38.83	8.65	+ 31.6

1) F.Rossini, Journ.chem.Phys. 5, 468, 1935. Bur.Stand.J.Res. 12, 735, 1934.

2) Ber. auf Grund der Wärmetönung von $i\ C_4H_{10} = i\ C_4H_8 + H_2 - 28.392$ (G.B.Kistiakowsky, J.R.Ruhoff, H.A.Smith, W.E.Vaughan, Journ.Am.chem.Soc. 57, 876, 1935)

und der Verbrennungswärme von $i\ C_4H_{10}$.

3) Landolt-Börnstein.

4) Auf Grund der Verbrennungswärme von C_2H_6 von Rossini, Bur.Stand.J.Res. 12, 735, 1934 und der Wärmetönung der Dehydrierung von Kistiakowsky, Ramsya, Ruhoff, Vaughan und Smith, Journ.Am.chem.Soc. 57, 65, 1935.

00002484

[redacted]

Tabelle 3.

	n C_4H_{10}	i C_4H_{10}	n C_4H_8	i C_4H_8	C_4H_6	C_4H_4	C_4H_2
Bildgswärme	-30.57[1]	-28.94[1]	- 0.45[1]	- 0.55[1]	+36[1]	+73[2]	+121.8[2]
" nach Grimm berechnet	-33		- 3		+27	+72	+117
$S^{\circ}_{298^{\circ}}$	74,4	(72.00)	70.75	(69.00)	67	63.25	59.5
$\Delta S_{298^{\circ}}$	-87.3		-60		-32.2	- 4.45	+23
$\Delta F_{298^{\circ}}$	- 7.6		—		+45.6	+74.33	+99.25

1 Auf Grund der experimentellen Verbrennungswärme berechnet.

2 Verbrennungswärme nach Kharasch berechnet, und daraus die Bildungswärme ermittelt.

Hans Sachse

KODAK SAFETY FILM

Fig. 1

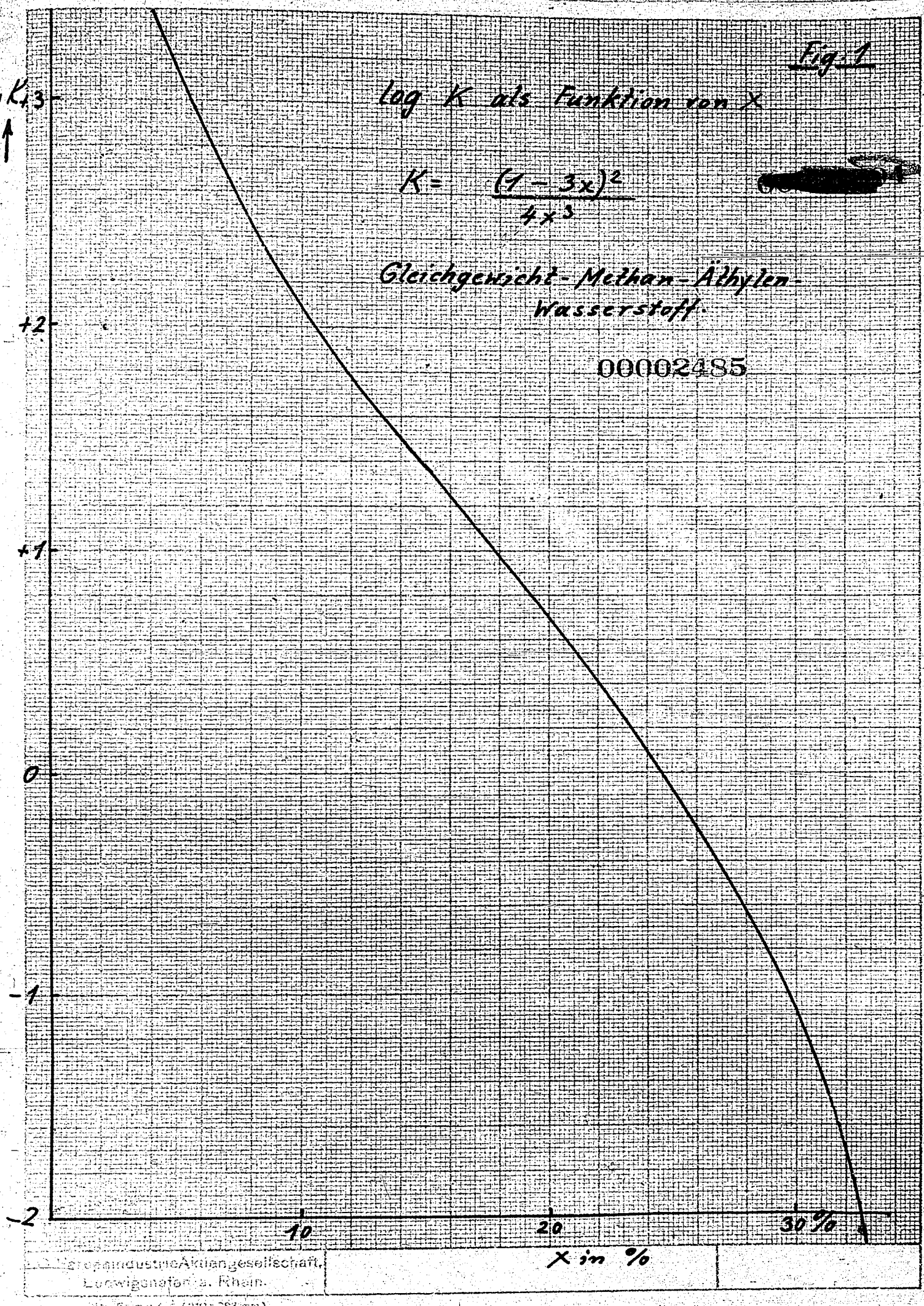
Log K als Funktion von X

$$K = \frac{(1-3x)^2}{4x^3}$$

[redacted]

Gleichgewicht - Methan - Äthylen - Wasserstoff.

00002485



Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 2 (210 x 297 mm)

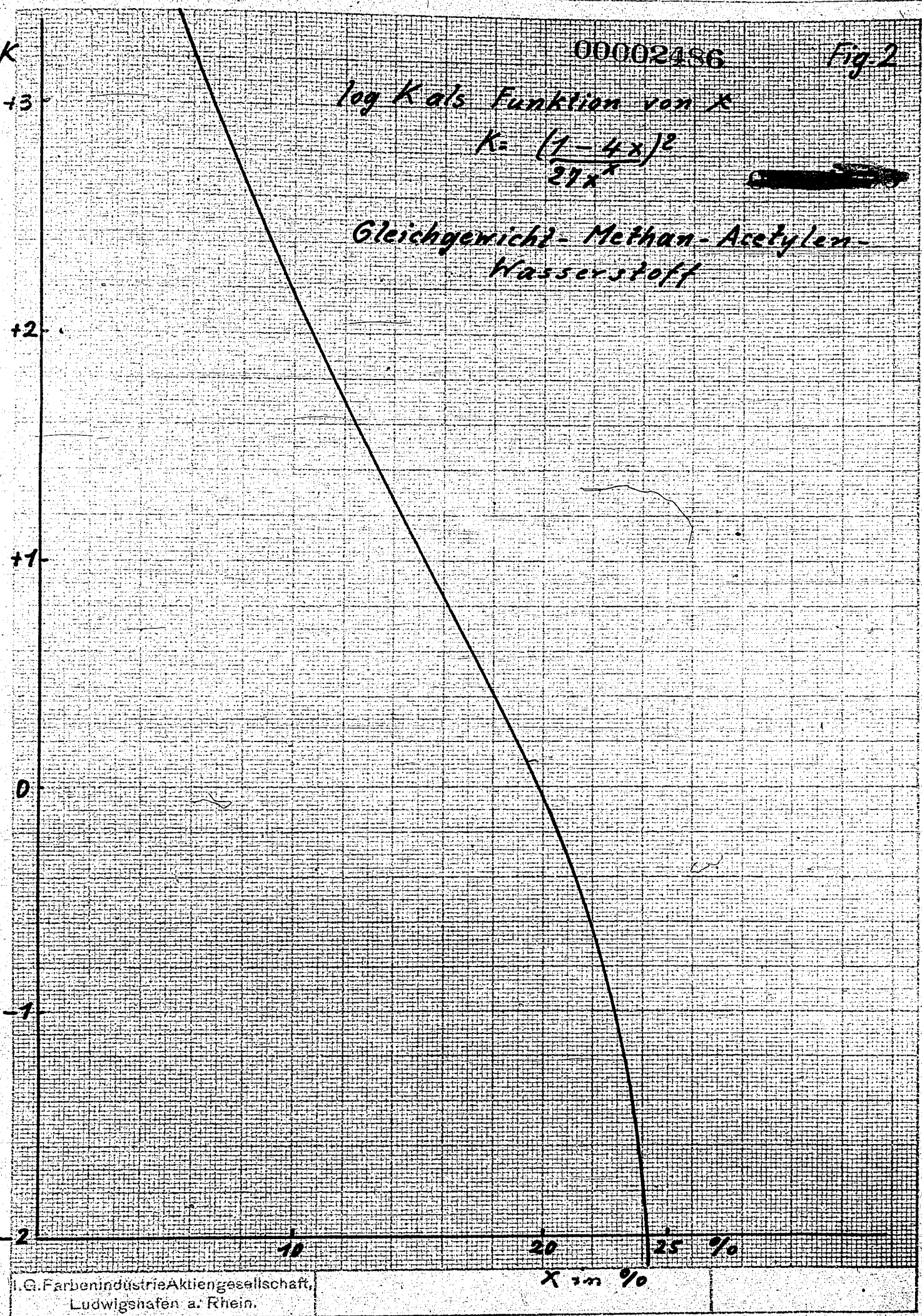
Fig. 2

log K als Funktion von x

$$K = \frac{(1-4x)^2}{27x^4}$$

[redacted]

Gleichgewicht - Methan - Acetylen - Wasserstoff



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

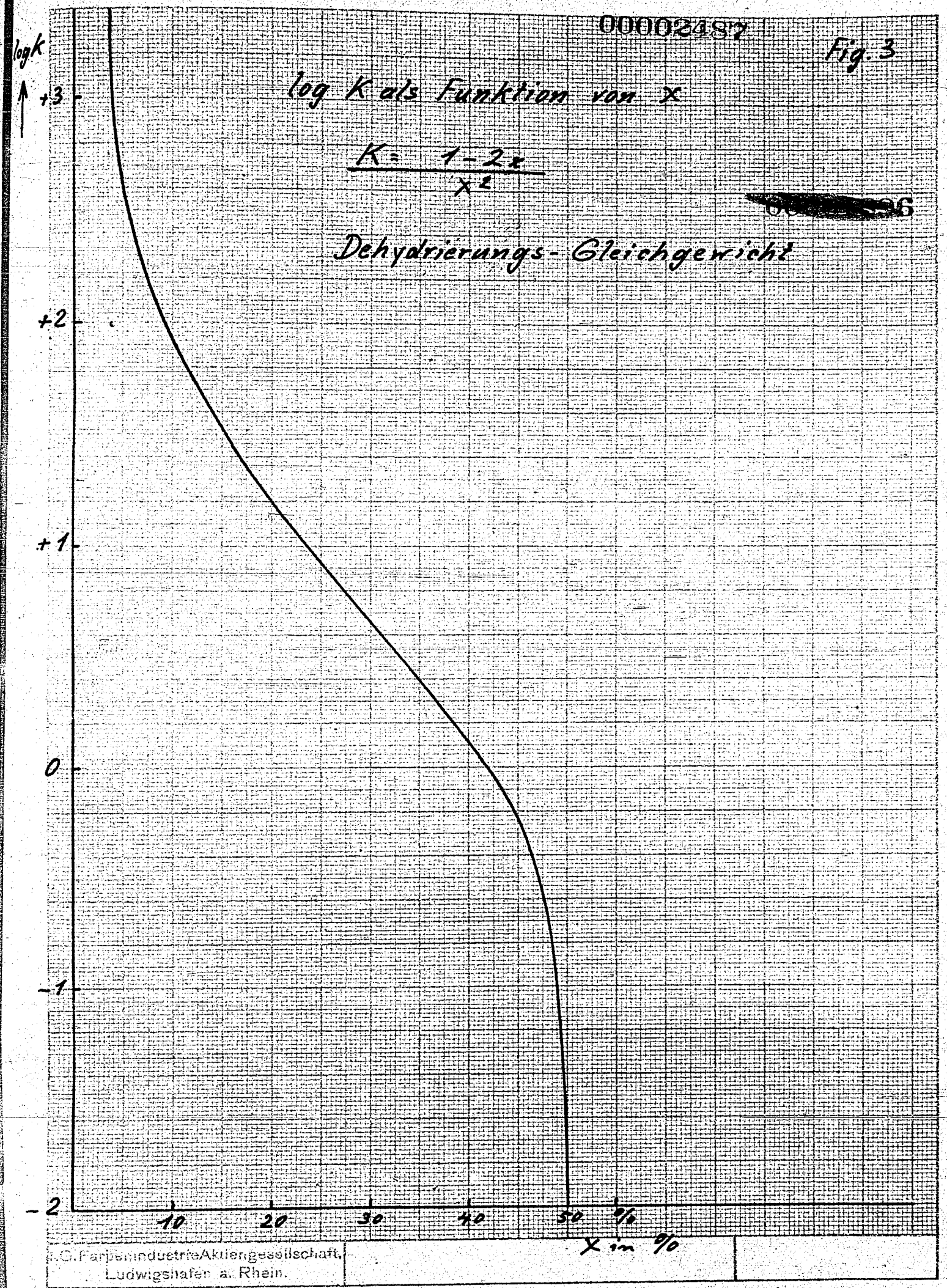
Fig. 3

log K als Funktion von x

$$K = \frac{1-2x}{x^2}$$

[redacted]26

Dehydrierungs-Gleichgewicht



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

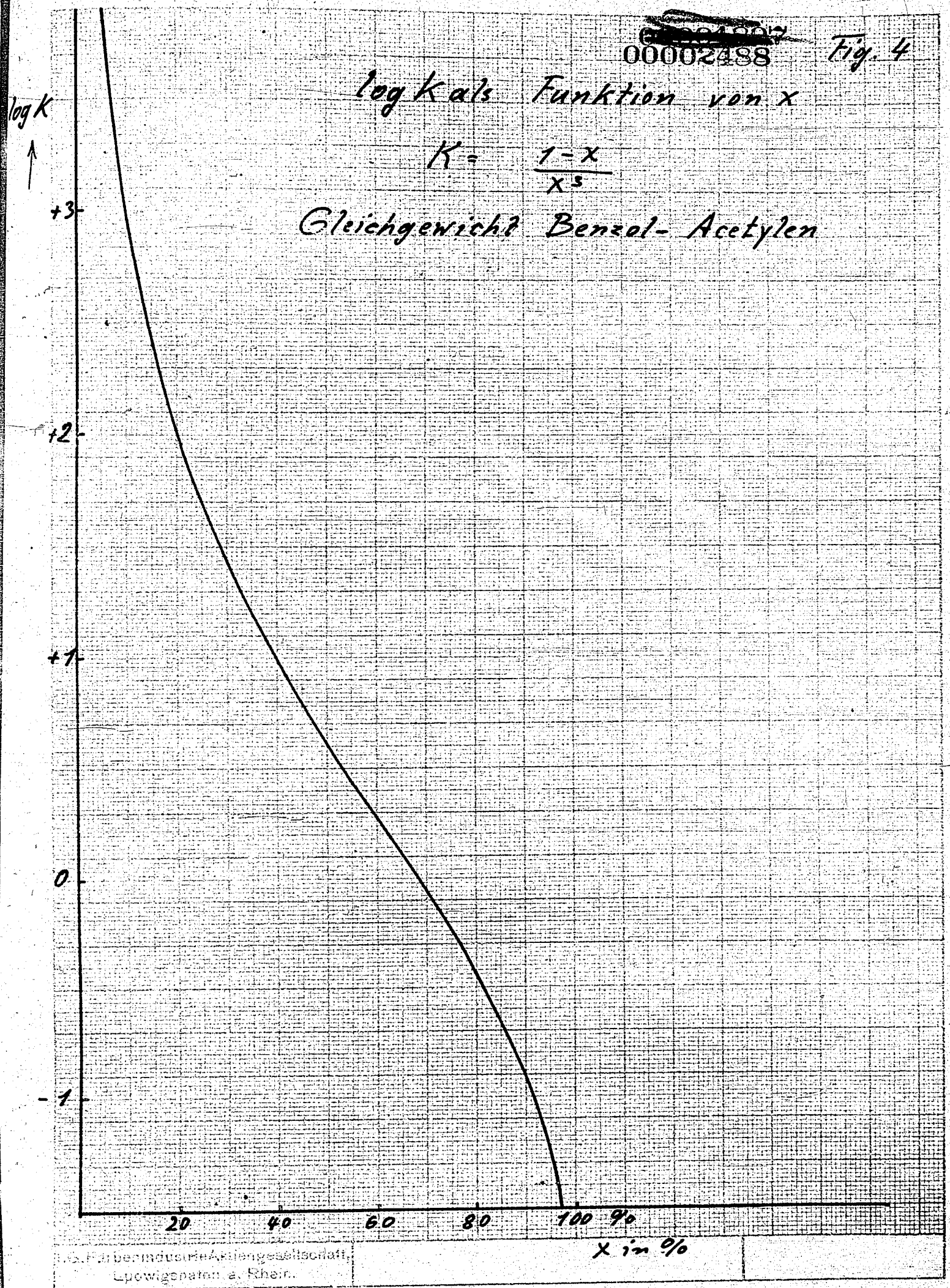
00002488

Fig. 4

log K als Funktion von x

$$K = \frac{1-x}{x^3}$$

Gleichgewicht Benzol - Acetylen



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN Format A4 (210 x 297 mm)

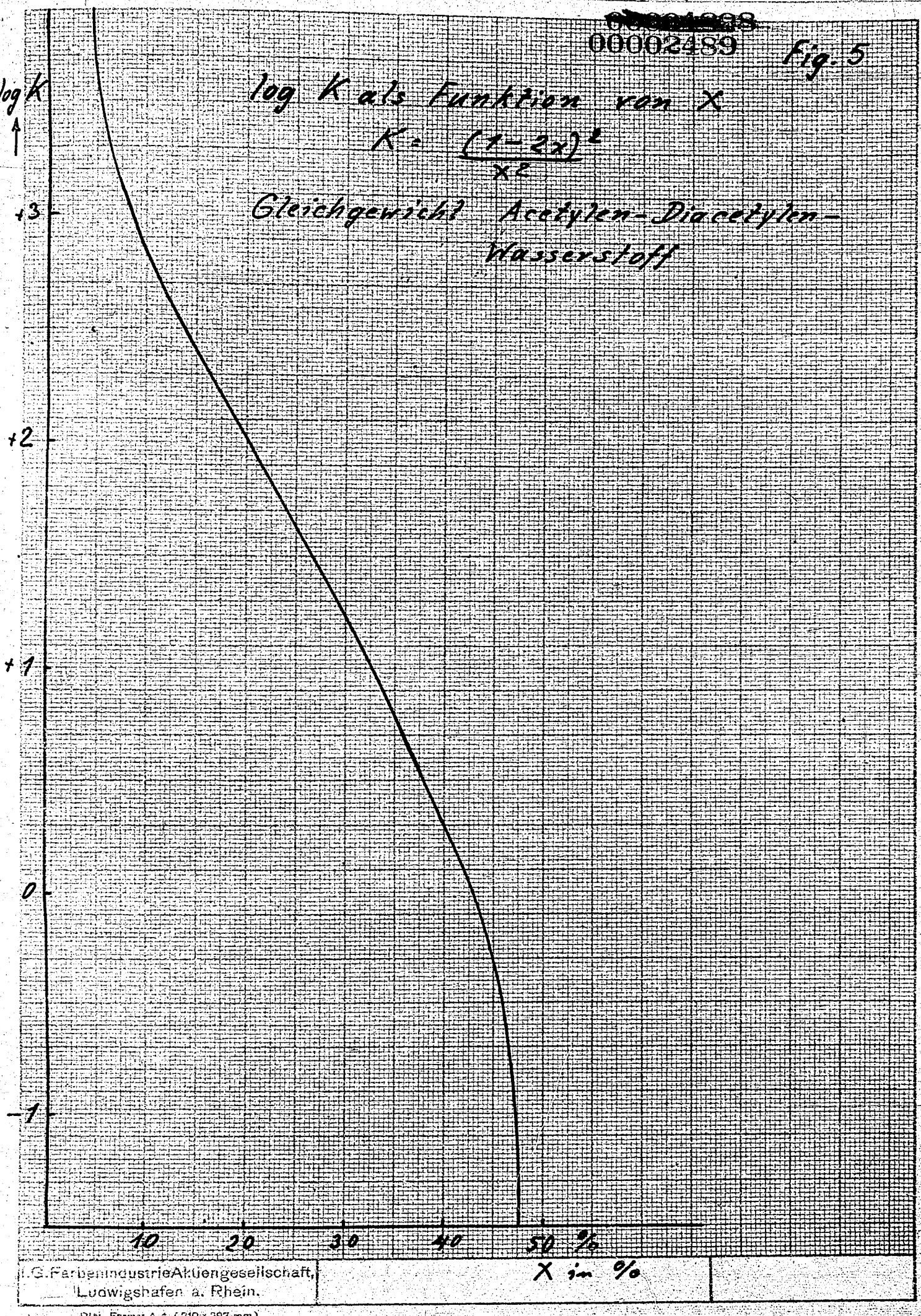
00002489

Fig. 5

log K als Funktion von X

$$K = \frac{(1-2x)^2}{x^2}$$

Gleichgewicht Acetylen-Diacetylen-Wasserstoff



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

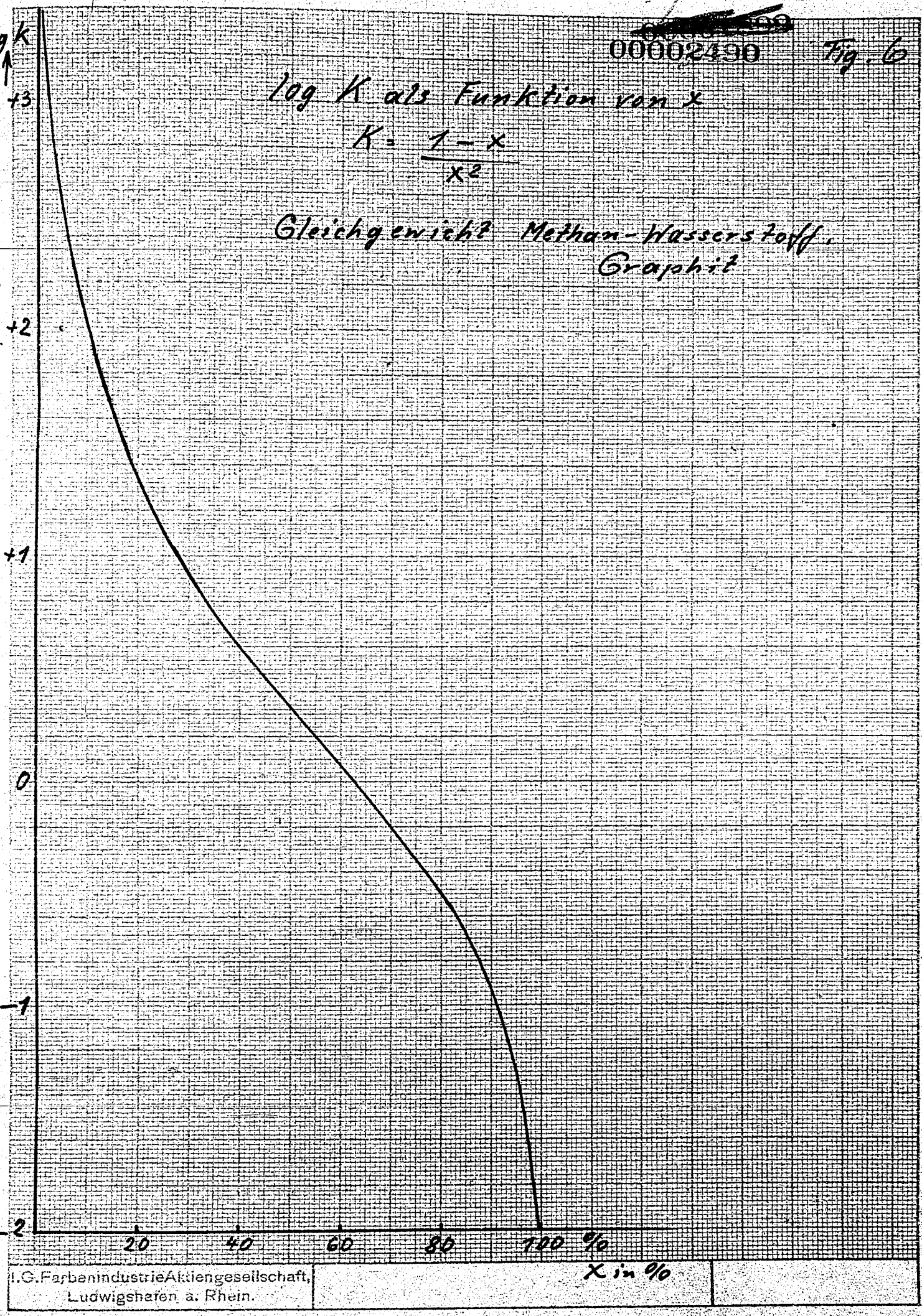
00002490

Fig. 6

log K als Funktion von x

$$K = \frac{1-x}{x^2}$$

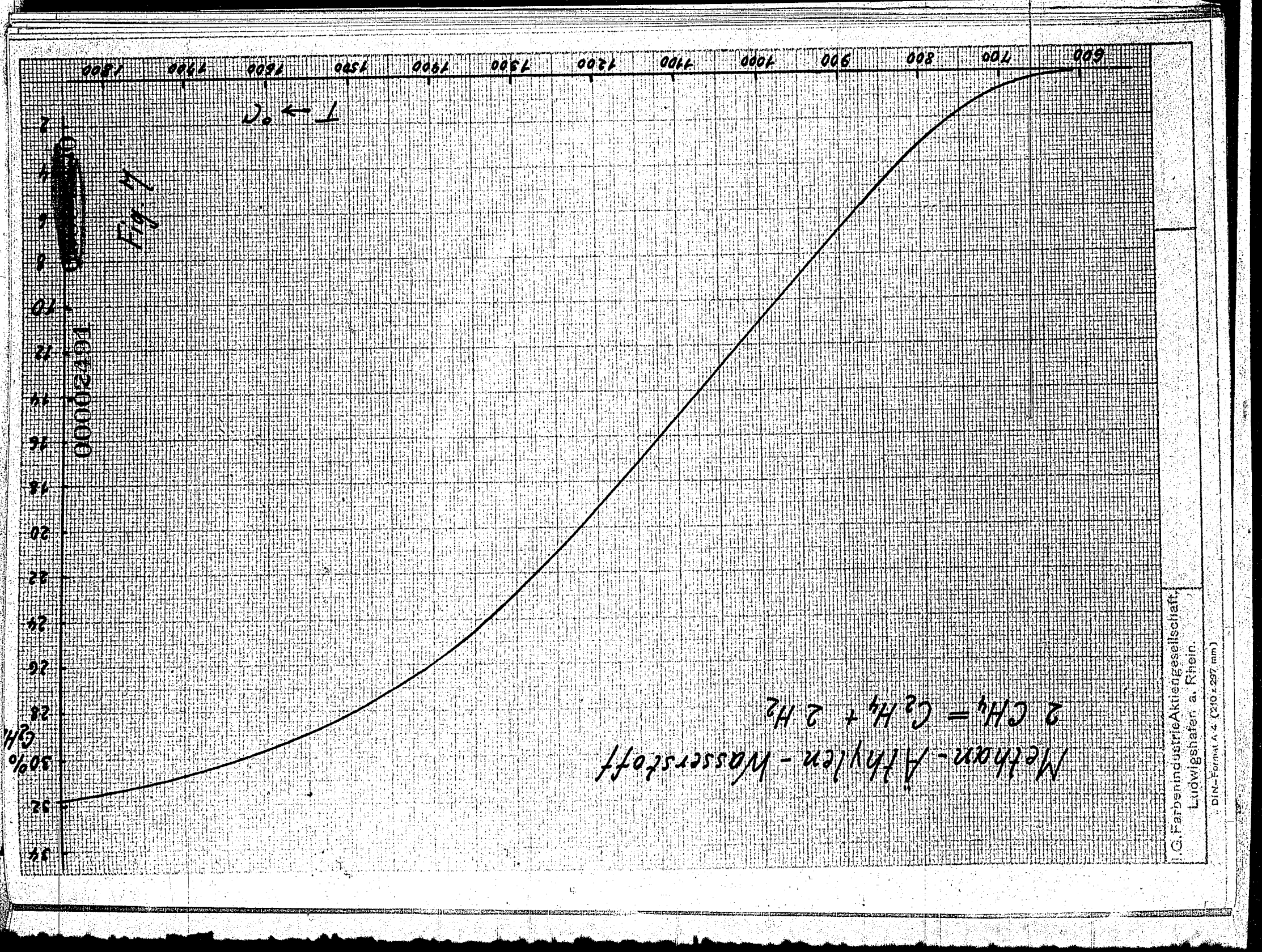
Gleichgewicht Methan-Wasserstoff. Graphit

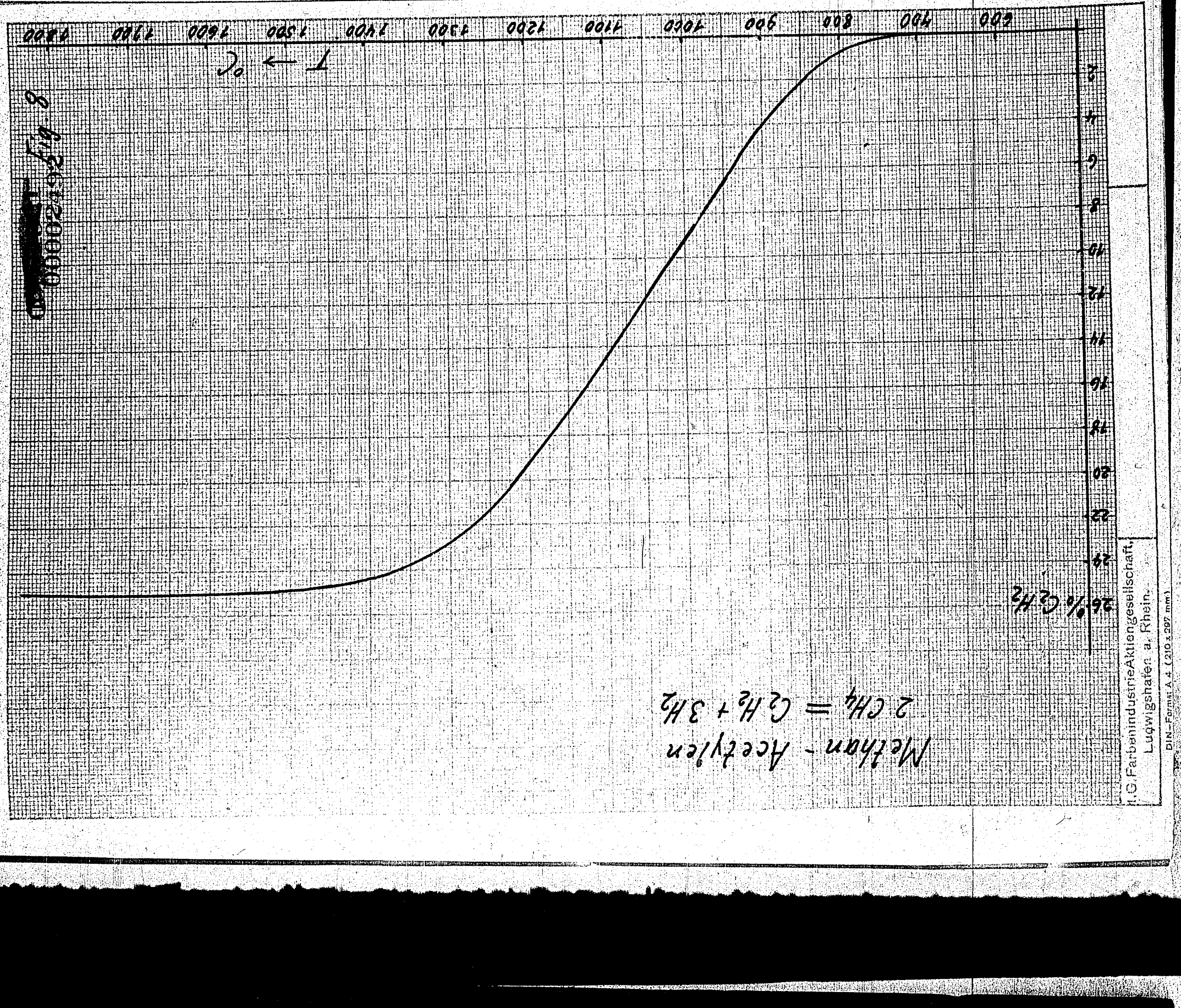


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

KODAK SAFETY FILM




Methan - Acetylen
$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$
26 % CH_4
1 → 0 C
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Zerfall von Methan

$$CH_4 = C + 2H_2$$

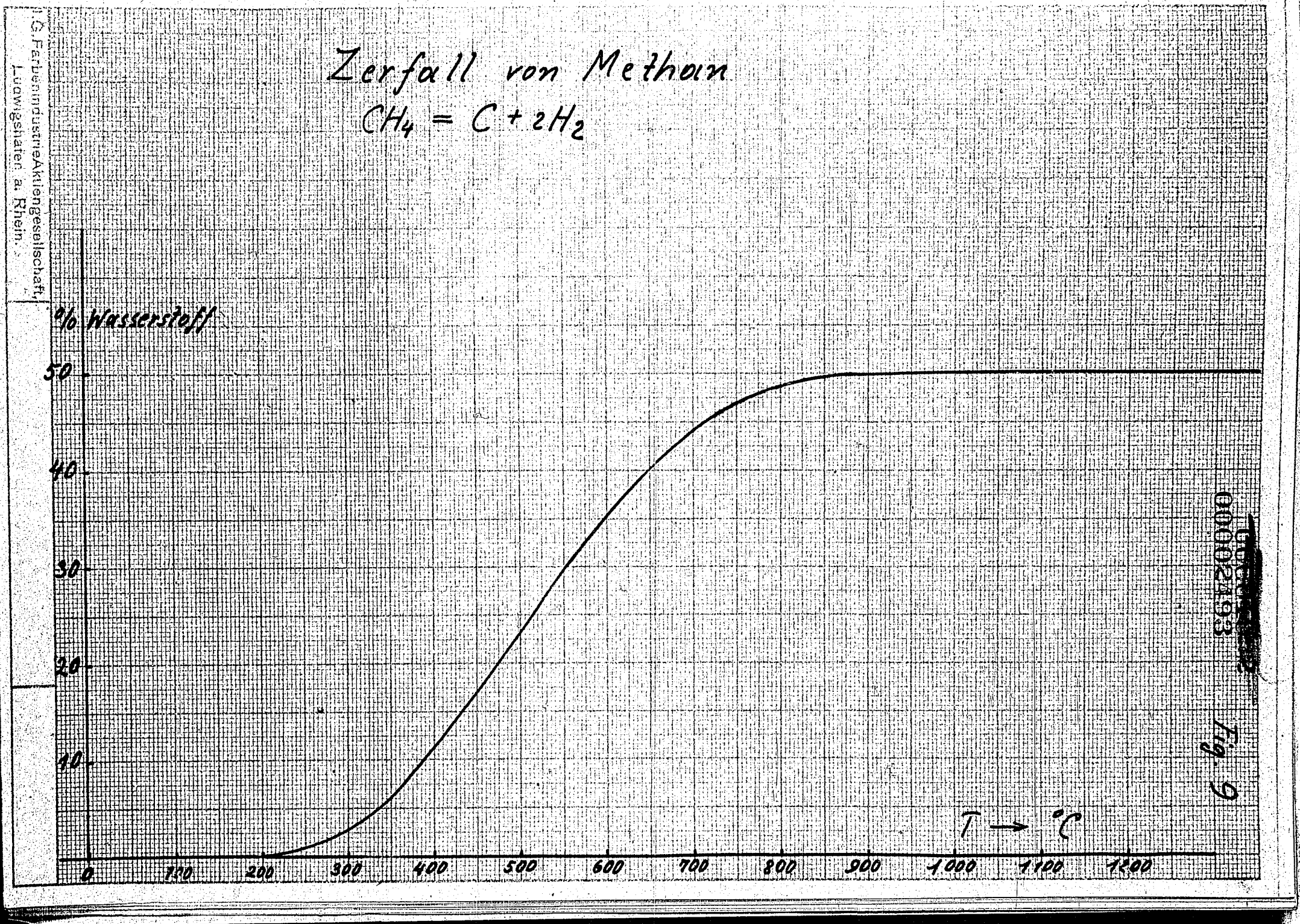
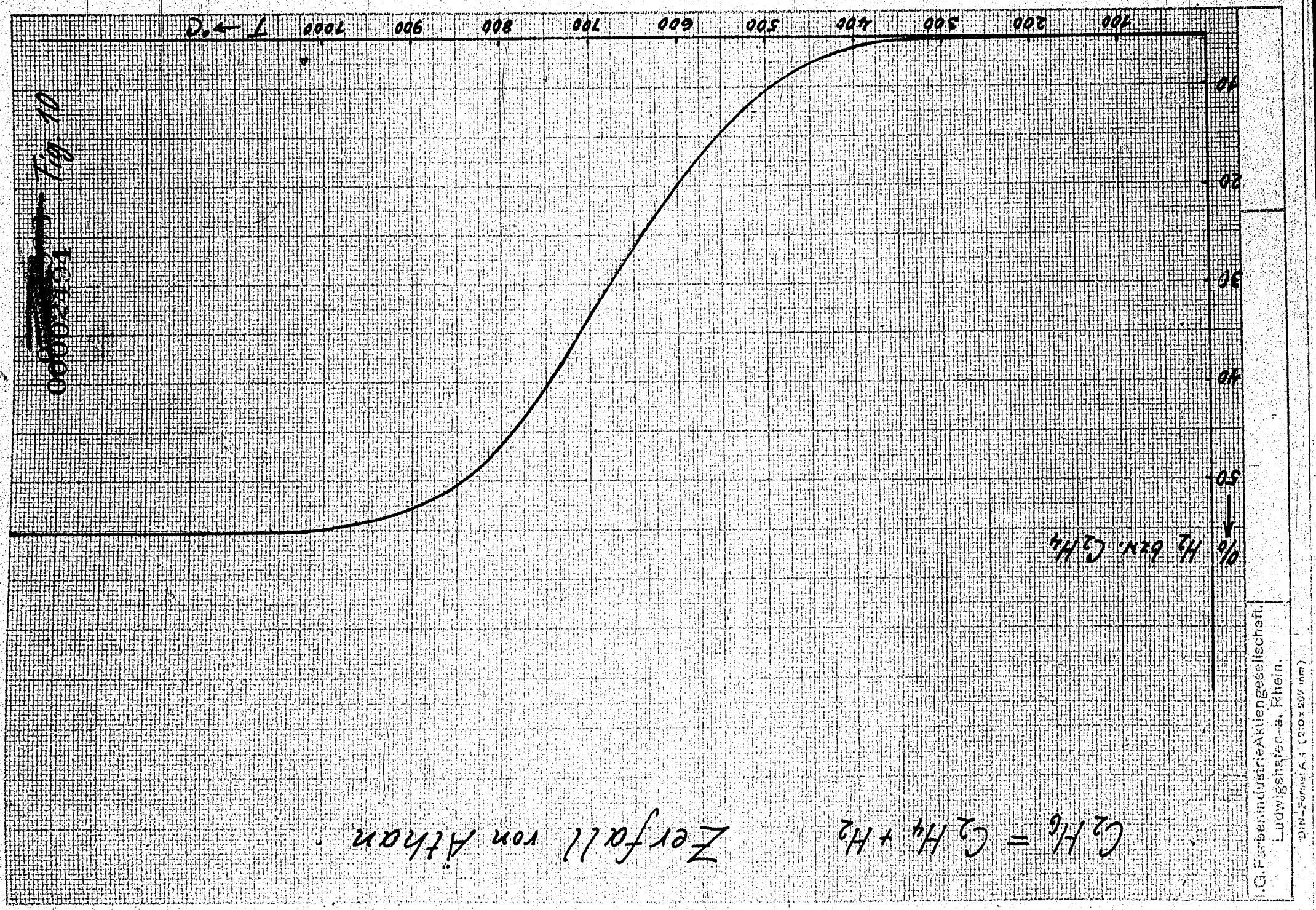


Fig. 9

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.



$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ Zerfall von Äthan.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 4 (210 × 297 mm)

Äthylen - Acetylen

$$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$$

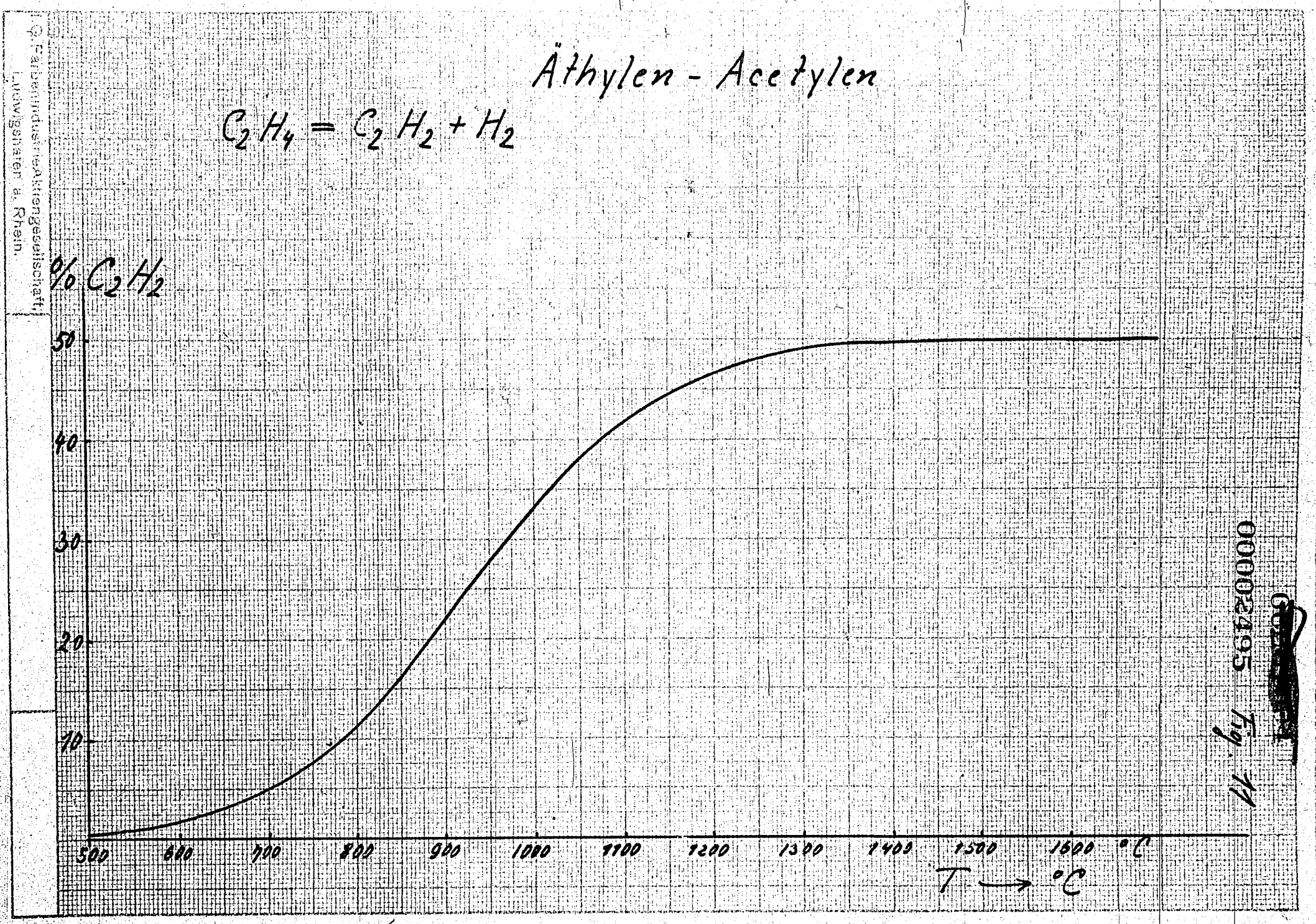


Fig. 14

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
Gmelin-Formular A 4 (210 x 297 mm)
000023795

$C_6H_6 = 3\,C_2H_2$ Zerfall von Benzol in Acetylen

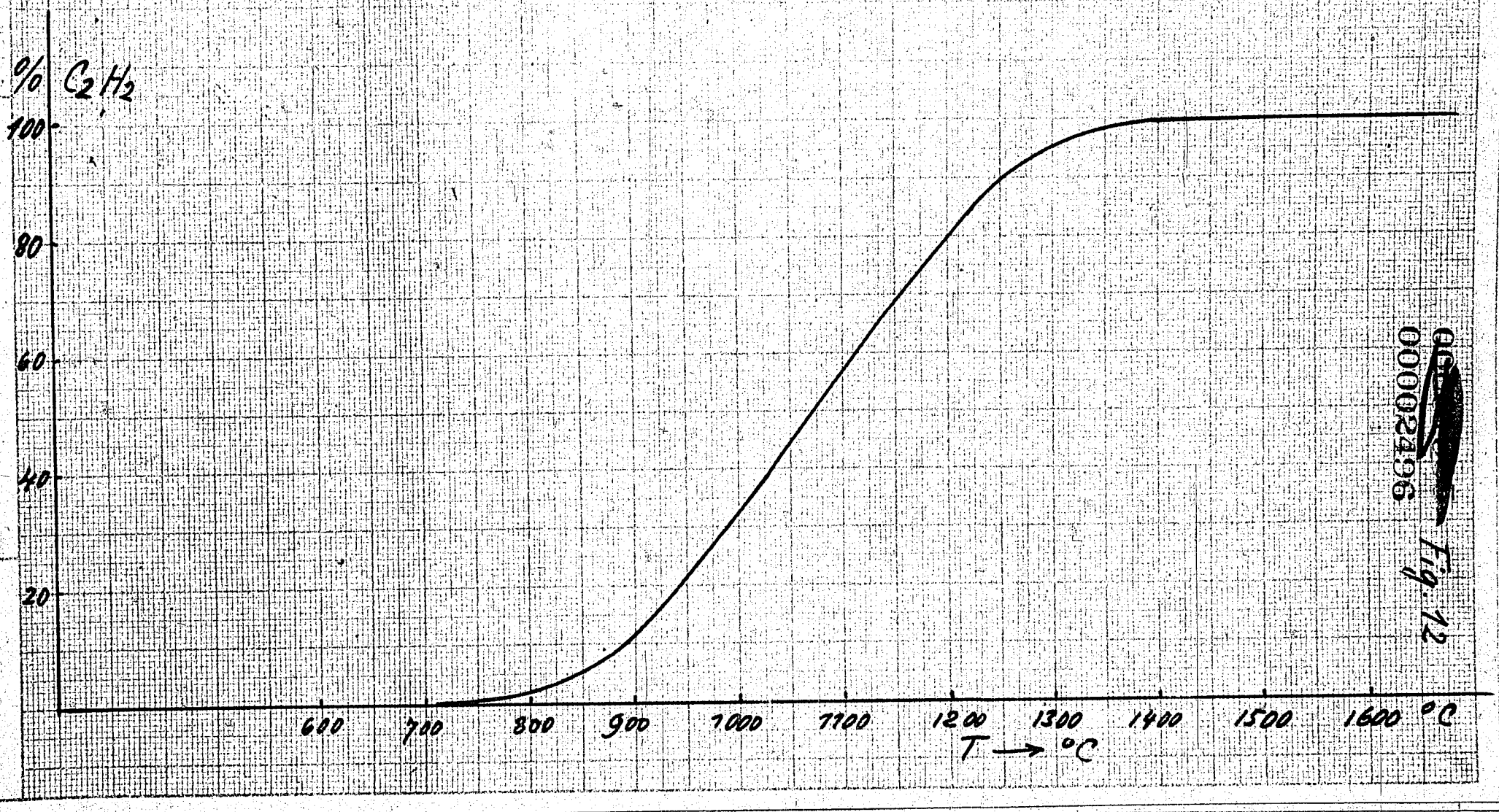
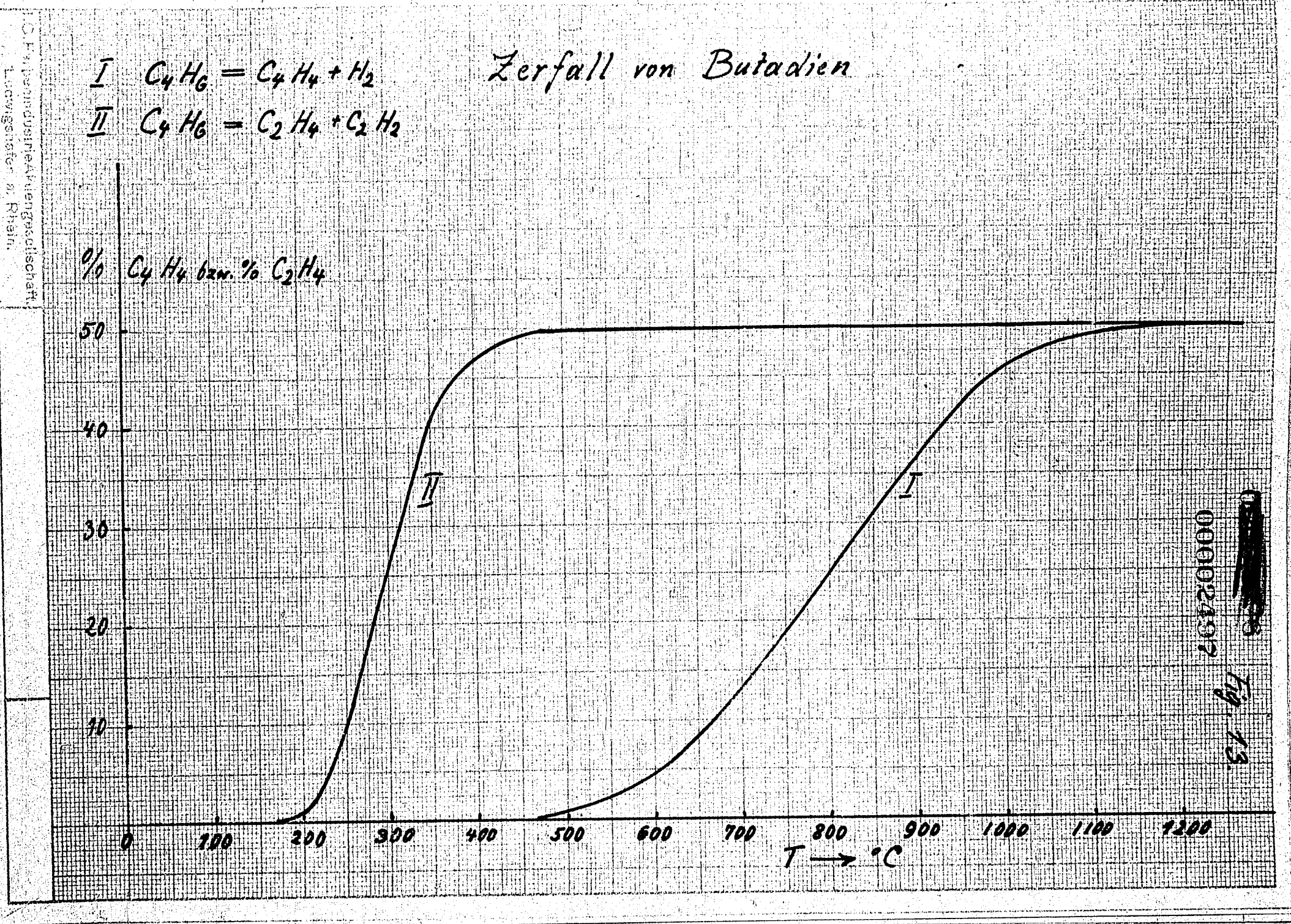


Fig. 12

Zerfall von Butadien

$\underline{I}\quad C_4H_6 = C_4H_4 + H_2$

$\underline{II}\quad C_4H_6 = C_2H_4 + C_2H_2$

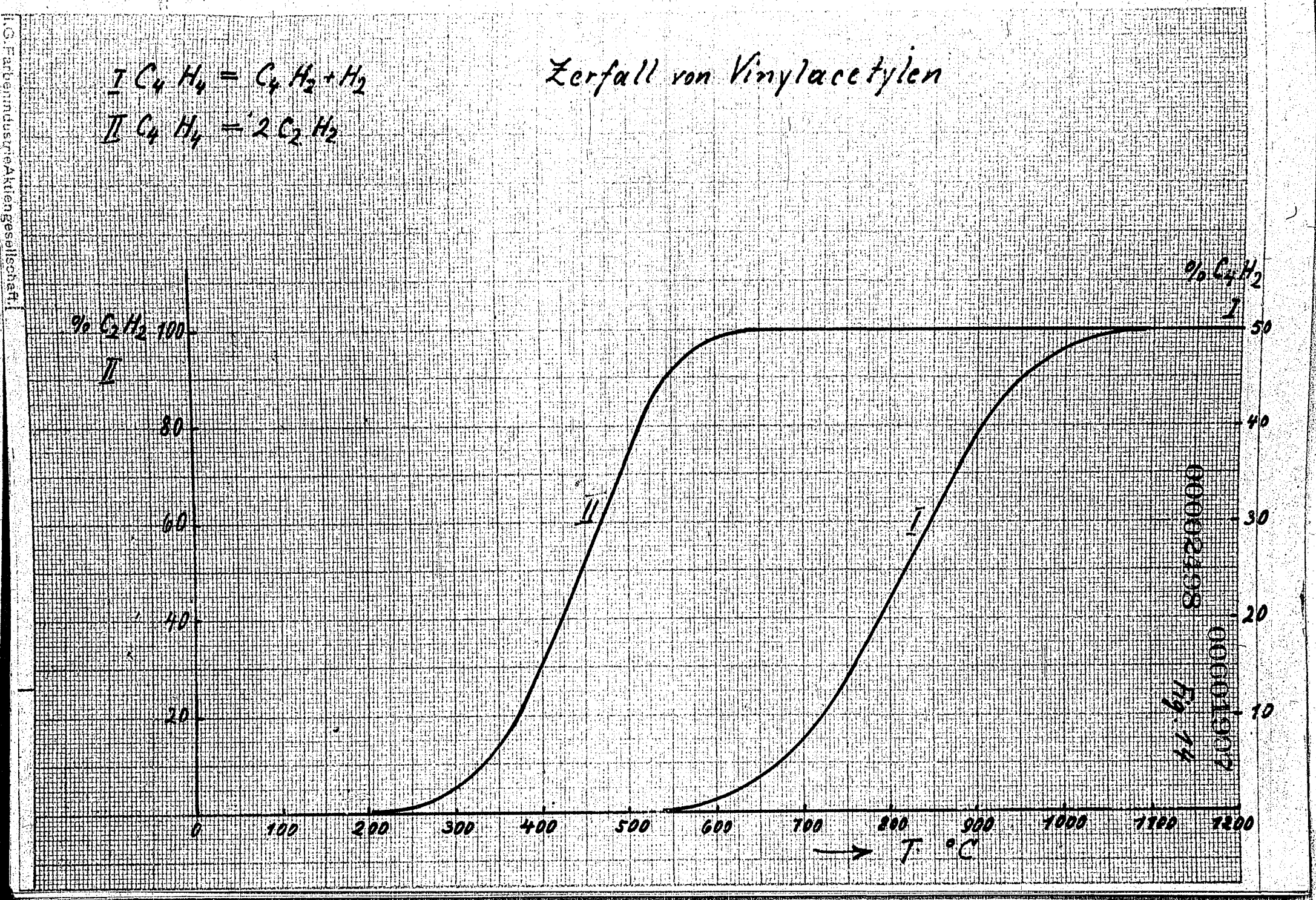


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

$\underline{I}\ C_4H_4 = C_4H_2 + H_2$

$\underline{II}\ C_4H_4 = 2\,C_2H_2$

Zerfall von Vinylacetylen

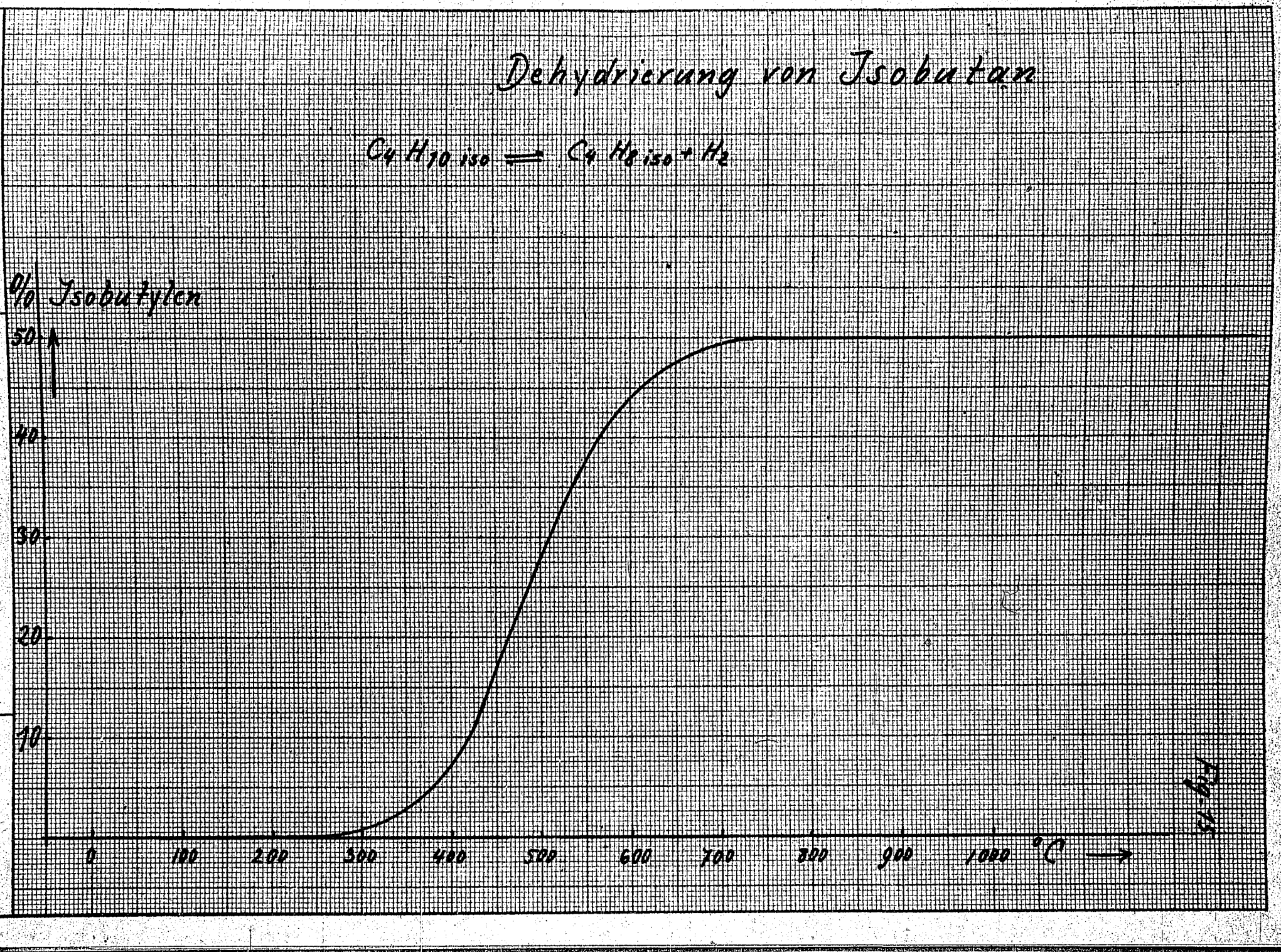


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

0002499

Dehydrierung von Isobutan

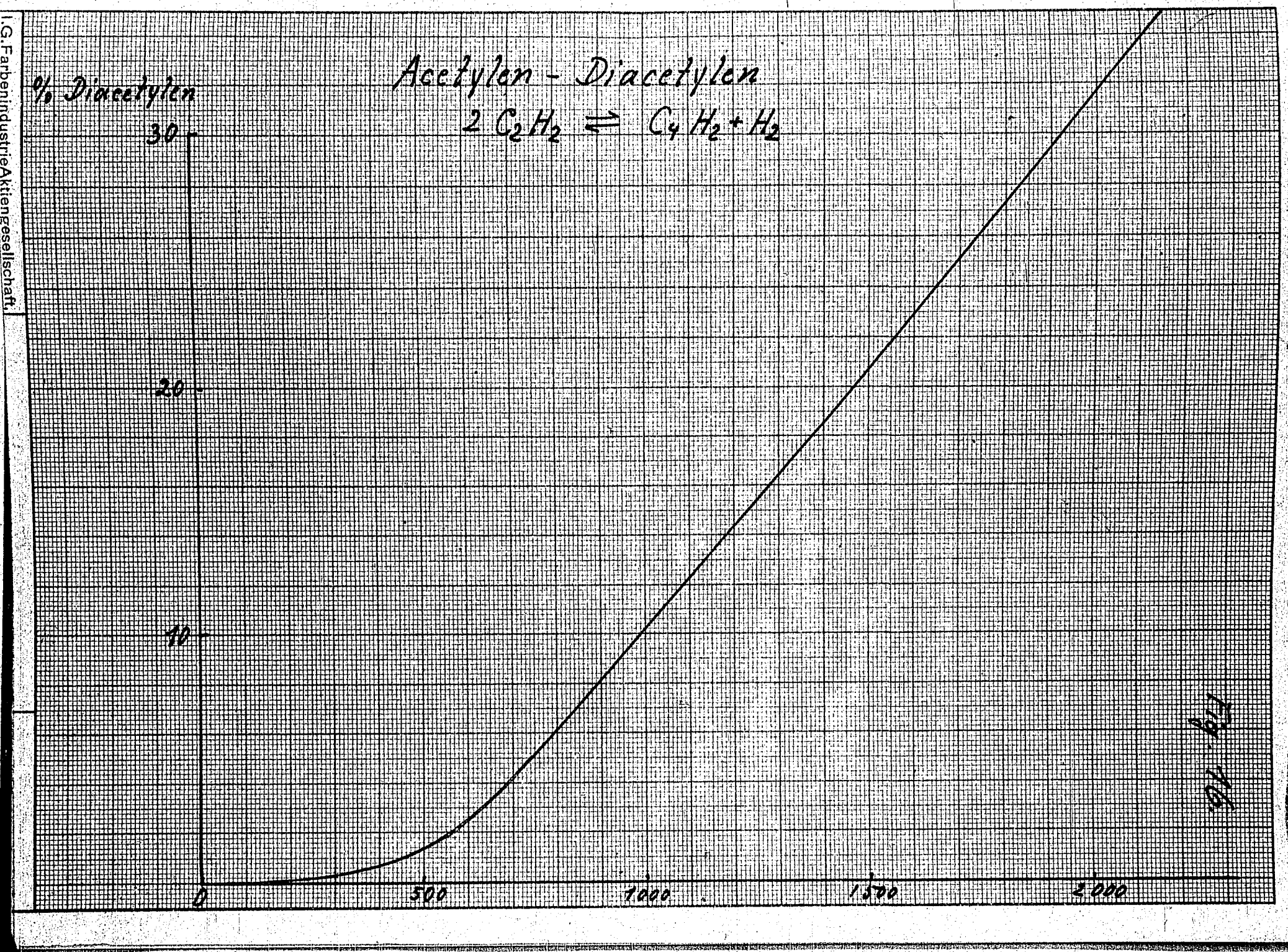
$$C_4H_{10\,iso} \rightleftharpoons C_4H_{8\,iso} + H_2$$



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Acetylen - Diacetylen

$2\,C_2H_2 \rightleftarrows C_4H_2 + H_2$



00320000

Freie Bildungsenergie pro C-Atom für CH_4, C_2H_2, C_2H_4

Fig. 11

30
25
20
15
10
5
0
-5

$\frac{1}{4}C_4H_2$
$\frac{1}{2}C_2H_2$
$\frac{1}{4}C_4H_4$
$\frac{1}{4}C_4H_6$
$\frac{1}{2}C_2H_4$
$\frac{1}{6}C_6H_6$
CH_4

300 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 1300 1400 1500 1600 1700 1800 1900 2000 2100 2200 2300 2400 2500 2600 2700 2800 2900 3000 3100 3200 3300 3400 3500 3600 3700 3800 3900 4000 4100 4200

00002501

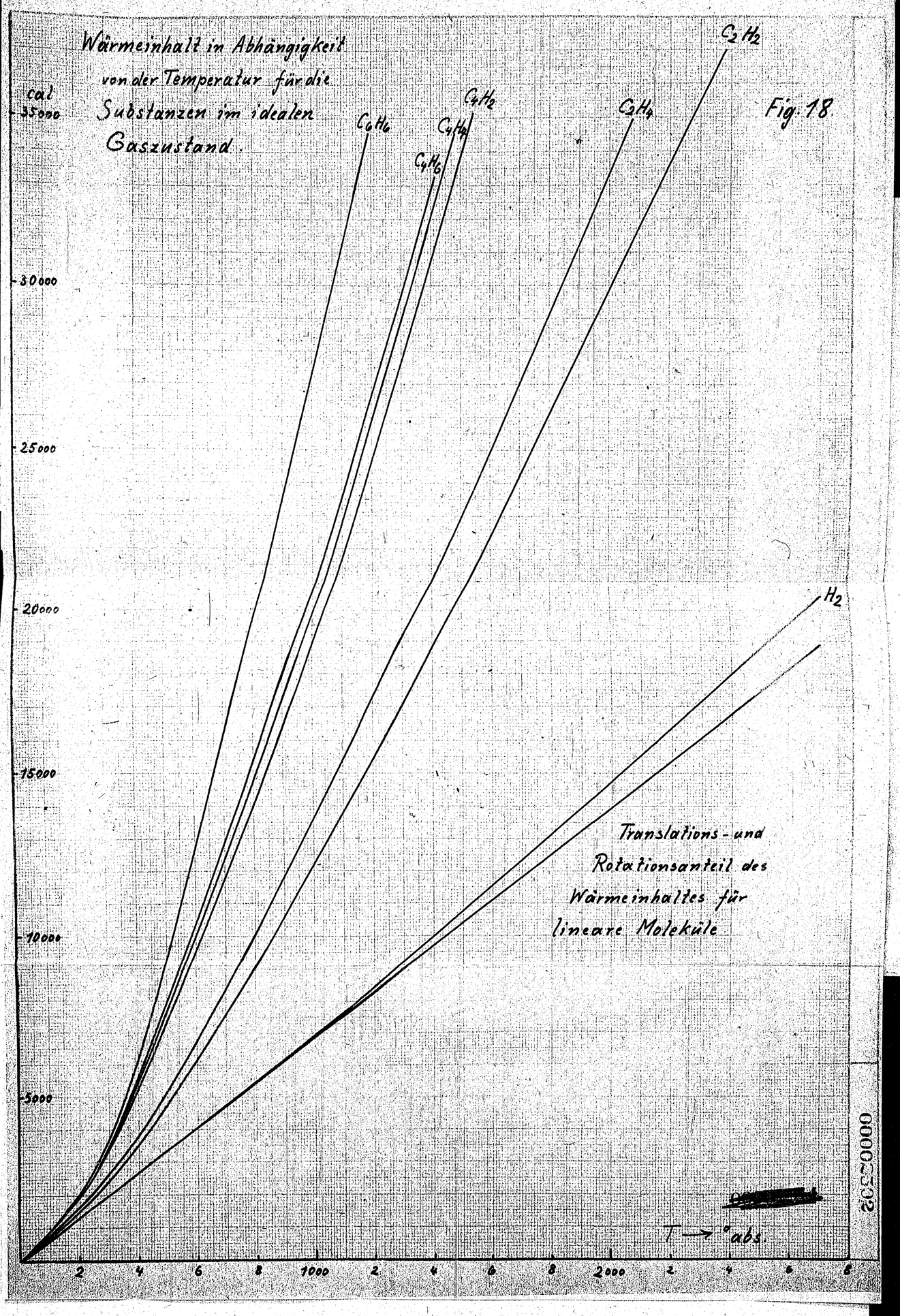
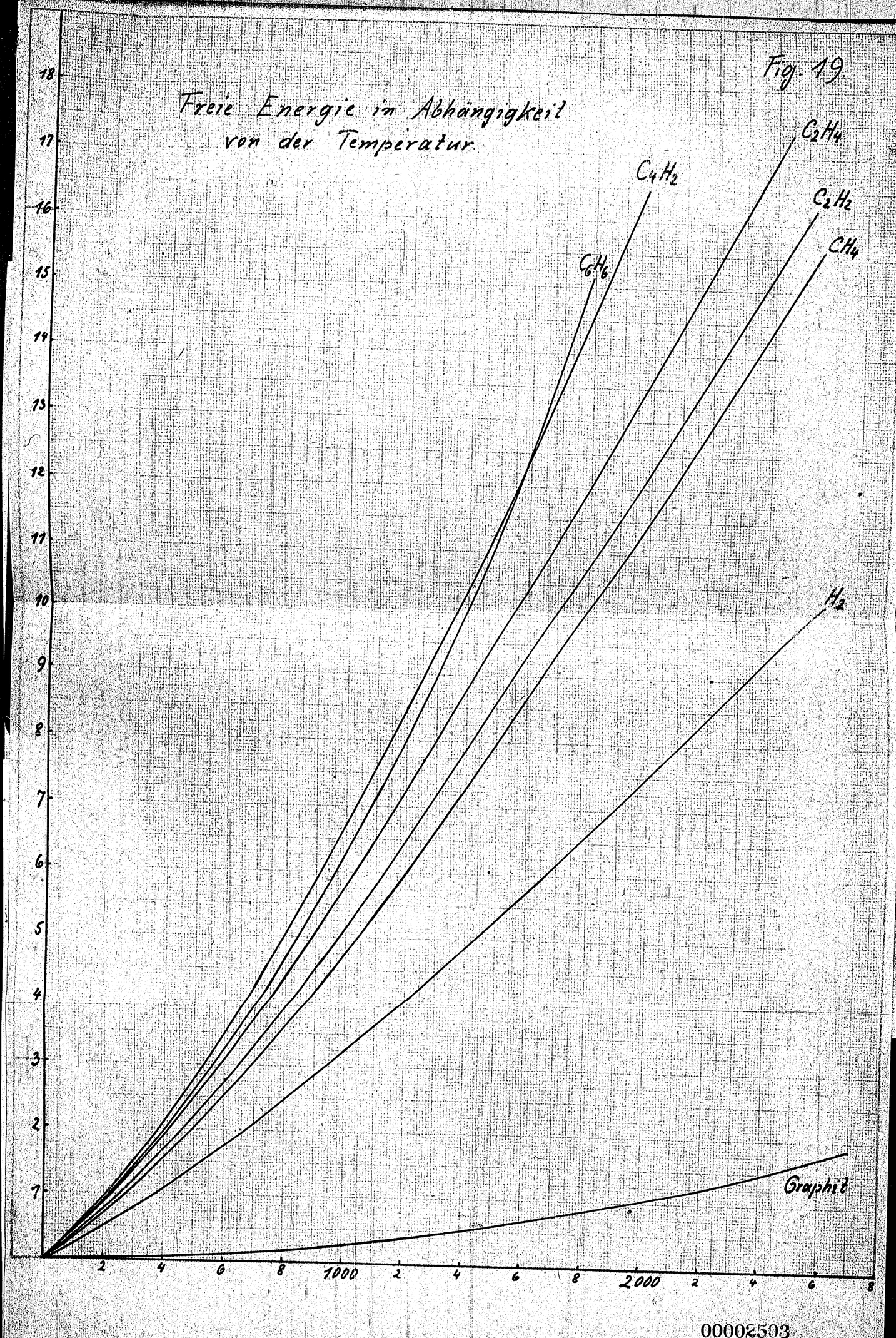


Fig. 18

Fig. 19

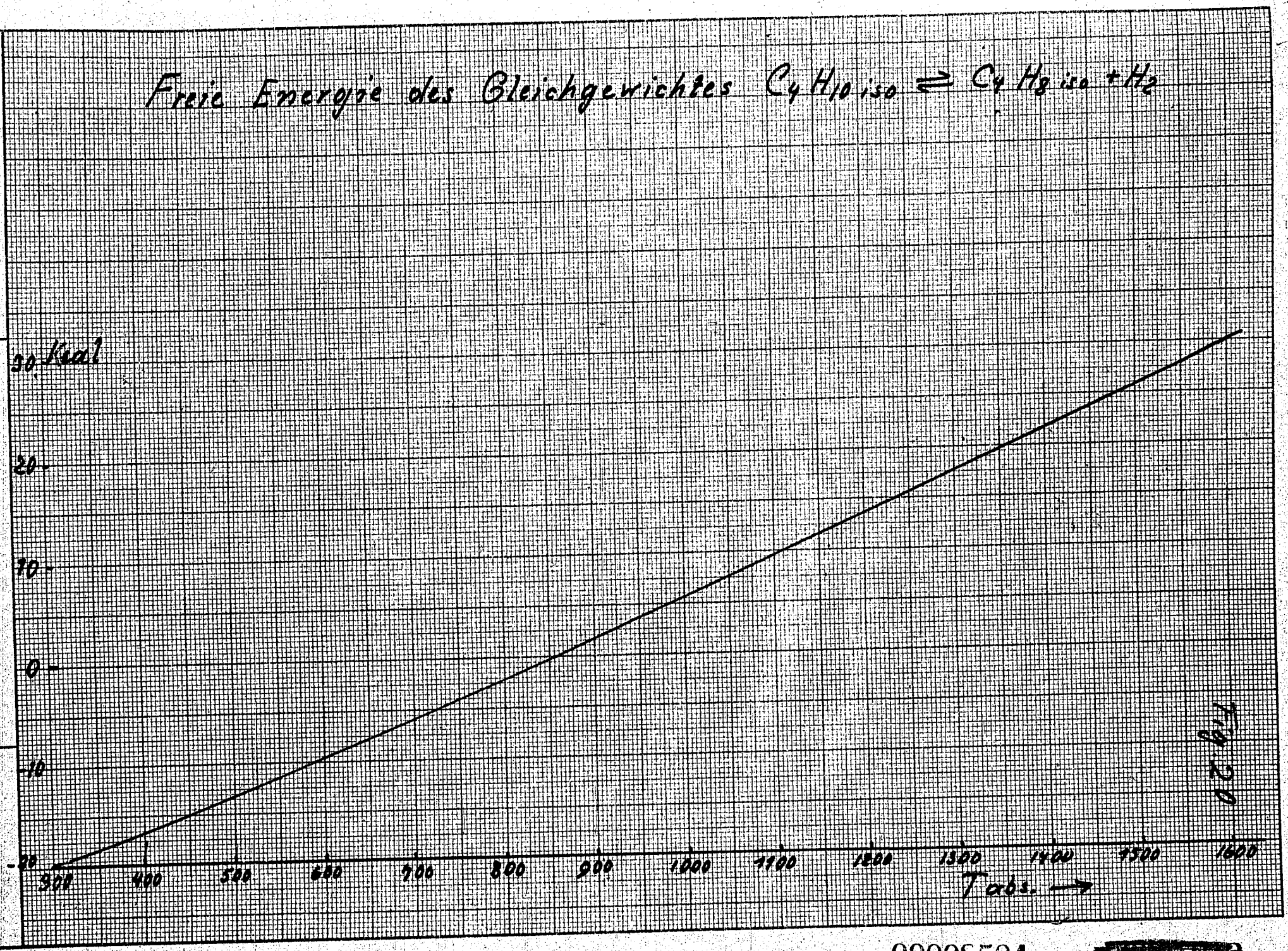
Freie Energie in Abhängigkeit von der Temperatur



00002503

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,

Freie Energie des Gleichgewichtes $C_4H_{10\,iso} \rightleftarrows C_4H_{8\,iso} + H_2$



00002505

1509

1862

Meisenheimer

Untersuchungen zur Benzin-synthese nach Franz Fischer

00002506 ~~00001841~~

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschluß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebseigene Berichte handelt.
   Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3.M -386

00002507

~~00002505~~

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laborbericht Nr. 1509.
15.Dezember 1937.

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 1862 / Id

Leg. Nr. 3048 30/4.02

Dr.K.Meisenheimer.

Untersuchungen zur Benzinsynthese nach Franz Fischer.

2.Mitteilung.

Vertraulich

Zurück an Referate-Büro

~~Zurück an Stickstoffbücherei Op.~~

00002508

[redacted]

Untersuchungen zur Benzinsynthese nach Franz Fischer.

2.Mitteilung.

Kobalt - Magnesiumoxyd - Kontakte.

I. Vorbemerkungen Seite 2

II. Versuchsanordnung " 3

III. Ergebnisse " 3

1. Röstkontakte " 3

2. Mit KOH als Hydroxyd gefällte Kontakte " 4

3. Mit $KHCO_3$ als Karbonat gefällte Kontakte " 8

4. Kontakte auf Trägern " 9

5. Kupferhaltige Kontakte " 11

6. Zur Gewinnung von Paraffin ($Kp_{760} > 300^{\circ}$) " 11

IV. Zusammenfassung " 12

I.

In unseren ersten Untersuchungen[1] erhielten wir mit reinen Kobaltkontakten ohne Zusätze Ausbeuten von 135 ccm flüssiger und fester Produkte / cbm Synthesegas (H_2:CO = 2:1). Fischer erhält mit seinem Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakt demgegenüber auch nur 150 ccm/cbm Gas. Damit war sicher gestellt, daß Kobalt allein der katalysierende Stoff für die Benzinsynthese ist. Wegen der ungehemmten Bekristallisationsmöglichkeit ist aber die Lebensdauer dieser reinen Kobaltkontakte nur außerordentlich gering. Nach Erreichung eines Spitzenwertes fallen sie in ihrer Wirksamkeit sofort wieder ab. Unsere nächste Aufgabe mußte deshalb sein, einen geeigneten Stabilisator zu suchen.

Nach unseren Erfahrungen erhält man nun besonders aktive Kontakte, wenn in dem reduzierten System eine möglichst feine und homogene Verteilung des katalysierenden Stoffes gewährleistet ist. Dies ist aber immer dann der Fall, wenn Katalysator und Stabilisator vor der Reduktion in Form einer Verbindung oder wenigstens eines Mischkristalles vorliegen.

Aus diesen Überlegungen heraus wählten wir für unsere Untersuchunge<u>als ersten Stabilisator Magnesiumoxyd</u>, da in dem System Kobalt-Magnesium die Verhältnisse besonders günstig liegen: neben dem Spinell Co_2O_3-MgO existieren lückenlose Mischkristallreihen der Oxyde CoO-MgO und der Hydroxyde $Co(OH)_2$ - $Mg(OH)_2$.

1.) Labor.Ber.Nr.1478: Untersuchungen zur Benzinsynthese nach Franz Fischer. 1.Mitteilung: Reine Kobaltkatalysatoren ohne Zusätze.

II.

Die Versuchsanordnung ist im einzelnen in dem 1.Bericht (s.S.1) beschrieben; sie wurde unverändert übernommen mit der einen Ausnahme, daß die Vorreinigung des Synthesegases nun durch einen auf 300° gehaltenen Cu-Kontakt geschah. Auch auf diese Weise wurde der S - Gehalt des Synthesegases auf etwa 0,5 mg/cbm herabgedrückt.

III. Ergebnisse.

1.) Röstkontakte.

Die ersten Versuche wurden mit Kontakten ausgeführt, die durch gemeinsames Abrösten der Nitrate des Kobalts und Magnesiums hergestellt waren. Wählt man das Atomverhältnis Co:Mg = 2:1, so erhält man erwartungsgemäß den Spinell $Co_2O_3 \cdot MgO$, wie die Röntgenanalyse[1] zeigt. Der Kontakt erwies sich, bei 350° reduziert, als mäßig wirksam (Höchstausbeute 65 ccm/cbm Gas; siehe Tabelle I). Dieser Kontakt, wie auch einige andere Kontakte mit geringeren Gehalten an MgO, hatte ein außerordentlich geringes spezifisches Volumen: die in jedem Versuch zur Anwendung gelangende Kontaktmenge (entsprechend 4 g met.Co) hattenur ein Volumen von 3-4 ccm gegenüber 50-60 ccm bei den Co-ThO_2-Kieselgurkontakten. Ein systematisches Durchprobieren dieser Art Kontakte schien daher zunächst nach den Erfahrungen bei den reinen Co-Kontakten keinen Erfolg zu versprechen. Deswegen wurde dazu übergegangen, Fällungskontakte zu untersuchen, bei denen sich ein größeres spezifisches Volumen erreichen läßt[2].

---

1) Die Röntgenanalysen wurden durch Herrn Dr.Halle ausgeführt.

2) Ein später nach den Ergebnissen des Abschnitts 2 angestellter Versuch, bei dem 48 g Co = 53 ccm zur Anwendung gelangten, brachte zwar eine Ausbeutesteigerung von 65 ccm/cbm auf 119 ccm/cbm, doch erscheint auch das noch unbefriedigend.

Tabelle I.

Ausbeuten der Röstkontakte.

Kontakt Nr.	Atom-verhältnis Co : Mg	Versuchs-Nr.	Reduk-tions-Temp.	Reduk-tions-grad %	Höchst-ausbeute in ccm/cbm	Lebens-dauer in Tagen
83	20:1	100	350°	80	58 bei 210°	-
84	7:1	107	350°	50	28 " 205°	-
72	2:1	83	350°	35	65 " 220°	> 12
210	2:1	233+)	350°	35	119 bei 220°	nicht bestimmt

+)= in diesem Versuch wurden 48 g Co verwendet.

2.) Mit KOH als Hydroxyd gefällte Kontakte.

Da die ersten Vorversuche über die Fällungsbedingungen der Kontakte bei der röntgenographischen Untersuchung ergeben hatten, daß bei gemeinsamer Fällung von $Co(NO_3)_2$ und $Mg(NO_3)_2$ mittels KOH (unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat, um sicher jede Oxydation zu dreiwertigem Kobalt auszuschließen) immer definierte Mischkristalle von $Co(OH)_2$ - $Mg(OH)_2$ entstehen, während die Verhältnisse bei Fällung in Form der Karbonate zunächst nicht so durchsichtig erschienen, wurden zuerst diese hydroxydischen Kontakte bearbeitet.

Hergestellt und untersucht wurden Kontakte, die ungefähr 1,25 , 2,5 5, 10, 20, 40, 80 und 160 Teile Mg auf 100 Teile Co enthielten. Zunächst wurden von allen diesen Kontakten kleine Proben mit H_2 bei verschiedenen Temperaturen reduziert und röntgenographisch untersucht, um die besten Reduktionsbedingungen kennen zu lernen.

Wie zu erwarten war, erlaubten die Kontakte mit einem geringen Gehalt an MgO wesentlich niedrigere Reduktionstemperaturen als die mit höherem (siehe Tabelle II). Während der Kontakt mit der geringsten

untersuchten Mg-Menge (1,25 Teile auf 100 Teile Co) schon bei 225° zum Teil reduziert war, mußte bei dem Kontakt mit 40 Teilen Mg die Reduktionstemperatur auf 500° gesteigert werden, ehe überhaupt metallisches Co röntgenographisch erkennbar wurde. Bei Kontakten mit einem noch höheren Gehalt an Mg konnte selbst bei dieser Temperatur kein Kobaltmetall festgestellt werden.

Tabelle II.

Reduzierbarkeit der verschiedenen Co - Mg - Kontakte.

(Die Zahlen in der Tabelle geben die Menge des reduzierten Kobalts in % des Gesamtkobalts an).

Teile Mg auf 100 Teile Co im Kontakt.

Red.Temp.	1.35	2.5	4.6	8.8	17.5	39.9	78.8	159.2
225°	30							
270°	70	60	50					
300°								
350°			60	30	Spur			
425°			80					
500°			90-100			Spur	0	0
550°						wenig		
600°			100					
700°			100			60		

/Gleich bei den ersten Syntheseversuchen zeigte sich, daß diese Co-MgO-Kontakte, und zwar besonders die mit geringem Magnesiumgehalt außerordentlich schwierig zu fahren sind./Es fiel zunächst auf, daß schon bei relativ niedrigen gemessenen Temperaturen (180°) das CO fast quantitativ zu CH_4 und CO_2 umgesetzt wurde, ohne daß mehr als geringe Spuren flüssiger Kohlenwasserstoffe erhalten werden konnten. Aufklärung fand dieser überraschende Befund dadurch, daß festge-

00002513

stellt wurde, daß in diesen Fällen ein kleiner Teil des Kontakts an der Eintrittsstelle des Gasgemisches in einer Ausdehnung von oft nur wenigen Millimetern Schichtlänge sich weit (bis zu 50° und mehr) über die Ofentemperatur hinaus erhitzt hatte, und offenbar an diesem einen Punkt die gesamte Gasmenge in der unerwünschten Richtung umgesetzt wurde. Für die Folgezeit wurde deswegen bei allen Versuchen die Temperatur über die gesamte Kontaktschicht laufend kontrolliert; es gelang so, die beginnende Ausbildung eines solchen Temperaturmaximums rechtzeitig zu erkennen und ein Durchgehen des Ofens zu verhindern.

Bei der Untersuchung der einzelnen Kontakte mit den verschiedenen Mg-Gehalten ergab sich nun die überraschende Tatsache, daß jeder Kontakt nicht etwa dann seine beste Wirksamkeit erhielt, wenn er bei einer so hohen Temperatur reduziert worden war, daß er sein gesamtes Co als Metall enthielt, sondern dann, wenn nur ein Bruchteil, ja sogar unter Umständen nur Spuren des Kobaltoxyds reduziert waren (siehe Tabelle III)[1]. Man kann sich das so vorstellen, daß Reduktion und Sinterung des reduzierten Metalls bei den relativ hohen Reduktionstemperaturen nebeneinander herlaufen und bei den höheren Temperaturen ein großer Teil der eben erst entstandenen aktiven Punkte durch Sinterung wieder verschwindet, während bei den niedrigeren Reduktionstemperaturen die Sinterungsgeschwindigkeit noch zu gering ist, um störend in Erscheinung zu treten. Diese Annahme des Wegsinterns aktiver Punkte schon während der Reduktion wird auch durch die deutliche Zunahme des Temperaturoptimums für die Reaktion mit steigender Reduktionstemperatur gestützt (siehe Tabelle III).

---

1) Auch bei nebenher laufenden Versuchen mit Co - ThO_2 - Kieselgurkontakten, die nach der Vorschrift von Franz Fischer hergestellt und gefahren wurden, war im ausgebauten Kontakt immer nur sehr wenig metallisches Kobalt röntgenographisch festzustellen.

Tabelle III.

Höchstausbeuten der mit KOH gefällten Co-Mg-Kontakte.

Kontakt Nr.	Teile Mg auf 100 Teile Co	Versuchs Nr.	Redukt. Temp.	Reduktionsgrad in %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer (=Tage bis zum Abfall auf 80% der Höchstausbeute
149	0.0	165	270°	100 %	19 bei 205°	1
144	1.35	174	225°	50 %	64 bei 220°	1
		160	270°	70 %	101 bei 185°	21
		181	350°	90-100 %	69 bei 190°	6
143	2.5	154	270°	-	102 bei 190°	4
94	4.6	140	ohne Red.	0 %	0	-
		113	270°	50 %	100 bei 205°	11
		114	350°	60 %	96 bei 205°	10
		146	425°	80 %	83 bei 220°	8
		141	500°	90-100 %	66 bei 235°	1
95	8.8	123	350°	30 %	108 bei 205°	3
100	17.5	131	350°	Spur	98 bei 220°	19
117	39.9	132	450°	Spur	82 bei 225°	> 31
		148	700°	60 %	66 bei 230°	nicht bestimmt
161	159.2	217	500°	kein met.Co erkennbar	52 bei 245°	nicht bestimmt

Wenn man die unter den jeweils günstigsten Bedingungen mit den verschiedenen Kontakten erzielten Höchstausbeuten betrachtet, so ist das Ergebnis zunächst recht enttäuschend. Es gelingt zwar mit mehreren dieser Co - Mg - Kontakte den Wert von 100 ccm/cbm Gas zu erreichen, aber in keinem Fall, ihn wesentlich zu überschreiten. Mit diesem Wert liegen die Co - Mg - Kontakte noch weit unter den Co - ThO_2-Kieselgurkontakten (Ausbeute 150-160 ccm/cbm Gas), ja sogar noch unter den reinen Co-Kontakten (135 ccm /cbm Gas, siehe 1.Bericht).
Auf der Suche nach den Gründen für dieses Versagen erschien von Bedeutung, daß die Co - Mg - Kontakte ein um das Mehrfache höheres spezifisches Gewicht hatten als die Co - ThO_2 - Kieselgurkontakte, so daß z.B. die allgemein zur Anwendung gelangenden 4 g Co im Fall der mit KOH gefällten Co - Mg - Kontakte 10-20 ccm, im Fall der Co - ThO_2 - Kieselgurkontakte 50-60 ccm beanspruchten[1]. Die Volumenbe-

[1] Das Volumen des reinen Kobaltkontaktes betrug zu Beginn des Versuches, also zur Zeit seiner Wirksamkeit, 43 ccm.

lastung ist also bei gleicher Gasströmung für die Mg-Kontakte etwa viermal höher. Durch Herabsetzung dieser Volumenbelastung bis auf die der Co - ThO_2 - Kieselgurkontakte (die Kontaktmenge wurde bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen auf das 2-,4- und 8-fache erhöht) gelang es in der Tat, eine Ausbeute von 133 ccm/cbm Gas (siehe Tabelle IV) und eine Lebensdauer von über 100 Tagen zu erreichen. Der Nachteil einer solchen Arbeitsmethode wäre natürlich, daß man, um die gleiche Menge flüssiger und fester Produkte zu erzeugen, die mehrfache Menge Co gegenüber den Co - ThO_2 - Kieselgurkontakten brauchen würde.

Tabelle IV.

Einfluß der Kontaktmenge (Co + 1,3 % Mg) auf die Ausbeute und Lebensdauer.

Versuch Nr.	g Co	ccm	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tagen
160	4	12	101 bei 185°	20
186	8	22	118 bei 200°	34
215	16	45	131 bei 190°	68
246	32	75	133 bei 185°	> 100

3.) Mit $KHCO_3$ als Karbonat gefällte Kontakte.

Über diese Art Kontakte liegen nicht so ausgedehnte Untersuchungen vor wie über die mit KOH gefällten; es scheint aber auch hier nicht möglich zu sein, bei einer Belastung von 4 l/h auf 4 g Co wesentlich über eine Ausbeute von 100 ccm/cbm Gas herauszukommen (siehe Tabelle V), obwohl bei den mit $KHCO_3$ gefällten Kontakten die Volumenbelastung (4 Ltr./h auf 40-70 ccm Kontakt) schon ähnlich der

00002516

der Co - ThO_2 - Kieselgurkontakte (4 Ltr./h auf 50-60 ccm Kontakt) ist.

Tabelle V

Ausbeuten der mit $KHCO_3$ gef. Co-Mg-Kontakte.

Kontakt Nr.	Teile Mg auf 100 Teile Co	Versuchs-Nr.	Redukt. Temp.	Redukt. grad in %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tagen
86	1.2	108	350°	95	12 bei 180°	1
		172	225°	50	81 bei 205°	7
155	18.7	187	350°	30	110 bei 215°	15
		226	270°	10	81 bei 225°	-
171	40.3	207	350°	Spur	94 bei 220°	>10

Diese schlechten Ausbeuten scheinen dadurch begründet zu sein, daß bei den Karbonaten die Mischkristallbildung nicht so leicht und vollständig schon bei der Fällung eintritt wie bei den Hydroxyden; die Kontakte enthalten also das Co nicht in der gewünschten homogenen Verteilung. Ein Versuch, durch Homogenisieren der Karbonate mittels Erhitzen auf hohe Temperaturen bessere Kontakte zu bekommen, scheitert von vornherein daran, daß die Karbonate beim Übergang in die Oxyde auch sehr stark schwinden, man also gegenüber den Kontakten des Abschnitts 2 keinen Vorteil mehr hat.

4.) Kontakte auf Trägern.

Durch das Auftragen auf Träger sollte in bekannter Weise das Volumen des Kontakts vergrößert werden, was besonders bei den mit KOH gefällten Kontakten Erfolg zu versprechen schien. Als Träger wurden untersucht: MgO, Kaolin, Al_2O_3 und eine Sorte Kieselgur (4 S der deutschen Kieselgurwerke Hannover). Während MgO sich in

verschiedenen Kontakten als ungünstig erwies (Höchstausbeute 65 ccm cbm), konnte mit den anderen Trägern die Grenze von 100 ccm/cbm z.T beträchtlich überschritten werden, ohne daß es allerdings gelungen wäre, an die Ausbeute und Lebensdauer der Co - ThO_2 - Kieselgur-Kontakte ganz heranzukommen (siehe Tabelle VI). Kieselgur erschien aber auch hier als der beste Träger, wenn auch Kaolin und Al_2O_3 ihm kaum nachstehen.

Tabelle VI.

Kontakte auf Trägern.

Kontakt Nr.	Kennzeichnung	Vers. Nr.	Red. Temp.	Red. grad in %	Höchstausbeute in ccm/cbm	Lebensdauer in Tag
110	$CoCO_3$, MgO, Kaolin zus.geknetet	142	500°	5	79 bei 240°	>20
139	Co + 10 Teile Mg mit KOH auf Kaolin gef.	170	500°	40	89 bei 220°	>10
140	" " " " mit $KHCO_3$ auf Kaolin gefällt	179	400°	40	120 bei 220°	6
		199	350°	25	123 bei 215°	>15
159	" " " " mit $KHCO_3$ auf Al_2O_3 gefällt	198	350°	70	114 bei 210°	>12
127	" " " " mit KOH auf Kieselgur 4 S gefällt	138	350°	Spur	55 bei 230°	-
		145	450°	Spur	94 bei 210°	>12
128	" " " " mit $KHCO_3$ auf Kieselgur 4 S gefällt	216	350°	Spur	133 bei 190°	21
		143	450°	Spur	103 bei 190°	>15

5.) Kupferhaltige Kontakte.

Es ist bekannt, daß ein Zusatz von Cu die Reduktionstemperatur herabsetzt. Aus diesem Grunde wurde bei einem der schwer reduzierbaren Kontakte (40 Teile Mg auf 100 Teile Co) versucht, durch einen Zusatz von 10 % Cu (bezogen auf Co) die notwendige Reduktionstemperatur zu senken. In gewissem Umfang gelang dies auch(siehe Tabelle VII), doch sank dabei auch die Ausbeute, weswegen dieser Weg nicht weiter befolgt wurde.

Tabelle VII.

Ausbeuten mit kupferhaltigen Kontakten.

Kontakt Nr.	Kennzeichnung	Versuchs-Nr.	Redukt. Temp.	Redukt. grad %	Höchstausbeuten in ccm/cbm
117	39.9 Teile Mg (mit KOH gefällt)	132	450°	Spur	82 bei 225°
147	derselbe + 10 % Cu	173	350°	Spur	68 bei 230°
171	40.3 Teile Mg (mit $KHCO_3$ gef.)	207	350°	Spur	94 bei 220°
146	derselbe + 10 % Cu	180	350°	40	71 bei 220°
		166	270°	30	74 bei 215°

6.) Zur Gewinnung von Paraffin ($Kp_{760} \geq 300°$).

Wenn auch bei der Untersuchung der oben beschriebenen Kontakte im Vordergrund des Interesses eine möglichst hohe Gesamtausbeute an flüssigen und festen Produkten stand, so wurde doch das weitere Ziel, besonders hochsiedende Produkte zu erhalten, nie außer acht gelassen. Als Ergebnis der Untersuchung der Reaktionsprodukte ist festzustellen, daß diese Mg-haltigen Kontakte einen etwa

KODAK SAFETY FILM

00002519

[redacted]

ebenso hohen Prozentsatz ihrer Gesamtausbeute an festen und flüssigen Produkten in Form von Paraffin geben, wie die Co - ThO_2 - Kieselgurkontakte, nämlich etwa 10 %. Einige Versuche, durch Imprägnieren der Kontakte mit Alkali (1 % K bezogen auf Co) mehr Paraffin zu erhalten, mißlangen; die betreffenden Kontakte ergaben überhaupt keinen Umsatz.

Zusammenfassung:

1.) Eine große Anzahl von Kontakten, die neben Kobalt wechselnde Mengen Magnesium enthielten, gaben unter den üblichen Bedingungen (4 Ltr. Gas/Stunde und 4 g met.Kobalt) Ausbeuten von durchschnittlich 100 ccm flüssiger und fester Produkte / cbm Gas. ≈ 70 - 75 g

2.) Durch Erhöhung der Kontaktmenge bis auf 32 g met.Kobalt konnte bei gleichbleibender Gasmenge pro Stunde (4 Ltr.) die Ausbeute bis auf 133 ccm flüssiger und fester Produkte/cbm Gas gesteigert werden bei einer Lebensdauer von mehr als 100 Tagen. Erst bei dieser Kontaktmenge entspricht die Volumenbelastung der eines Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur - Kontaktes mit 4 g met. Kobalt.

3.) Als gute Träger für die Kobalt-Magnesiumoxyd- Kontakte erwiesen sich Aluminiumoxyd, Kaolin und besonders Kieselgur; mit letzterem konnte eine Ausbeute von 133 ccm flüssiger und fester Produkte/cbm Gas erreicht werden.

4.) Ein Kupferzusatz zu dem Kobalt-Magnesiumoxyd - Kontakt wirkt sich ungünstig aus.

5.) Die Ausbeuten an Paraffin (Sp.$>$ 300° C) sind den mit Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakten erhaltenen ähnlich.

[redacted]

Auf eine Patentanmeldung haben wir zunächst verzichtet, da die hier beschriebenen Kontakte kaum technisch Anwendung finden werden. Außerdem sind in dem französichen Patent 819 701 der Ruhrchemie magnesiumhaltige Kontakte bereits vorbeschrieben, und es erscheint schwierig, gegenüber diesem Patent die Neuartigkeit unserer Arbeitsweise nachzuweisen.

Meinecke
Ans.

Die Versuche wurden neben anderen Arbeiten in den Monaten März bis September 1937 in der Gruppe Dr.A.Scheuermann ausgeführt.

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. 194

[redacted]

00002521

00002522

~~GEHEIM~~

Extrahierende Hydrierung von Steinkohlen

nach Uhde - Pfirrmann.

		S.
I.	Einleitung.	1
II.	Autoklavenversuche (Me 212)	2
	1.Allgemeine Ergebnisse	2
	2.Verbesserung der Filtrierbarkeit	3
	3.Hochdruckfiltration	6
	4.Pott-Broche-Extraktion mit H_2-zugabe.	6
III.	Halbtechnische Versuche(Me 945)	8
	1.Übersicht	8
	2.Anordnung	8
	3.Schwierigkeiten	10
	4.Ausbeuten	11
	5.Elementarbilanz	13
	6.Aufarbeitung	14
	7.Versuch mit Kogasinzusatz.	19
IV.	Zusammenfassung.	20

Bag Target
3049 -30/4.02

Dr.W/H.

Einleitung.

Nachdem im Herbst 1937 zwischen dem Ing.Büro U h d e (Dortmund) und der I.G. eine Verständigung zustande gekommen war, wurde dem Unterzeichneten, der bisher bei Uhde mitgearbeitet hatte, die Aufgabe gestellt, mit der in Dortmund benutzten Apparatur unter Verwendung von Steinkohle den bisher erreichten Stand des Uhde-Pfirrmann-Verfahrens in Leuna zu zeigen.

Das Prinzip des Verfahrens ist die Extraktion von Kohlen (Braunkohlen- und gasreichen Steinkohlen) mit Hilfe eines aromatischen (und phenolischen) Mittelöls bei gleichzeitiger Anwendung von wenig Wasserstoff. Durch Filtration des Rohaufschlusses werden Asche und nicht umgesetzte Restkohle entfernt, und durch Destillation des Filtrats wird das Mittelöl zur Rückkehr in das Verfahren wiedergewonnen. Der Destillationsrückstand, das sogenannte Primärbitumen, ist ein anhydrierter Extrakt und stellt das Hauptprodukt dar.

Zur Durchführung der Versuche wurde die Dortmunder Apparatur im Laufe des Winters 1937/38 nach Leuna gebracht und hier mit geringen Unterschieden (Verwendung einer bereits vorhandenen Destillier - und Schwel-Einrichtung) wieder aufgebaut. In der Zwischenzeit (Herbst 1937-Ostern 1938) führte der Unterzeichnete im Versuchslaboratorium Me 219 in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. K a u f m a n n Autoklavenversuche durch, über die im folgenden zunächst berichtet wird.

Autoklavenversuche Me 219.

Allgemeine Ergebnisse.

Die Laboratoriumsversuche wurden unternommen (Oktober 1937 - März 1938), um das Uhle-Verfahren (zunächst im Autoklavenmaßstab) mit dem Extraktionsverfahren nach Pott-Broche zu vergleichen. Die Versuche wurden in 2 Ltr.- bezw. 8 Ltr.-Autoklaven füllweise (also nicht kontinuierlich) durchgeführt. Zu den meisten Versuchen wurde eine Gasflammkohle der Zeche Kaiserstuhl verwendet. Als Lösungsöl diente I.G.-Steinkohlenöl (Siedebereich von 220° - 300°C, Anilinpunkt -20°, Spez.Gew. 1,005, Saure Öle 9 - 12%). Die Filtration des Rohaufschlusses erfolgte, nachdem dieser durch Toppen von Wasser und Leichtöl befreit war, bei etwa 150°C mit einer jeweils frisch gereinigten Glasfrittennutsche von 20 cm^2 bezw. 56 cm^2 für 300 g bezw. 600 g angewandter Kohle. Die Filterleistung wird im folgenden auf kg angewandte Kohle bezogen und in kg/m^2St angegeben, wobei nur die reine Filterzeit berücksichtigt wird.

In den ersten Versuchen wurde bei einer Temperatur von etwa 410°C der Einfluß der Reaktionsdauer sowie des Wasserstoffangebots (gr.H_2 bez.auf 100 gr Reinkohle) untersucht. Durch entsprechende Wahl der Füllmengen wurde der Reaktionsdruck im allgemeinen zwischen 320 at und 380 at erhalten. Die Reaktionsdauer betrug zwischen 30 und 120 Min., das Wasserstoffangebot zwischen 2,5% und 20%. Mit längerer Dauer und größerem Angebot wurde etwas mehr Gas und Leichtöl erhalten. Die Primärbitumenausbeute x) ging von 70% auf 85% und wieder zurück auf 70% mit zunehmendem H_2-Angebot, wobei zwischen 7 und 14% Angebot die höchste Ausbeute mit etwa 85% lag, der Einfluss der Reaktionszeit auf die Ausbeute war nicht stark. Dagegen wurden die Erweichungspunkte des Primärbitumens sowohl durch das größere Angebot als auch durch die längere Reaktionsdauer von 180° bis auf 80° gesenkt. Die Filtrierleistung ging mit dem Wasserstoffangebot von 24 kg/m2St (2,5% H_2; 30 Min.Dauer) auf 53 kg/m2 St (20% H_2; 120 Min.Dauer), mit der Reaktionsdauer auf 70 kg / m^2 St (2,5% H_2; 120 Min.) und unter der Einwirkung beider auf 97 kg/m^2St (20% H_2; 120 Min.).

Für die weiteren Versuche wurden aus diesen Ergebnissen zu Vergleichszwecken folgende "Normal" - Bedingungen ausgewählt:

x) bez.auf Reinkohle.

A F E T Y F I L M

Reaktionstemperatur =410° C; Reaktionsdauer =60 Min.; H_2-Angebot=7--8%; Reaktionsdruck i.M. etwa 350 at. Die Filtrierleistung betrug hierbei etwa 50 kg Kohle/m^2St.,der Abbau 90%,die PB-Ausbeute gegen 82% und der der PB- Erweichungspunkt etwa 120°.

Zunächst wurde noch die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktion zwischen 400° und 450° unter den sonstigen Normalbedingungen untersucht. Die Ergebnisse streuten hier zwar erheblich,es konnte aber doch festgestellt werden,dassnder Aufschlussgrad im allgemeinen etwa 90% betrug, während die Filtrierleistung von etwa 20 kg/m^2St.(bei 403°C) auf etwa 160 kg/m^2 St.(bei 440° - 450°C)stieg, die PB-Ausbeute von über 80% auf etwa 70% und die Erweichungspunkte von 180°C auf 90°C zurückgingen. Dazwischen lagen einzelne Versuche mit unfiltrierbaren,ganz zähen Aufschlüssen und andere mit Filtrierleistungen von 1000 - 2000 kg/m^2 St., die aber durch einen geringeren Aufschlussgrad (80 - 85%) auch sonst auffielen. Die Ursache solcher Ausreißer konnte nicht gefunden werden. Im übrigen stieg mit zunehmender Temperatur die Bildung an Leichtöl und mehr noch an Gas.

Extraktionsversuche mit dieser Kohle nach dem Verfahren von Pott-Broche brachten im großen und ganzen die gleiche Ausbeute; sie unterschieden sich aber wesentlich in der Filtrierbarkeit,die bis zu 20mal größer war. Zwar streuten die Einzelergebnisse (bei beiden Verfahren),im Mittel aber blieb eindeutig die Filtrierbarkeit 10 - 12mal besser,d.h.die Filterleistung betrug 500 - 600 kg/m^2 St. Daraus ergab sich als nächste Aufgabe,diesen Unterschied zu klären bezw.zu beseitigen.

Verbesserung der Filtrierbarkeit.

Die bei der Braunkohlen-Extraktion nach Pott-Broche früher festgestellte Verbesserung der Filtration durch Einhaltung eines bestimmten Wasser -bezw. Salzgehaltes wurde bei Steinkohle weder bei Extraktion nach Pott-Broche,noch nach Uhde beobachtet.(Versuche mit 3% $CaCl_2$ und/oder 6% Wasser). Versuche,die Filterleistung zu steigern durch Alterung der Produkte(Lagern der Mischung vor bezw.nach der Extraktion,sowohl kalt,als auch warm im Autoklaven),sowie durch besonders rasche Behandlung der Produkte (Heißentspannen und sofortiges Verarbeiten)brachten keinerlei Verbesserung,in den meisten Fällen vielmehr eine Verschlechterung. Ebenso brachte die Vorbehandlung der Kohle ohne Öl bei Temperaturen bis

KODAK SAF

zu 150° (mit Luft im Trockenschrank, mit N2 bezw. H_2 unter mäßigem Druck im Autoklaven) keine nennenswerten oder eindeutigen Fortschritte. Durch Auskochen des letzten Wassers aus dem Kohlebrei zwecks völliger Trocknung vor der Reaktion konnte in einigen Fällen eine deutliche Verbesserung der Filtrierbarkeit erzielt werden (etwa auf das 1,5 fache). Vergrößerung der Ölmenge in der Mischung oder Verdünnen nach der Reaktion von dem Kohle:Öl-Verhältnis 1:1 (bei Uhde) auf 1:1,5 (wie bei Pott-Broche) ergab auf die gleiche Kohlenmenge bezogen eine deutliche Verringerung der Leistung.

Da die Zusammensetzung des Aufschlussöles offenbar einen wesentlichen Einfluss auf die Filtrierbarkeit ausübt und das nach Pott-Broche verwendete Öl sich sowohl durch einen höheren Phenolgehalt, als auch durch einen Tetralinzusatz (mit verhältnismäßig höherem H_2-Gehalt) von dem IG-Öl unterscheidet, wurde zunächst der Phenolgehalt bei unseren Versuchen erhöht. Ein geringer Phenolzusatz, der den Phenolgehalt des Lösungsöles von etwa 9% auf 17% erhöhte, ergab eine kaum merkliche Verbesserung der Filtration. Bei Erhöhung des Phenolgehaltes auf 35 - 40% nahm die Filtriergeschwindigkeit um ein vielfaches zu, jedoch ging der Aufschlussgrad auf etwa 80%, die Primärbitumen-Ausbeute auf unter 70% zurück. Bei gleichzeitiger Vergrößerung des Lösungsölverhältnisses (d.h. auf 1 Teil Kohle 1,5 Teile Lösungsöl mit 40% Phenol) ging die Filtrierbarkeit wieder zurück bei wieder besserer Ausbeute.

Nun wurde versucht, die Wirkung des Tetralins durch mäßige Zumischung eines wasserstoffreichen Öles zu ersetzen; dazu wurde zunächst Kogasin II (etwa 220° - 300°C, Anilinpunkt +93°, Spez. Gew. 0,770,) gewählt. Das Ergebnis war überraschend. Wenn vor der Reaktion dem Lösungsöl 8% Kogasin zugemischt werden, stieg die Filterleistung (bei einer Normalreaktion, d.h. 410°C, 60 Min., etwa 350 at; 7% H_2-Angebot) von 50 kg Kohle/m^2 St auf 220 kg/m^2 St ; dabei gehen PB-Ausbeute und Aufschlussgrad um 2 - 4 % zurück. Der Filterkuchen ist in diesem Falle nicht so dicht oder gar schmierend, sondern locker, durchlässig und könnte eher als griesig oder sandig bezeichnet werden. Bei Erhöhung des Kogasingehaltes auf über 30% stieg die Filterleistung auf etwa 2000 kg/m^2 St , wobei aber die PB-Ausbeute unter 60% lag.

Während nun bei den Normalversuchen die Steigerung der Reaktionstemperatur von 410° auf 415° noch nicht einmal eine Verdoppelung der Filterleistung zur Folge hatte, brachte die gleiche Temperatur - erhöhung

in Anwesenheit von Kogasin eine Steigerung der Filterleistung auf über 3000 kg/m² St. bei PB-Ausbeuten von allerdings nur etwa 60%.

Die schrittweise Zurücknahme des Kogasingehaltes (bei 416° Reaktions-Temperatur) verursachte bis etwa auf 3% nur ein mäßiges Nachlassen der Filterleistung (auf etwa 2000 kg/m² St. bei 7% PB-Ausbeuten und 86% Aufschlussgrad), während bei 1,7% Zusatz Filtration und Ausbeuten wieder ganz normal waren.

Auch bei wiederholtem Gebrauch eines Lösungsöles mit ursprünglich 8% Kogasin wurden beim 4. Male noch die gleichen Ergebnisse (innerhalb der Streuung der Versuche) erhalten. Es ist jedoch zu erwähnen, daß einzelne wenige der Versuche ganz aus der Reihe fielen, ohne daß die Ursache gefunden werden konnte. In diesen Fällen aber war immer besonders geringe Filterleistung mit hoher Ausbeute verbunden und umgekehrt; ebenso stand die äußere Beschaffenheit des Filterkuchens in engem Zusammenhang mit der Leistung.

In einem Versuch war auch geprüft worden, ob der Kogasinzusatz nicht nachträglich (d.h. nach der Reaktion, jedoch vor der Filtration) wirksam ist, wobei nur die wenig erhöhte Filterleistung von 65 kg/m² St. erhalten wurde. Aufgrund der inzwischen bekannt gewordenen Neuanmeldung OZ 10 435 wurde auch noch versucht, das Kogasin nachträglich bei höheren Temperaturen (bei 200° und am Rückfluss gekocht, sowie bei 250° im Autoklaven unter Nachrühren) zuzusetzen. Die Filterleistung betrug in beiden Fällen aber nur 40 kg/m² St.

Man hat den Eindruck, daß das Kogasin durch seine Gegenwart bei der Reaktion überhaupt die Bildung gewisser schleimiger Stoffe aus der Kohle verhindert, während es bei nachträglichem Zusatz die bereits gebildeten in ebenso unangenehmer Form ausfällt, wie es das kogasinfreie Lösungsöl während des Abkühlens von der Reaktionstemperatur auch tut. So wäre die geringere Ausbeute und die körnige Beschaffenheit des Rückstandes und damit die gute Filtrierbarkeit zu deuten.

Es lag nach diesen Ergebnissen nahe, daß auch andere wasserstoffreiche Öle eine ähnliche Wirkung ausüben würden. Um dies zu prüfen, wurden einige Versuche mit einem Braunkohlen-Schwelteerdestillat (200° - 300° siedend, 17% saure Öle, Spez. Gew. 0,928, Anilinpkt. +20°) durchgeführt. Der Einfluss war im ganzen wesentlich geringer und vor allem mit abnehmenden Gehalt auch entsprechend abnehmend (3%, 8%, 17% bezw. 33% Teerdestillat im Lösungsöl ergaben 65, 130, 915 bezw. 1600 kg/m² Std. bei sinkender Ausbeute und abnehmendem Aufschlussgrad. Der Einfluß der Temperatursteigerung war hier kaum zu merken.

Dagegen erwies sich ein (mittels SO_2 und Butan) aus Braunkohlen-Hydrier-mittelöl erhaltenes Raffinat (0,833 Spez.Gew.,0,5% saure Öle,Anilin-punkt + 63,5°) dem Kogasin nahezu gleichwertig. Dies gilt auch darin, daß die Temperatur-Erhöhung ebenfalls eine außerordentliche Steigerung der Filtrierleistung (bis auf 2100 kg/m^2 St.)brachte; auch der Rückgang der Ausbeuten verläuft ähnlich.

Im Anschluss wurde noch geprüft,welchen Einfluss der Kogasin-zusatz bei Steinkohlenextraktion nach Pott-Broche hat. Die Streuung der Ergebnisse war zwar größer als der etwaige Einfluss des Kogasins, aber im ganzen betrachtet,scheint der Zusatz doch noch eine geringe Ver-besserung zu bringen.

Hochdruckfiltration.

Neben diesen Versuchen wurde eine Hochdruckfiltration eingerich-tet und zu einigen Versuchen benutzt. Zu diesem Zweck wurde ein 8 Ltr. Roll-Autoklav an der einen Stirnwand mit einer Filterfläche aus Monel-gewebe versehen,durch welche nach beendigter Reaktion aus dem hochge-kippten Autoklaven in einen vorher unter gleichen Druck gesetzten Vor-behälter dadurch filtriert wurde,daß der Druck im Vorbehälter (durch Entspannen des Gases) um einige atm niedriger gehalten wurde,als im Autoklaven. Nach einigen Vorversuchen wurde mit diesem Hochdruckfilter bei 400 - 350°C und 300 - 250 atü Gesamtdruck,sowie 3 - 4 atü Differenz-druck eine Filterleistung von 2000 - 2500 kg Kohle/m^2 Stunde erzielt. Das Monelgewebe versprödete sehr schnell und brach leicht durch. Die Versuche wurden nicht fortgesetzt,nachdem durch Kogasin - Zusatz ähn-liche Ergebnisse erreicht wurden.

Pott-Broche-Extraktion mit Wasserstoffzugabe.

Auf Veranlassung von Herrn Direktor Dr.v.Staden wurde noch die Frage geprüft,wie die Extraktion von Steinkohlen nach Pott-Broche in Gegenwart von wenig H_2 (ähnlich wie bei Unde-Extraktionen) verläuft, insbesondere wie sich das Tetralin dabei verhält. Nach dreimaligem Gebrauch eines Lösungsöles von ursprünglich 67% Tetralin und 33% Phenol-öl nahm der Gehalt an Phenolöl ab auf schließlich etwa 25%,während etwa 17% Naphtalin auftraten.Die Filterleistungen streuten außerordentlich.

Es scheint als ob der Tetralingehalt durch das Angebot an Wasserstoff nicht in dem für die Reaktion erforderlichen Maße erhalten bleibt. Der Einfluss der Wasserstoffanwesenheit auf die Filtrierbarkeit konnte nicht einwandfrei festgestellt werden.

Schließlich wurden (als Vorstudium für die geplanten kontinuierlichen Versuche in Me 945) noch einige orientierende Extraktionsversuche nach Uhde mit Braunkohle durchgeführt.

Die Arbeiten im Versuchslaboratorium Me 219 wurden eingestellt, als die größere kontinuierliche Apparatur in Me 945 errichtet wurde.

Halbtechnische - Versuche (Me 945).

Übersicht.

Diese Apparatur war Anfang April 1938 soweit in Me 945 aufgebaut, daß sie zum Anlernen der Bedienungsmannschaft und zur Probe laufen konnte. Der erste kurze Versuch dauerte vom 3.-8.5.38.; er wurde abgebrochen, weil durch einen Bedienungsfehler ein Vorwärmer verstopfte. Vom 17.5. - 16.6.(Vers.2.)und vom 6.7. - 25.7.(Vers.3.) wurden dann zwei weitere Versuche mit zwei verschiedenen Steinkohlen durchgeführt und zwar Vers.2 mit einer Gasflammkohle der Zeche Werne in Werne(Lippe), und Versuch 3 mit einer Gasflammkohle der Zeche Kaiserstuhl in Dortmund.

Anordnung.

Die Durchführung eines Versuches geschah in folgender Weise (Vgl.Anlage 1 und 2).

Die aus Nuß - bis Eiergröße vorgebrochene Steinkohle wird in der Mahltrocknung (System Kohlescheidungsgesellschaft)auf eine Siebfeinheit von etwa 95% durch 900 Maschen und einen Feuchtigkeitsgehalt von 1,5 - 2,0% gebracht und in einem Mischer mit der gleichen Gewichtsmenge Lösungsöl gemengt. Das Lösungsöl (Spez.Gew. 1,01; Anilinpkt.-17°) ist ursprünglich eine Steinkohlenteerfraktion zwischen 200° und 300° mit einem Phenolgehalt von 7 - 12%(in unserem Falle teils IG -ÖL, das redestilliert und von Naphtalin durch Ausfrieren befreit ist, teils solches Öl das bei Uhde bisher schon dauernd im Gebrauch war. Das Lösungsöl wird aus dem Verfahren im gleichen Siedebereich praktisch ebenso wiedergewonnen und im Kreislauf verwendet. Außerdem werden dieser Mischung noch etwa 20 - 25% Rohaufschluss zugemischt; dadurch wird die Tragfähigkeit des verhältnismäßig dünnen Mittelöls vor allem in der Wärme verbessert und das leichte Absetzen der Kohle vermieden.

Der Kohlebrei wird aus einem Niederdruckkreislauf durch eine Hochdruckpumpe mit Mengenregelung (15 - 45 kg/St.)auf den Betriebsdruck von 350 atü gebracht und durch einen Breivorwärmer auf etwa 280° vorgewärmt, wo dann dem Brei der Wasserstoff zugemischt wird.

00002530

Der Wasserstoff (Hy-Gas) wird (in Me 869) auf einen Druck von 380 atü gebracht und(in Me 945) in der gewünschten Menge (rund 1 m³ je kg Kohle) entnommen,in einem Gasvorwärmer auf 250° - 300° erhitzt und dem Kohlebrei zugefügt. Die vereinigte Mischung durchläuft nun zunächst einen Schlussvorwärmer,der sie auf 330 - 370° erhitzt,tritt dann unten in das Reaktionsgefäß ein,(9o mm l ϕ, 7800 mm l.Länge) welches außer einem zentralen Thermorohr keinerlei Einbauten enthält,durchläuft den Reaktionsraum (47 Ltr) von unten nach oben und tritt ohne Trennung oben aus über einen Kühler zu den Entspannungsvorrichtungen,welche das gesamte Reaktionsgemisch auf einen Druck von 5 - 10 atü entspannen. Die Beheizung der Vorwärmer und des Reaktionsgefäßes geschieht durch einen Rauchgaskreislauf. Der Mantel des Reaktionsgefäßes erfordert bei einer Reaktionstemperatur von 470°C eine um etwa 10°C niedrigere Rauchgas - temperatur am Rauchgaseintritt,während vor Beginn der Reaktion das Rauchgas heißer sein muss.

Zum Entspannen stehen 2 Maschinen,sogenannte Schleuser und 2 Wirbelventile zur Verfügung. Der Schleuser arbeitet mit gesteuerten Ventilen nach Art einer Dampfmaschine, indem er bei hohem Druck durch das geöffnete Einlassventil einen Teilhub füllt und nach dem Schließen des Ventils im restlichen Hub die Füllung auf niederen Druck entspannt, dann im Gegentakt bei geöffnetem Auslassventil die Füllung teilweise ausschiebt und schließlich nach dem Schließen dieses Ventils die Restfüllung auf hohen Druck zurückkomprimiert. Es wird so die Erosion der Ventilsitze (die Kugeln sind aus Widia) weitgehend herabgesetzt. Die Wirbelventile sind wie normale Hochdruckventile gebaut,haben aber zum Unterschied von diesen eine angetriebene mit etwa 800 U/min. umlaufende Spindel;durch die Drehung soll sich die Spindel auf dem Sitz fortwährend die Dichtfläche selbst einschleifen. Zwei solcher Wirbelventile sind über einen Zwischenpuffer hintereinandergeschaltet.

Das entspannte Gesamtgemisch wird nun in einer Vordestillation bei 5 - 10 atü und 200°C getrennt,indem das Abgas zusammen mit dem Wasser und einigem Leichtöl ausgetrieben und der verbleibende Rohaufschluss in einen Sammelbehälter entspannt wird. Die Vordestillation besteht aus einem Rührautoklaven von 20 Ltr.Inhalt mit einem Aufsatz zur Abscheidung von mitgerissenen Tropfen,sowie Kühler und Abscheider, aus welchem das Abgas und die Destillate entspannt werden.

00002531

Zur Vermeidung von Ammoncalz-Abscheidungen wird an den Destillaten von den Kühlern ammoniakalisches Wasser eingepumpt.

Die Bestimmung der Ausbeuten und des Umsatzes geschah auf Grund der genau ermittelten und analysierten Ausgangsstoffe und Endprodukte des bisher geschilderten Arbeitsganges. Die tatsächliche Aufarbeitung der Produkte wird auf Seite 14 ff. beschrieben.

Störungsmöglichkeiten

Der Betrieb (insgesamt etwa 60 Tage) war nicht störungsfrei. Das beruhte teils auf der geringen Übung der Bedienungsmannschaft, von der bisher niemand an einer Hochdruckapparatur gearbeitet hatte, teils auf apparativen Mängeln. So traten drei Störungen (Verstopfungen am Vorwärmer) auf durch mangelhafte Förderung der Preßpressen, drei durch Ausfall von Heizgasen und eine durch falsche Bedienung eines Ventils. Stillstand in der Preßförderung ergab regelmäßig Verstopfungen in der (weiteren) Verbindung zwischen den drei Vorwärmerschlangen, wogegen Stillstand in der Gasfeuerung, bei längerer Dauer als einige Minuten, Verstopfungen in den Schlangen selbst und damit einen Ausbau mit langer Betriebsunterbrechung zur Folge hatten. Drei kurze Stillstände wurden durch stark verdünnte Ventilabspritzflüssigkeiten, herbeigeführt, die nur nach Wegnahme der Deckeln von der Apparatur in Ordnung zu bringen waren. Das Ausbrennen einer Vorwärmerschlange verursachte 1 - 2 wöchentliche Störungen, alle übrigen Unterbrechungen waren meist nach 6 - 10 Stunden (einschließlich vieler Nachtheizen) behoben.

Die Kohlebrennerdüsen machten anfänglich Ventil-Schwierigkeiten, die aber durch zweckmäßige Stiften des Kohlebreies völlig behoben werden konnten. Die Ventile waren, wie schon erwähnt, ohne Unterbrechung mit Brei von Kohlöl (Dampf. Öl) fahren, wenn man Verstopfungen vermeiden wollte.

Das Drosselorgan zeigte im Betrieb in einem Versuch Ansetzungsneigung, während einiger Tage häufige plötzliche Druckentlastungen (von 750 at auf 250 - 100 at) vorgekommen waren, die von Undichtigkeiten der Entspannungsmaschinen herrührten.

Die Ventile dieser Entspannungsmaschinen zeigten eine Zeit lang sehr starken Verschleiß, wahrscheinlich infolge zu wenig harten Materials, vielleicht auch durch zu gewaltsame Montage. Es liegt in der Bauweise dieser Entspannungsmaschinen, daß sie bei einem gegebenen Druckgefälle (Kompressorendruck, sowie Ventilöffnungszeiten) nur bei

einem gewissen Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit richtig (d.h. genau zwischen Hochdruck und Niederdruck) arbeiten; wenn dieses Verhältnis und damit die Kompressibilität des Gemisches geändert wird, arbeitet die Maschine nicht mehr diagrammgerecht. Zu geringe Kompressibilität verringert die Entnahmeleistung und führt bei gasfreier Flüssigkeit sogar zum Zurückpumpen; zu große Kompressibilität verursacht zu geringe Druckminderung bezw. zu geringe Rückkompression, d.h. größere Leistung bei zunehmendem Ventilverschleiß, zumal wenn das Material nicht widerstandsfähig genug ist.)

Neben den Entspannungsmaschinen wurden zeitweilig die Wirbelventile angewandt. Diese erfordern eine feinfühlige Bedienung, wenn der Druckabfall und damit die Arbeit des einzelnen Ventils gut abgestuft sein soll. Die Lebensdauer der verschleißenden Teile (Sitz und Spindelspitze) erreichte schließlich mehrere Tage, nachdem dafür verschleißfeste Stoffe, wie Durit und Widia benutzt wurden.

Auswertung.

Die Bilanzierung der Versuche wurde täglich über 24 Stunden durchgeführt, sodaß aus der Summierung solcher Tagesbilanzen über größere Zeiträume eine ziemlich zuverlässige und vollständige Bilanz erhalten wird. Alle Ein- und Ausgänge wurden auf Dezimalwaagen gewogen, die Gase gemessen und von gesammelten Durchschnittsproben der Kohle, des Rohaufschlusses, des Leichtöls und des Abgases täglich die Zusammensetzung bestimmt. Die Analyse des Rohaufschlusses schließt sich dabei eng an die technische Aufarbeitung an. Die aus den Vers. 2 und 3 erhaltenen Bilanzen sind in Anl. 3 wiedergegeben, dazu ist folgendes zu bemerken:

Die verwendeten Steinkohlen sind beide Gasflammkohlen ähnlicher Beschaffenheit (Anl. 4); sie unterscheiden sich jedoch wesentlich in ihrem Aschengehalt. Der hohe Aschengehalt der Wernekohle ist auch die Hauptursache für die geringere Ausbeute und den kleineren Aufschlußgrad in Versuch 2. Es ist eine Erfahrung, die schon bei Uhde gemacht wurde, daß die nicht umgesetzte Restkohle (im Rückstand) mit größerem Aschengehalt der Einsatzkohle ebenfalls entsprechend größer ist. Die Zusammensetzung der Steinkohlen ist im Übrigen recht ähnlich, wie die Elementaranalysen zeigen; am merklichsten ist der Unterschied im Sauerstoffgehalt. Die Wernekohle hat etwa 40% mehr Sauerstoff als die Kaiserstuhlkohle, infolgedessen auch etwas mehr Flüchtige, und sie liefert

bei der Hydrierung auch mehr Kohlensäure(Anl.5) und Wasser. Daraus ergibt sich auch ein etwas höherer Wasserstoffverbrauch. Im übrigen wurde der Versuch 3 mit höherem Kohledurchsatz(+ 27%) und wenig erhöhtem Gasdurchsatz (+12%) bei etwas höherer Temperatur (+ 3°C) durchgeführt.

Der Rohaufschluss,der sowohl im Laboratorium als auch technisch zur Filtration kommt,hat im Mittel einen Feststoffgehalt[x] von etwa 14% (in Vers.2)bezw. 7% (in Vers.3). Dabei enthält der Feststoff etwa 33% bezw. 25% Asche und das Filtrat etwa 40% bezw. 53% Primärbitumen.

Das Primärbitumen,welches aus dem Filtrat nach Abdestillieren des Lösungsöles erhalten wird,ist also der Destillations-Rückstand oberhalb 300° C; d.h. nur mit der Genauigkeit,mit welcher der Destillationsschnitt bei 300° C durchgeführt wird,ist festzustellen,ob sich bei dem Verfahren Mittelöl aus Kohle bezw. Leichtöl aus Mittelöl gebildet hat. Das bedeutet,daß mit jedem p. 1°C Destillationsfehler ein Ausbeutefehler von ± 1 - 2% der Kohle verbunden ist,da auf 1 Teil Kohle im gesamten Verfahrensgang 1,1 bis 1,5 Teile Öl verwendet werden. Diesem möglichen Fehler wird praktisch und in der Bilanz so begegnet,daß stets die volle angewandte Lösungsmittelmenge wiedergewonnen bezw. in Abrechnung gebracht wird; infolgedessen gehen die praktischen Verfahrensversuche vollständig zu Lasten der Kohle,auch wenn etwas Öl verloren gegangen sein sollte. In der Bilanz erscheinen daher Ölbildung oder Ölverlust gemeinsam mit dem Primärbitumen. In diesem Betrag ist auch die kleine Bildung an Leichtöl (etwa 1%) mitenthalten,die im Fließschema (Anl.3) getrennt geführt wird.

Das Leichtbenzin (C_5-Kwt und höher) und die C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffe wurden nicht gewonnen,sondern nur analytisch bestimmt(Anl.5) bzw. das Abgas wurde verbrannt.

Die Wasserbildung ist nicht genau zu erfassen,weil sie als kleine Differenz größerer Wassermengen (vgl.Anl.2) bestimmt werden muß. Sie war in Versuch 3 sicher vorhanden,konnte aber nicht gemessen werden.

Der Rückstand besteht nach Filtration und Schwelung zu etwa 1/3 aus Asche und zu 2/3 aus Restkohle,d.h. organischer Substanz. Nach den Befunden erscheinen nur etwa 4/5 der gesamten Kohlenasche im Rückstand wieder; wahrscheinlich ist die Erfassung der Asche,insbesondere der schweren Teilchen,bei der Probenahme des Rohaufschlusses ungenau. Im Reaktionsrohr findet zwar bald eine gewisse Anreicherung an schweren Ascheteilchen statt,aber diese stellt sich bei längerer Dauer auf einen

x) Der Feststoffgehalt wird bestimmt durch Auswaschen mit Lösungsöl, Nachwaschen mit Benzol und Trocknen.

festen Wert ein. Dieser betrug z.B. am Ende von Versuch 3 nach Durchsatz von 3,5 to Kohle nur 6 kg Asche neben 5 kg Restkohle bei etwa 40kg Gesamtinhalt des Reaktionsrohres. Auch die nach Versuch 2 vorhandenen Ansetzungen,deren Entstehung auf Seite 10 erwähnt wurde,enthielten bei einem Gesamtgewicht von etwa 20 kg nur 11 kg Asche neben 3 kg Restkohle;hierbei betrug der gesamte Kohledurchsatz 6,4 t mit über 10% Asche. Jedenfalls ist die Aschendifferenz nicht durch eine Anreicherung im Reaktionsrohr bedingt. Die Zusammensetzung der aschefreien Restkohle ist aus der Anl.4 zu ersehen.

Die Bilanz gibt schließlich noch den Verlust an,d.h. die Differenz zwischen der Einsatzkohle zuzüglich Wasserstoffverbrauch einerseits und den nach Abzug der sonstigen Zusätze (Lösungsmittel,Rohaufschluss-Rücklauf,Wasser)erhaltenen Kohleprodukte andererseits.Er konnte durch peinliche Aufmerksamkeit der Bedienungsmannschaft unter 1% (bez. auf den Gesamtdurchsatz) gehalten werden.

Abbau und Gesamtausbeute sind auf die (allein umsetzbare) Reinkohle bezogen;die Gesamtausbeute umfasst alle Nutzprodukte, nämlich Primärbitumen,Ölgewinn bezw.Ölverlust,Leichtbenzin und C_3 + C_4-Kohlenwasserstoffe.

Zur Kennzeichnung des Primärbitumens sind die Aschengehalte und Erweichungspunkte der Bilanzierungsproben,ferner die Elementaranalysen (Anlage 4),auch im Vergleich mit den entsprechenden Reinkohlen und Restkohlen,gegeben.

E l e m e n t a r - B i l a n z .

Aus der Zusammenstellung der Elementar-Analysen(Anl.4) und der Gasanalysen(Anl.5),sowie der Bilanzen(Anl.3) läßt sich wenigstens eine ungefähre Elementarbilanz der Versuche aufstellen. (Anl. 6 und 7). In der Elementarbilanz sind das Lösungsmittel,der Rohaufschluss-Rücklauf,das Zusatzwasser,sowie die Asche der besseren Übersicht halber weggelassen. Die Elementarbilanz kann keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben,aber sie kann in großen Zügen den Verbleib der einzelnen Elemente zeigen:

Vom Kohlenstoff sind 4 - 5% in das Gas gegangen;davon sind etwa 2/3 in Nutzprodukten wiederzugewinnen und in der Restkohle verbleiben 20% bezw. 10%.

Der Wasserstoff der Kohle zuzüglich 80% des verbrauchten Wasserstoffs kommen den Nutzprodukten und der Restkohle zu;nur etwa 20% des verbrauchten Wasserstoffes verschwinden in Form von Wasser und Kohlenwasserstoffen,die nicht gewinnbar sind.

Der Sauerstoff der Kohle erscheint zu 40 bezw. 50% im Primärbitumen wieder;der übrige Sauerstoff wird als CO_2 bezw. H_2O entfernt.

Auch der Stickstoff der Kohle erfährt eine Verringerung um die Hälfte bezw. ein Drittel; dieser Stickstoff findet sich teilweise im Wasser wieder in Form von Ammonkarbonat; er liegt dort in einer NH_3-Konzentration von etwa 9 gr/Ltr vor. Das sind 10 - 15% des ursprünglichen Kohlenstickstoffes.

Auch vom Schwefel der Kohle sind nur etwa 30% im Primärbitumen wiederzufinden. Der übrige Teil findet sich zur Hälfte in der Restkohle, wo er vermutlich anorganisch gebunden ist;ein kleiner Rest findet sich ebenfalls im Wasser in einer Konzentration von 2 - 4 gr/Ltr.

Die Kohlenstoff- und die Wasserstoff-Bilanz zeigen in beiden Versuchen eine größere Differenz,die teilweise daher rührt,daß die Zusammensetzung des Primärbitumens auf das Gewicht von Primärbitumen zuzüglich der kleinen Ölbildung(vorwiegend Leichtöl) angewandt wird,d.h. die Produkte müßten etwas C-ärmer und H-reicher eingesetzt werden. Trotzdem bleibt jedoch noch eine ungeklärte Differenz bestehen.

Aufarbeitung.

Die technische Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte erfordert die Filtration des Rohaufschlusses,die Schwelung des Filterkuchens und die Destillation der Filtrate,der Schwelöle und des Leichtöls aus der Vordestillation.

Die Filtration geschah anfangs in einem Druckfilter nach Art eines Kellyfilters(Anl.8). Der Druckfilter (300 Ltr Inhalt) hat einen oberen Deckel mit Schnellverschluss und zwischen Deckel und Kessel einen Einlegering,der die eingehängten Filterrahmen trägt.

Diese Rahmen bestehen aus einem groben Drahtgeflecht,welches am Rand durch einen U-Rahmen eingefaßt und auf beiden Flächen mit feinerem Geflecht (etwa 2 mm Maschen) bedeckt ist. Auf beiden Seiten werden darauf die Filtertücher,das sind dichte Tressen-Köper aus

Monelmetall, aufgelegt und durch schmale darübergelegte, gekreuzte Flacheisen gehalten; der Rand der Metalltücher war teils hart gelötet auf die U-Einfassung, bei anderen auch in einen Rand unter Verwendung von Bleiwolle (Aluminiumwolle war ungeeignet) eingestopft. Diese Eindichtung ist umständlicher, schont aber die Gewebe vor der Überhitzung, die beim Hartlöten auftritt und die Gewebe brüchig macht; ferner kann ein gestopftes Gewebe wiederholt aus- und eingesetzt werden. Sieben solcher Rahmen mit zusammen 4,0 m^2 wurden verwendet. Es wurde mit Drücken bis 3 at und Temperaturen zwischen 140° und 170° C filtriert. Mit diesen Geweben wurde, (wie auch früher schon bei Uhde) die Erfahrung gemacht, daß neue Tücher gute Leistungen ergeben, die mit zunehmendem Gebrauch immer kleiner werden. Die Tücher lassen sich dann weder durch Bürsten, Saugen, Blasen oder Spritzen, noch durch Lösungsmittel oder Dampf gut regenerieren; es scheint, daß sich Aschen- und Restkohlenteilchen so zwischen der Kette und den Schüssen festsetzen, daß sie mit den angewandten Mitteln nicht zu entfernen sind. Für die hier ausgeführten Filtrationen wurde das schon bei Uhde gebrauchte Filtergewebe soweit als möglich gereinigt und dann wieder verwendet.

Es hilft wenigstens etwas, wenn man dem jeweils ersten Filtergut jeder Charge 10 kg Filterhilfe (Kieselgur, Sorte S 70 bezw. S 80 der Firma Kieselgur-Industrie G.m.b.H. Unterlüß bei Hannover) beimischt. Dadurch wird die Grundfilterschicht aufgelockert und die Tuchverstopfung hintangehalten.

Aus einer größeren Reihe von Filtrationen wurden folgende Mittelwerte für eine Charge gefunden: Gesamtdauer: 11 Stunden

Einsatz:		Austrag:	
10 kg	Filterhilfe		
390 "	Filtergut	410 kg	Filtrat
100 "	Waschöl	90 "	Filterkuchen
500 kg		500 kg	

Die Stundenleistung betrug also im Mittel 35 - 36 kg Filtergut und auf die Filterfläche von 4,0 m^2 bezogen eine Leistung von 9 kg Filtergut/m^2 St. Die Flächenbelastung betrug 98 kg Filtergut, bezw. 23 kg Filterkuchen pro m^2 und Charge, d.i. eine Filterkuchenstärke von 18 - 20 mm. Die Filtertemperatur betrug dabei 150° - 160°, der Druck 1,6 - 2,0 atü. Die Filterleistung schwankte zwischen 4 und 14 kg/m^2 Stz. Die Filterleistung wird hier und im folgenden nicht auf die ursprünglich angewandte Kohle bezogen, wie in den Autoklavenversuchen, sondern auf die angewandte Filtergutmenge (Rohaufschluss).

welche direkt bestimmt wird. Die Filtergutmenge verhält sich zum Kohleneinsatz ungefähr wie 2 : 1 ,sodaß die Leistungen auf Kohleneinsatz bezogen ungefähr die Hälfte der Filtergut-Leistungen betragen. Beim etwaigen Vergleich mit den Autoklavenversuchen ist ferner zu berücksichtigen,daß dort reine Filterleistungen (ohne Waschen und andere Hilfszeiten) genannt sind. Der Filterkuchen wurde in bekannter Weise gewaschen;als Waschöl diente das Lösungsöl.Das Waschen und Ausbringen des Filterkuchens ist in der Gesamtdauer und damit in der Leistungsangabe eingerechnet.Da bei dem vorliegenden Versuch stündlich nur etwa 20 kg Rohaufschluss anfielen,reichte auch diese sehr geringe Leistung aus. Die Filtrate waren bei ordentlichem Zusammen- und Einbau der Filterrahmen gut,d.h. sie enthielten 0,1 - 0,3% Asche. Die gewaschenen Filterkuchen enthielten durchschnittlich 36% Öl. Dieses Filter wurde nur bei dem Versuchen 1 und 2 benützt.

Die Wirkung der vorerwähnten Filterhilfe wird in einem Spezialfilter,das die Dorrgesellschaft (Anl.8)entwickelt hat,benützt,um die Verstopfung des Tuches zu vermeiden. Auf einem normalen Zellenfilter mit Asbesttuch-Bespannung (930 mm ø, 600 mm Breite, 1,75 m^2) wird eine 30 - 40 mm starke Schicht aus Filterhilfe (Kieselgur) aufgebracht,indem diese Filterhilfe in einem dünnen reinen Öl,hier im Lösungsöl, aufgeschlämmt und angesaugt wird; das Schneidmesser für den Filterkuchen wird zu diesem Zweck völlig zurückgenommen. Während der Filtration wird dann das Schneidmesser durch einen mikrometerartigen Antrieb so herangerückt,daß es pro Umdrehung des Filters um 0,25 mm vorschneidet,d.h. außer der jeweils gebildeten Filterkuchenstärke werden noch 0,25 mm der Filterhilfsschicht mit abgeschnitten. Durch diese Maßnahme wird zur Filtration stets eine frische Oberfläche mit noch unverstopften Poren freigelegt. Das Filter arbeitet nur halb - kontinuierlich,denn es werden etwa 1 - 2 Stunden gebraucht, um die Filterhilfe aufzubringen und nur während der folgenden 15 - 16 Stunden kann filtriert werden,bis das Spiel wiederholt wird. Der Filterkuchen kann durch eine Waschölberieselung in bekannter Weise gewaschen werden. Die Schwierigkeiten dieses Dorrfilters liegen im gleichmäßigen Aufbringen der Filterhilfe,genauer gesagt in der Reinhaltung des Tuches und der Grundschichten,auf die die Hilfsschicht aufgebaut werden muß. So bleiben im Filtertrog beim Entleeren des Filterguts noch Absetzungen