

START

CODE DESIGNATIONS
AND ROLL NUMBER

REEL NO. **LF52**

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4}$$

- 112 —

VERZEICHNIS.

8. Versuche zur Entparaffinierung (3. Teil -
Grenzen des Entparaffinierungsgrades bei
-tiefen Temperaturen).
9. Über die Wirkung des Entparaffinierungsgrades
auf die Eigenschaften des Paraffins.
10. Über den Einfluss des Entparaffinierungsgrades
auf die Eigenschaften des Paraffins.
11. Über den Einfluss des Entparaffinierungsgrades
auf die Eigenschaften des Paraffins.
12. Über den Einfluss des Entparaffinierungsgrades
auf die Eigenschaften des Paraffins.
13. Über den Einfluss des Entparaffinierungsgrades
auf die Eigenschaften des Paraffins.
14. Über den Einfluss des Entparaffinierungsgrades
auf die Eigenschaften des Paraffins.
15. Versuche zur Entparaffinierung (2. Teil -
Einfluss des Entparaffinierungsgrades auf
die Eigenschaften des Paraffins).
16. Versuche zur Entparaffinierung (1. Teil -
Einfluss des Entparaffinierungsgrades auf
die Eigenschaften des Paraffins).

VERZEICHNIS.

17. (cont'd.)
18. 250 at - Versuchsbedingungen.
19. Beschreibung der Entparaffinierungsanlage
in Brabagwerk Leitz nach apparativen und
betrieblichen Gesichtspunkten zur
Ermöglichung eines Vergleiches mit der
Entparaffinierungsanlage in Lützkendorf.
20. Verarbeitung einer Mischung von Kohlen-
eiteeren (Ruhr) (1. Teil).
21. Stand der Versuche im Jahr 1934.

22. Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese nach der Kontaktfahrweise. (12.5.42).
The position to date of the hydrocarbon synthesis according to the emission method. 12.5.42.
235 - 241
23. Stand der Kontaktenentwicklung, Gasphasenkatalyse.
Current status of catalysts. Gas phase catalysts. 8.1.42.
241 - 243
24. Stand der Synthesedruckversuche.
Position with regard to synthetic oil experiments. 8.1.42.
241 - 243
25. Katalyt. Cracken von Mittelölen mit H₂S.
Catalyt. cracking of middle oils with H₂S. 9.1.42.
250 - 252
26. Bericht über Vorparierungsversuch mit Mittelölen aus Steinkohlverflüchtigung über Kontakt 700g. 150 in. Halstechnischen Masstab.
Report on experiment in pre-hydrogenation of middle oils from liquified bituminous coal, with catalyst 700g. 150 in. pilot plant. 7.1.42.
257 - 259
27. Notiz über Besprechung am 30.1.1942 in Lu über die Verarbeitung von Orfer Peat.
Memo on the conference held in Ludwigshafen on 30.1.1942, about the processing of Orfer Peat.
30.1.42.
260 - 262
28. Qualitätsvergleich von Krack- und Hydrierbenzinen aus Steinkohle-H-Mittelöl.
Qualitative comparison between gasolines produced from bituminous coal "H" middle oil by cracking, and by hydrogenation. 28.1.42.
265 - 267

MISCELLANEOUS REPORTS
ON
HYDROGENATION. HOCHDRUCKVERFAHREN LANGENFORD.

1. Spaltung von Erdölmittelölen und -schwerölen (Druck- und Vakuumdestillaten) über Kontakt 7935. (Nach Versuchen in 10 ltr.-Ofen mit Gaskreislauf).
The splitting of crude middle and heavy oils (pressure and vacuum distillates) over catalyst 7935. (According to tests carried out in a 10 ltr. furnace with gas circulation). 318 - 337
2. Der Einfluss des Hydrierungsgrades (A.P. des B-Mittelöls) auf die Ergebnisse der 8376/6434-Bearbeitung von S-Mittelöl Scholven.
Influence of the degree of hydrogenation (A.P. of B-middle oil) on the results of the working of S-middle oil Scholven by means of 8376/6434. 338 - 347
3. Autoklavenversuche zur Überführung von CaCO_3 (Kavlar) in CaSO_4 bei der Hydrierung von Rheinischer Braunkohle.
Experiments in the autoclave aiming at the conversion of CaCO_3 (Kavlar) into CaSO_4 during the hydrogenation of brown coal from the Rheinland. 348 - 349
4. Aktennotiz zum heutigen Stand der Entparaffinierungsanlage in Leitz.
Notes about the present state of the dewaxing plant in Leitz. 350 - 358
5. Neue TTH-Versuche mit Kontakt 5058 und Kontakt 7846.
New TTH tests with catalyst 5058 and catalyst 7846. 359 - 360
6. Extrahierende Hydrierung in 10 ltr.-Ofen.
Extracting hydrogenation in the 10 ltr. furnace. 361 - 365
7. Stand der Arbeiten der Grossapparatur.
Present state of performance of the technical apparatus. 366 - 382

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

8. Einsatz des Tonardo-W-Ni- Vor-
hydrierungskontaktes 8376-7846 / 250
für verschiedene Produkte.
The use of alumina (clay)-W-Ni-
preliminary hydrogenation
catalyst 8376-7846 for various
products.

383 - 394

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

STUDY OF THE HYDROGENATION
OF
SILESIA COAL K 1197

Inhaltsverzeichnis
Contents

Seite
Page

I. Teil

Part I

Zusammenfassung
Summary

1

399

Einleitung
Introduction

2

400

Die Verarbeitung von Steinkohle
auf Benzin, Mittelöl und
Schweröl.

The working of bituminous
coal for gasoline, middle
and heavy oils.

3

401 - 406

I. Die Verarbeitung auf hohen
Schwerölüberschuss.

I. Working to an high
excess in heavy oil.

8

406

a. Der Einfluss des Durch-
satzes bei entsprechen-
der Temperatur.

a. Influence of the
throughput at the
constant temperature.

8

406 - 412

b. Der Einfluss der Tem-
peratur bei niedrigen
Durchsatz.

b. Influence of the
temperature at low
throughput.

13

413

II. Die Verarbeitung auf ver-
mindertem Schweröl-
überschuss.

II. Working to a reduced
excess in heavy oil.

14

414 - 418

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

III. Zur Frage der Prüfung einer Kohle auf ihre Hydrierbarkeit.		
III. Testing a coal for its hydrogenation possibilities.	17	418 - 420
IV. Die Hydrierbarkeit der oberschlesischen Kohle der Heinitzgrube.		
IV. Hydrogenation possibilities of the coal from the Heinitz mine in Upper Silesia.	19	420 - 422
V. Besondere Probleme der Verarbeitung von Steinkohle auf Schwerölbereich.		
V. Specific problems in the working of bituminous coal to an excess in heavy oil.	21	422
1. Der Einfluss der Gasmenge.		
1. Influence of the quantity of gas.	21	422 - 423
2. Der Einfluss der Abschieds-temperatur.		
2. Influence of the separator temperature.	22	423 - 426
3. Kontaktzusätze.		
3. Catalyst additions.	25	427
a. Schwefelung der Bayermasse.		
a. Sulfur addition to the "Bayermasse."	25	427 - 428
b. Schwefelwasserstoffzugabe.		
b. Addition of hydrogen sulfide.	26	428 -
c. Chlorzugabe.		
c. Addition of chlorine.	27	429 - 430

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

VI. Qualität der Lafallprodukte. VI. Quality of the products.	29	431
VII. Schmelzung des Schleuderrück- standes. VII. Low temperature carboniza- tion of the centrifugal residue.	29	431 - 432
<u>II. Teil</u>		
<u>Part II.</u>		
Versuchsverlauf. Course of tests.	30	433 - 456
Versuchsanordnung. Arrangement of tests.	54	457
Tabellen. Tables.	55 ff.	458 ff.

Survey of Tables

<u>Tabelle</u> <u>Table</u>	1. a-f Bilanzen. Balances.	458 - 463
2.	Eigenschaften der Kohle. Properties of the coal.	464
3. a-c	Benzinuntersuchungen. Examinations of gasoline.	465 - 467
4. a-c	Untersuchungen von Benzin- Fraktionen. Examination of gasoline fractions.	468 - 470
5.	Mittelöl-Untersuchungen. Examinations of middle oil.	471
6.	Schweröluntersuchungen. Examinations of heavy oil.	472

HEIL NO.INDEXHEIL NO.

- | | | |
|-----|---|-----------|
| 7. | a-b. Untersuchung von Anreiböl und
Abschlauml.
Examination of fixing oil
and sludge. | 473 - 474 |
| 8. | a-c Heizöl-Untersuchungen von
Schweröl.
Heating oil examinations of
heavy oil. | 475 - 477 |
| 9. | Heizöl-Untersuchungen von
Schweröl und Mittelöl.
Heating oil examinations of
heavy oil and middle oil. | 478 |
| 10. | a-g. Elementar-Analysen und Heizwerte.
Elementary analyses and heating
values. | 479 - 485 |
| 11. | a-i Elementar-Bilanzen.
Elementary balances. | 486 - 494 |
| 12. | Verteilung des als KW vergastem C.
Distribution of the C converted
into gas. | 495 |
| 13. | iso-Butangehalt.
iso-butane content. | 496 |
| 14. | Organisch gebundener Schwefel in
Abgasen.
Organic sulfur in "Abgasen." | 497 |
| 15. | a-c Abwasser Untersuchungen.
Examination of waste water. | 498 - 500 |
| 16. | Siedekurve des Abstreifers.
Boiling curve of the stripper. | 501 |
| 17. | Phenolzerlegung.
Composition of phenols. | 502 |
| 18. | Asphaltzerlegungen.
Composition of asphalt. | 503 |
| 19. | Sieb-Analysen.
Sieve-analyses. | 504 |

REEL NO.INDEXREEL NO.

- | | | |
|---------|--|-----------|
| 20. | Untersuchungen des Ols vom
Schwefelgut.
Study of the low temperature
carbonization oil. | 505 |
| 21. | Untersuchungen der Abstreifer-
Fraktion 320-350°.
Examination of the stripper-
fraction 320-350°. | 506 |
| 22. a&b | Schwelausbeuten.
Low temperature carbonization
yields. | 507 - 508 |

FILE NO.INDEXFRAME NOS.

MISCELLANEOUS PAPERS ON OILS
AND HYDROGENATION.

HOCHDRUCKVERFAHREN LABORATORIES.

1. Der kalorische Wirkungsgrad der Steinkohle-
hydrierung bei der Herstellung von Benzin
und Heizöl.
The calorific efficiency of the
bituminous coal hydrogenation during
the production of benzine and heating
oil. 509 - 510
2. Versuche mit H₂-CO₂-Gemischen unter DHD-
Bedingungen.
Tests with H₂-CO₂ mixtures under DHD
conditions. 511 - 519
3. Properties of some Rumanian oils. 520 - 550
4. Angebot auf eine Anlage zur Entasphal-
tierung und Enterzung von 50.000
Tato Vakuum-Rückstand.
Bid for a deasphalting installation
with a capacity of 50,000 tons
vacuum residue per year. 551 - 559
5. Vergleich der Benzinierung mit natürlicher
Bleicherde (6109) und synthetischem Aluminium-
silicat (6752) bei 600 at.
Comparison of "Benzinierung" with
natural bleaching earth (6109) and
synthetic aluminum silicate (6752) at
600 at. 560 - 563

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

DISCUSSION OF
OF
HIGHLIGHTS OF THE RESEARCH

1. Weitere Kontakt-Versuche auf dem Gebiet der Tonerde-Mo-Ni-Kontakte.
Further tests in the field of alumina - Mo-Ni-catalysts. 565 - 572
2. Leichtbenzinherstellung.
Production of light gasoline. 573 - 582
3. Das Militär erlässt Spezifikationen für Flugbenzin.
The military issues specifications for aviation gasoline. 583 - 586
4. Bohlen-Benzin, Entphenolung, Gründe zur Wahl des Phenoxylan-Verfahrens.
Bleichen benzine, dephenolization. Reasons for choosing the Phenoxylan process. 587 - 589
5. Aussichten für Treibstoff mit höherer O.Z. auf dem Verkehrsgebiet.
Prospects for fuels with higher octane numbers in the field of communications. 590 - 623
6. Neuere Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohle- und Braunkohleerflüssigung mit Mo-haltigen Kontakten im 1 Ltr.-Ofen.
Recent tests aiming at preliminary hydrogenation for bituminous and brown coal liquefaction with catalysts containing Mo in the 1 ltr. furnace. 624 - 646
7. Vergleich der Dehydrierungskontakte 7911 (Leuna) und 7360 Ch.6 (Lu) bei 10 und 25 atm und gestaffelter Temperatur. (Teil 2).
Comparison of the dehydrogenation catalysts 7911 (Leuna) and 7360 Ch.6 (Ludwigshafen) at 10 and 25 atm and with graded temperatures. (Part 2). 647 - 658
8. Zur Frage der Auswertung von Überladekurven: Über die Fehlergrenze bei der Bestimmung von Überladekurven.
Concerning the problem of overloading curves: The limit of error in the determination of overloading curves. 659 - 662

REEL NO.

INDEX

REEL NO.

MISCELLANEOUS PAPERS
OF
HOCHDRUCKWERKZEUGE FABRIK

1. Propylierung von Anthracen zur Herstellung
von Ölen mit trocknenden Eigenschaften
nach Dr. Vierling.

Propylation of anthracene for the
production of oils with drying
properties, according to Dr. Vier-
ling.

663 - 664

2. Oktanzahlen einiger Kohlenwasserstoffe.
Octane numbers of some hydro-
carbons.

665 - 670

FEEL NO.INDEXFRAME NOS.

HYDROGENATION OF SIBIRIAN COAL "K 1197"
HEINTZORUBE FOR GASOLINE AND MIDDLE OIL
AT 600 ATM. IN THE 10-LTR. OTK.

671

IndexPage

672

Zusammenfassung

Summary

1

673 - 677

Versuchsordnung

Experimental equipment

6

678 - 679

Versuchsverlauf

Course of the experiment

7

679 - 707

Versuchsergebnisse

Experimental results

35

mit normalen Eisenkontakten
(Eisensulfat- geschwefelte
Bayermasse).

with normal iron catalysts
(iron sulfate-sulfurized
Bayermasse).

707 - 714

mit ungeschwefelter Bayermasse.

with unsulfurized Bayermasse.

41

714 - 718

mit ungeschwefelter Bayermasse

und aufgetrunktem Na_2S .

with unsulfurized Bayermasse
and absorbed Na_2S .

43

718 - 717

mit Bayermasse-Titaniumsulfat
geschwefelt.

with Bayermasse-Titaniumsulfat
sulfurized.

44

717 - 721

Tabellen s. besonderes Verzeichnis.

Tables, etcetera

722 - 726

TITLE PAGE

MISCELLANEOUS REPORTS ON HYDROGENATION.
HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES.

TITLE PAGE

1. 50 atm - Dehydrierung mit regenerierbarem Kontakt. Bericht über Ergebnisse im 100 cos-Ofen.

50 atm dehydrogenation with a contact that can be regenerated. Report on results in the 100 cos furnace.
17.8.1940.

Frame Nos. 1 - 20

① 50 atm - Dehydrierung mit regenerierbarem Kontakt.

Bericht über Ergebnisse im 100 cm-Ofen.

Zusammenfassung.

- 1.) Es wurden regenerierbare Kontakte für die 50-atm-Benzin-dehydrierung entwickelt. Die besten Kontakte wurden auf Aktiv-Ten-Molybdän-Basis erhalten.
- 2.) Zusatz von Alkali zu Tonerde-Molybdän-Kontakten vermindert deren Aktivität (Rudörfer-Kontakt !).
- 3.) Mindestens bis zu einer Molybdän-Konzentration von 100 kg / cbm steigt die Dehydrieraktivität mit der Molybdän-Konzentration an.
- 4.) Ein Versuch lief mit fünfmaliger Regeneration insgesamt 125 Tage. Der einmal regenerierte Kontakt war aktiver als frischer Kontakt. Nach der fünften Regeneration wurden dieselben guten Ergebnisse wie nach der ersten Regeneration erhalten. Der ausgebaute Kontakt war fest. Es war kein Zerfall eingetreten.
- 5.) Durch die Dehydrierung der über ca. 100° C siedenden Bestandteile von 6434- oder 7019-Benzinen und späteres Summieren der entsprechenden tiefsiedenden Anteile werden mit 4 - 7 % Verlust (Gas und Koks, nicht aber Redestillations-Rückstände) Benzine hoher Klopfzahl und ausgezeichneter Aromatenverteilung erhalten. Es ist anzunehmen, daß diese Benzine im Überleideversuch besser sind als alle bekannten Aromatisierungsbenzine einschließlich Weltheilbenzin.

17.10.62

- 6.) Die Kontaktaktivität klingt relativ langsam ab. Mit naphthenisch-aromatischen (7019) Benzinen werden Perioden von über 4 Wochen, mit naphthenisch-paraffinischen (6434-) Benzinen Perioden von 8 bis 14 Tagen bei Nachlassen der Aromatenbildung um 20 % erreicht.
- 7.) Höhere Aromatenbildung bedingt auch höhere Vergasung.
- 8.) Bei steigend gestaffelter Temperatur werden ausgezeichnete Aromatenneubildungen bei relativ niederen Vergasungen erhalten..
- 9.) Ein nach ersten Versuchen wahrscheinlicher vergasungsdrückender Einfluß von Chrom-Zusätzen konnte nicht bestätigt werden.

gez. Günther

Gemeinsam mit

Dr. Peters
Dr. Gräßl
Dr. Reitz
Trofimov
Dr. v. Fünfer
Dr. Fürst
Dr. Dehn
Dr. Meier.

I.) Entwicklungsengang.

Für die Behydrierung der an sich schon aromatenreichen 7019-Benzine aus Steinkohle erwies sich in früheren Versuchen¹⁾ der Ni-W-Kontakt 6718 (bzw. auch einige andere ähnliche Sulfidkontakte) als der geeignetste hinsichtlich Aromatenbildung und Vergasung. Es wurde hierbei auch kein Nachlassen der Kontaktaktivität in Zeiträumen bis zu 30 Tagen festgestellt.

Mit naphthenisch-Paraffinischen Benzinen (6434-Benzine aus Steinkohle bzw. Teer) zeigte hingegen der 6718 ein relativ starkes Nachlassen der Aktivität (vgl. Bericht 152561). Dieses ließ sich auch durch Schwefelzugabe (CS_2) nicht soweit herabsetzen, daß der Kontakt als Dauerkontakt (etwa wie 5058 oder 6434 in der normalen Bensinherstellung) wirtschaftlich tragbar wäre. Nach Aussage von Dr. Kaufmann, Leuna ist der 6718 zwar regenerierbar durch Schwefelung (vgl. Bericht 155541); hingegen ist diese immerhin so kompliziert, daß die Entwicklung oxydischer Kontakte, die durch Abbrennen regenerierbar sind, vorteilhaft erschien, sumal Standard und Kellogg mit solchen Kontakten schon gute Erfahrungen gemacht hatten.

In einer früheren Versuchsreihe waren mit aromatisch-naphthenischen Benzinen neben 6718 und ähnlichen Kontakten schon oxydische Kontakte geprüft worden (Bericht 148261). Von diesen oxydischen Kontakten erwiesen damals ein Mischkontakt (25 Teile 3510 + 75 Teile aktive Tonerde + 10 Teile Cr_2O_3 als Chromsäure) am geeignetsten. In der jetzigen Versuchsreihe mit paraffinisch-naphthenischen Benzinen wurde von diesem Kontakt (7331) ausgegangen. Es zeigte sich hierbei, daß das Zn und Mg des 3510 keinen Effekt in der gewünschten Richtung bringen und daß man sie ohne Schaden weglassen kann. Der

¹⁾ vgl. Bericht 14 826 1.

dann resultierende Kontakt 7559 (79 Teile aktive Tonerde
12 Teile MoO_3 + 9 Teile Cr_2O_3 als Chromsäure) erwies sich in
einem ersten Versuch (Blatt 3078) als allen bisherigen Kontakten
weit überlegen. Die Ergebnisse ließen sich allerdings mit weiteren
Kontaktproben nicht reproduzieren. In Wirklichkeit war dieser
Kontakt gar nicht wesentlich besser als andere ähnliche Kontakte,
sondern die guten Ergebnisse beruhten auf einer für die gewünschte
Reaktion besonders günstigen Temperaturverteilung im Ofen (die
Temperatur war gestaffelt von ca. 485 - 530° in Strömungsrich-
tung). Unter den bisher üblichen Bedingungen (Temperatur 485°)
ergab der 7559 und die anderen geprüften Kontakte folgende Ergeb-
nisse:

Tabelle I.

Kontakt- No.	Kontaktzusammensetzung %				Schütt- gewicht	kg NaOH pro obm	Aromaten aus			Ofen- blätter
	akt. Ton	NaO ₂	Cr ₂ O ₃	Sonstiges			P 1271-7019- B1		P 1253- 6434-B1	
							100-180	120-195	90-160	
							54	55	16	
7510	--	54	--	30 ZnO 16 NaO	1,31	717			47-41	2970
7511	68	12	9	7 ZnO 4 NaO	1,04	125	--	--	38, 42	3049, 3067
7559	79	12	9	--	0,80	96	68,68 66,67 67	78,80	48,49, 51, 50,51	3201, 3204 3255 3258 3275 3282
7568	68	12	9	7 ZnO 4 NaO	0,88	106	--	--	50-40	3087
7569	66	5	9	--	0,79	39			38	3123
7552	78,5	12	9	0,5 KOH	0,76	91	--	--	41	3200
7634	78,5	12	9	0,5 BaO	0,78	94	--	--	35	3208
7636	92	--	(6)	als K ₂ Cr ₂ O ₇	1,07	0	--	--	16	3211 Dr. Rothschir
7674	83	13	4	--	0,81	105	68	--	41	3240
7451	83	5	12	--	0,76	38	--	--	36	3246
7688	77	--	--	15 NaVO ₃ 8 NaVO ₂	0,84	0	--	--	32	3255
7785	84	10	6	--	0,80	80	61	75	--	3293
7559 1)	79	12	9	--	0,80	96	80	85	58,67	3078

1) Dieser Versuch war, wie sich später herausstellte, nicht wie üblich bei 25,5 MV., sondern gestuft von 25,5 bis 28,5 MV. gefahren worden. Daher die überraschend guten Ergebnisse.

Bei diesen Versuchen zeigte sich folgendes:

- 1.) Der aus Zenerde und Wolframat hergestellte Kontakt 7688 ist nicht so gut wie Mo-haltige Kontakte mit ähnlicher Schwermetallkonzentration.
- 2.) Bei den aus Fe, Mo und Cr, evtl. unter Zusatz von wenig Zn und Mg, hergestellten Kontakten besteht eine klare Abhängigkeit der Aromatenbildung von der Molybdänkonzentration, die auf dem Kurvenblatt I dargestellt ist (Punkte ©).
- 3.) Die unter Zusatz von Alkali (teils in Form von Chromaten) hergestellten Kontakte, darunter auch der von Dr. Endörfer, Oppau, sind weniger gut in der Aromatenneubildung als die jeweils ohne Alkalizusatz hergestellten Kontakte gleicher Molybdänkonzentration (auf Kurvenblatt I durch x Punkte dargestellt).
- 4.) Bei einer Mo-Konzentration unter 50 g MoO₃ muß ein Maximum der Wirksamkeit liegen, da 3510 weniger wirksam ist als Kontakt mit nur dem siebenten Teil Mo im Liter.
- 5.) Nach Abklingen der Aktivität wurden die Kontakte teils mehrere Male regeneriert (durch Abbrennen). Sie zeigten dann in der Regel, ihre alte Spitzenaktivität wieder. Beim Endörfer-Kontakt war, entsprechend den Ergebnissen bei der Butanhydrogenierung, sogar ein Ansteigen der Aktivität erwartet worden; dies trat aber nicht ein.
- 6.) Das Abklingen ist vielfach so langsam, daß man in ca. 30 Tagen nur 20 % der Aromaten-Neubildung verliert. Die Vergasung betrug bei den einzelnen Versuchen zwischen 1,5 und 5 % auf Einspritzung. Es besteht zwar eine Gesetzmäßigkeit in dem Sinne, daß bei höherer Aromatenneubildung

auch die Vergasung höher ist; aber die Streuung der Werte läßt eine klare Aussage nicht zu.

Nach Aufklärung der Gründe für das gute Ergebnis des letzten Versuches auf der Tabelle I wurden nunmehr noch einige Versuche mit derselben Temperaturverteilung ausgeführt wie bei diesem Versuch. Sonst waren die Versuchsbedingungen aber die gleichen wie bei den übrigen Versuchen der Tabelle I.

Tabelle II.

Versuche bei 485 - 530° C gestaffelt.

Kontakt Nr.	Kontaktszusammensetzung %				Schütt- gewicht	kg MoO ₃ pro cbm	% Aromaten aus			Ofen- platten
	akt. Ton	MoO ₃	Cr ₂ O ₃	Sonstiges			P 1271-7019 B1			
							mit 54	mit 55	mit 16	
7559	79	12	9	---	0,80	96	80	85	ca. 67	3070
7560	94	6	---	---	0,70	12	81	84	64,98	3382, 3404
7491	83	5	12	---	0,75	37	84	85	62,63	3391, 3405
7656	92	--	(6)	als 8 % K ₂ Cr ₂ O ₇	1,17	0			55	3394
7791	85	2,5	12,5	---	0,79	20			55	3395
7792	87	--	13	---	0,76	0			80	3399

Bei diesen Versuchen ergab sich

- 1.) Bei der Dehydrierung des aromatenarmen 6434-Benzins zeigt sich auch hier die Abhängigkeit der Aromatenbildung von dem Molybdängehalt des Kontaktes (Kurvenblatt I, Punkte①).
- 2.) Bei der Dehydrierung der an sich schon aromatenreichen Benzine ist, wenigstens im Bereich von 37 bis 96 kg MoO₃/obm, eine solche Abhängigkeit nicht zu finden. Offenbar stellen schon 37 kg MoO₃/obm bei diesen Temperaturen und Ausgangsprodukt das Gleichgewicht so weit ein, daß eine weitere merkliche Steigerung der Aromatenbildung nicht möglich ist.
- 3.) Der in dieser Reihe geprüfte KOH-haltige Kontakt von Dr. Rudörfer / Oppau (7656) erwies sich als viel weniger aktiv als die anderen Kontakte.
- 4.) Betr. Vergasung ist die Streuung der Werte so groß, daß hier über eine Gesetzmäßigkeit nichts gesagt werden kann. Lediglich bei den Versuchen mit Mo-freien Kontakten ist die Vergasung mit 2-5 % sehr klein. Bei den Molybdänhaltigen Kontakten wurden z.B. bei zwei Versuchen je drei Analysen genommen. Bei etwa gleicher Aromatenbildung wurden Vergasungen gefunden:

Versuch A:	26,7	11,0	15,4 %
Versuch B:	7,4	17,0	13,5 %.

Es ist anzunehmen, daß für die obigen Versuchsergebnisse für alle Kontakte etwa folgendes gilt:

Ausgangsprodukt	% Aromaten im Anfall	Vergasung + Verluste
P 1233/6719/6434-B1 90-160	48 - 50 60 - 62	3 - 4 % 9 - 11 %
P 1271/7019/ B1 100-180	68 81 - 83	3 % 6 - 9 %

Zwischen den Kontakten 7360 und 7431 schien nach den ersten Versuchen ein Unterschied in dem Sinne zu bestehen, daß bei gleicher Aromatenbildung der Chrom-Haltige Kontakt 7431 bedeutend geringere Vergasung ergibt. In weiteren Versuchen konnte dieser Effekt nicht bestätigt werden.

- 3.) Der Versuch mit Kontakt 7559, Blatt 3078, ist mit jeweils zwischenliegender Regeneration in Perioden von 26, 16, 49, 6, 9 und 7 Tagen (insgesamt 125 Tage) gefahren worden. Als Ausgangsprodukt wurden verwendet: 6434-Benzin aus Teer; L-Benzin Scholven; Auto-Benzin Scholven; 7019-Benzine aus Steinkohle (100-180°, 160-190°, 120-195°) und zuletzt wieder 6434-Benzin aus Teer. Die Ergebnisse dieses Versuches sind im Anhang wiedergegeben.

Betriebsbedingungen

für die Kontakt-Prüfungen in der Benzindehydrierung.

Ofenvolumen :	100 ccm
Druck :	56 atm
H ₂ -Partialdruck :	46 atm
Produktpartialdruck:	4 atm
obm Gas : kg Öl	2,0
Temperatur :	25,5 MV. = 485°C (I. Versuchsgruppe)
	25,5-28,5 MV. = 485-530°C gestaffelt (II. Versuchsgruppe)
Durchsatz	0,5
Ausgangsprodukte:	I) 6719-6434-Benzin aus Steinkohlen-teermittelöl P 1233 von Raschig
	II) verschiedene Fraktionen von 7019-Benzinen aus Scholvener Verflüssigungsmittelöl.
Apparatur:	100-ccm-Ofen mit 78 ccm Vorheizvolumen Durchmesser innen 17 mm Länge der Kontaktschicht 440 mm
Verweilzeit am Kontakt:	60 Sekunden
Strömungsgeschwindigkeit:	0,7 cm/sec.

Tabelle III.

Ausgangserprodukte.

	P 1271-7019 Benzin 90-160° v. Es 501	P 1271-7019 Benzin 100-180° v. Es 501	P 1271-7019 Benzin 160-190° v. Es 501	P 1271-7019 Benzin 120-195° v. Es 501	P 1271-7019 (L-Bi. Sobel- ven) über 90°	P 1400 (Antebenzin Schalven) über 90°
Spezifisches Gewicht	0,785	0,823	0,834	0,847	0,768	0,780
Anilinpunkt I	31,5	-9,5	-0,5	-5,5	41	43,5
II	48,5	47,5	52	52	52,5	52,5
Siedebeginn	90°	90°	150°	138°	90°	102°
% - 70°C	—	—	—	—	—	—
% - 90°C	—	—	—	—	—	—
% - 100°C	10	14	—	—	5	—
% - 120°C	45	49	—	—	55	26
% - 150°C	85	77	—	6,5	92	65
% - 160°C	94	84	8,5	30,5	97	75
% - 180°C	—	96	59,0	73,0	—	91
Siedepunkt	172	186	202	197	163	205
% Paraffine	24	11	20	18	37	37
% Naphthene	57	34	28	26	51	54
% Aromaten	16	54	49	54	11	8
% Ungesättigte	3	1	3	2	1	1
O. i. Res.	71	87	82,5	82,5	66	62
Not.	68,5	72,5	72	72	67	68
Not. 0,09 Blei	84	82,2	82,0	—	83,5	82
Not. 0,12 Blei	—	—	—	82	—	—

A n h a n g .Beschreibung des Dehydrierversuches. Ofenblatt 3078.

Vgl. Tabelle IV und Kurvenblatt II.

Der Versuch wurde unter den vorstehend angeführten Bedingungen mit P 1233-6719-6434-Benzin und gestaffelter Temperatur (485-510°) angefahren. Bei ca. 7 % Vergasung wurde ein Anfallprodukt mit ca. 50 % Aromaten erhalten. Nach dem 17. Tage (52 % Aromaten) sank die Aromatenkonzentration rasch auf 40 Aromaten. Nach Steigerung der Temperatur um 10° (495-520) lag die Aromatenkonzentration am 25. Tage wieder bei 52 %. Dann wurde der Kontakt durch Abbrennen im Ofen regeneriert. Nach der Regeneration wurde wieder mit demselben Produkt und Temperatur 485-530° gestaffelt angefahren (28. Tag). Das erste Anfallprodukt enthielt 67 % Aromaten bei ca. 8 % Vergasung. Im Verlaufe von weiteren 12 Tagen sank die Aromatenkonzentration allmählich wiederum auf 40 % (40. Tag). Dann wurde auf L-Benzin Scholven über 90° umgestellt. Es wurden 52 % Aromaten im Anfall erhalten. Nach erstmaliger Regeneration wurde mit 12,5 % Vergasung Anfallprodukt mit 65 % Aromaten erhalten. Die Aromatenkonzentration nahm dann rasch auf 55 % ab (11,6 % Vergasung). Am 52. Tag wurde auf Auto-benzin Scholven über 90° umgestellt. Auch hier wurden 55-57 % Aromaten erhalten (11,6 % V). Bei langsam abnehmender Vergasung (9,2 % V am 65. Tage) nahm die Aromatenkonzentration nicht mehr ab (58 %).

Dannmehr wurde auf 7019-Benzin aus Steinkohle, 100-180°, umgestellt. Das neue Ausgangsprodukt enthielt 54 % Aromaten. Im Anfall betrug die Aromatenkonzentration durchschnittlich 78 %

bei ca. 6 % Vergasung. Zwischendurch wurde ohne sichtbaren Erfolg der Gesamtdruck auf 30 atm zurückgenommen. Abklingen der Kontaktaktivität hinsichtlich Aromatenbildung wurde nicht beobachtet (88.-88. Betriebstag). Nunmehr wurde auf die Fraktion 160-190° desselben Abstreifer-Produktes umgestellt. Während 7 Tagen (89-95) wurden bei nur 2-2,5 % Vergasung Anfallprodukt mit ca. 85 % Aromaten erhalten, nach abermaliger (der dritten) Regeneration (wegen Druckdifferenz) bei 3,5 % Vergasung 91 % Aromaten im Anfall (98.-102. Tag). Nach 2-tägiger Betriebsdauer mit einem über Tonkontakt erhaltenen Aromatisierungsbensin wurde zum 4. Male regeneriert und mit 7019-Bensin aus Steinkohle (120-195°) bei 43500 und schließlich wieder 495-53000 die erwarteten Werte erhalten. Zur Sicherheit wurde noch ein fünftes Mal regeneriert und dann mit dem ersten Ausgangsprodukt (P 1233-6719-6434-Bensin 90-160°) geprüft, ob und wie weit die Aktivität des Kontaktes durch fünfmalige Regeneration gelitten hat. Bei 510° wurden 50 und bei 495-530° gestaffelter Temperatur 62 % Aromaten im Anfall erhalten. Der Kontakt hat also durch die fünfmalige und sicherlich nicht besonders vorsichtig ausgeführte Regeneration nicht merklich gelitten. Nach insgesamt 125 Tagen (116 Tage Betrieb, 9 Tage Regeneration) wurde der Kontakt ausgebaut. Er war fünf mal (darunter einmal nach Druckdifferenz) durch Abbrennen mit Luft bei Temperaturen bis zu 550 regeneriert worden.

Der ausgebaut Kontakt bestand aus festen, grauen, etwas bläulichgelben Körnern. Staub war in nennenswertem Maß nicht entstanden. Versuchsverlauf siehe Kurvenblatt II und Tabelle IV.

Regeneration des Kontaktes.

Stunden		
von	bis	
—	0	normale Fahrperiode mit Benzin und 50 atm Wasserstoff bei Dehydriertemperatur, ohne Einlauf.
0	4	umgestellt auf 20 l Stickstoff/Stunde, drucklos; Temperatur wird langsam bis auf 300° zurückgenommen.
4	28	umgestellt auf 20 l Luft/Stunde drucklos. Temperatur wird langsam vorgenommen. An den Elementen ist das Fortschreiten der Verbrennungsfront zu sehen. Zur Zeit 4,35 wird E ₂ erreicht, zur Zeit 5,15 E ₄ . Die Verbrennung geht schon bei der durchschnittlichen Ofentemperatur von 305°C sehr schonend vor sich. Als Höchsttemperatur wird hierbei in der Verbrennungszone nur 340°C erreicht. Später wird die Temperatur zur vollständigen Regeneration allmählich bis auf 550° gesteigert.
28	36	keine Änderungen (Temperatur bleibt 550°C)
36	40	umgestellt auf 20 Ltr. Stickstoff/Stunde drucklos. Die zur Dehydrierreaktion gewünschte Temperatur wird allmählich eingestellt.
40	—	umgestellt auf 50 atm Wasserstoff, nach kurzer Zeit wieder mit Benzin; normale Fahrperiode.

Beispiel: Ofen 13 am 22.2.1940.

Tabelle IV: Ergebnisse des Versuches Blatt 3078,

Betriebstag	1 sofort nach Anfahren des Versuches; frischer Kon- takt	20	30 unmittel- bar nach der 1. Regene- ration	32	40	41 nach Produkt- wechsel	48 nach 2. Regene- ration	51
Ausgangspro- dukt	P 1233-6434- B1 90-160	P 1233- 6434- B1 90-160	P 1233- 6434-B1 90-160	P 1233- 6434-B1 90-160	P 1233- 6434-B1 90-160	L-B1 Schel- von über 90	L-B1 Schel- von über 90	L-B1 Schel- von über
darin Aromaten	16	16	16	16	16	11	11	11
Temperatur	485 - 510	485-510	485-530	485-530	485-530	485- 530	485-530	485-5
Rehausbau- te (%)	98	92	86	96	90	86	76	86
Vergasung (g/h)	7,8	8,8	ca. 10	7,3	6,0	---	13	ca. 10
Spez. Gew. Anfall	796	794	812	806	800	792	796	780
A.P. I/II	-3/30	0/51	-15/36	-3/51	6/51	13/51	-12/57	-4/51
Siedebeginn	55	45	50	---	60	80	44	40
% - 70°	3	2	2	---	1	---	7	6
% - 100°	31	32	31	---	20	17	46	44
% - 150°	83	87	86	---	84	87	95	92
% - 180°	96	96	96	---	97	98	---	---
Siedende	200	198	190	---	194	185	170	178
% Paraffine	---	---	---	---	---	---	---	---
% Naphthene	---	---	---	---	---	---	---	---
% Aromaten	30	48	67	53	43	36	65	56
% Ungesättigte	---	---	---	---	---	---	---	---
O.S. Res.	92,5	92,5	---	ca. 93,5	---	---	---	---
" " Met.	75,5	77,5	---	ca. 79,0	---	---	---	---
" " " 0,12 Blei	85,5	---	---	---	---	---	---	---

3078, tägliche Analysen.

48 nach 2. Regenera- tion	51	52 nach Produkt- wechsel	67	69 nach Produkt- wechsel	88	91 nach Produkt- wechsel	99 nach 3. Regenera- tion	115 nach 4. Regenera- tion und mehrfach Produkt- wechsel	125 nach 5. Regenera- tion
L-Bi Schel- ven über 90°	L-Bi Schel- ven über 90°	Auto-Bi Schel- ven über 90°	Auto-Bi Schel- ven über 90°	P 1271- 7019- Bi 100- 180°	P 1271- 7019- Bi 100- 180°	P 1271- 7019- Bi 100- 180°	P 1271- 7019- Bi 160- 190°	P 1233- 6434-Bi 90-160° wie zu Beginn	P 1233- 6434-Bi 90-160° wie zu Beginn
	11	8	8	34	34	49	49	16	16
485-530	485-530	485-530	485-530	485-530	485-530	485-530	485-530	485-530	485-530
76	86	90	84	90	90	88	88	86	84
15	ca. 10	12,5	9,0	8,0	6,0	2,6	3,5	—	3,5
796	780	806	808	842	840	874	876	784	811
-12/57	-4/56	-4/55	-5/56	-33/51	-30/50	-30/58	-39/57	17/49	-15/51
44	40	57	70	76	76	106	95	64	65
7	6	2	—	—	—	—	—	1	2
46	44	25	10	27	23	—	—	18	27
95	92	82	68	84	85	17	23	88	87
—	—	96	90	94	91	66	64	—	98
170	178	220	220	210	234	234	224	175	185
65	56	56	58	79	76	84	91	31	63
—	—	93	92	103	104	102	104	—	98,5
—	—	77	78	—	86,5	82,5	89	—	83
—	—	86,5	86	—	ca. 92	—	—	—	—

15 16

Tabelle V: Große Untersuchungen zum Offenblatt 3078.

Betriebstage nach letzter Regeneration	52 - 65 6 - 19	Mischung des Anfalls mit den zugehörigen Teil- len bis 90°
Ausgangsprodukt	Autobenzin Schelven über 90°	
Mischungsverhältnis	—	60 : 40
Spez. Gew. Anfall	0,800	0,752
Anllinpunkt I/II	-5/55	22/56
Siedebeginn	54	35
% - 70°	4	24
% - 100°	24	57
% - 120°	52	73
% - 150°	81	87
% - 180°	94	95
% - 200°	—	—
Siedende	198/98,5	193/98
% Paraffine	20	24
% Naphthene	20	30
% Aromaten	57	34
% Ungesättigte	3	2
O.Z. Res.	92	87,5
Met.	78	80
Met. + 0,09 Blei	86	ca. 90
Met. + 0,12 Blei	—	92
Vergasung	10,3	
Stabilis. Verluste	0,4	
Redest.-Rückstand	4,9	
Gesamt-Verluste	15,6	10,0
Toluol im Anfall	16,8	—
Restbi: % - 100		75
% - 150		93
O.Z. Motor		75
A.P. Frakt. Ges.-Bi		
80 - 100		28
100 - 120		1
120 - 140		— 12
140 - 160		— 18
160 - 180		— 24
180 - 200		— 35

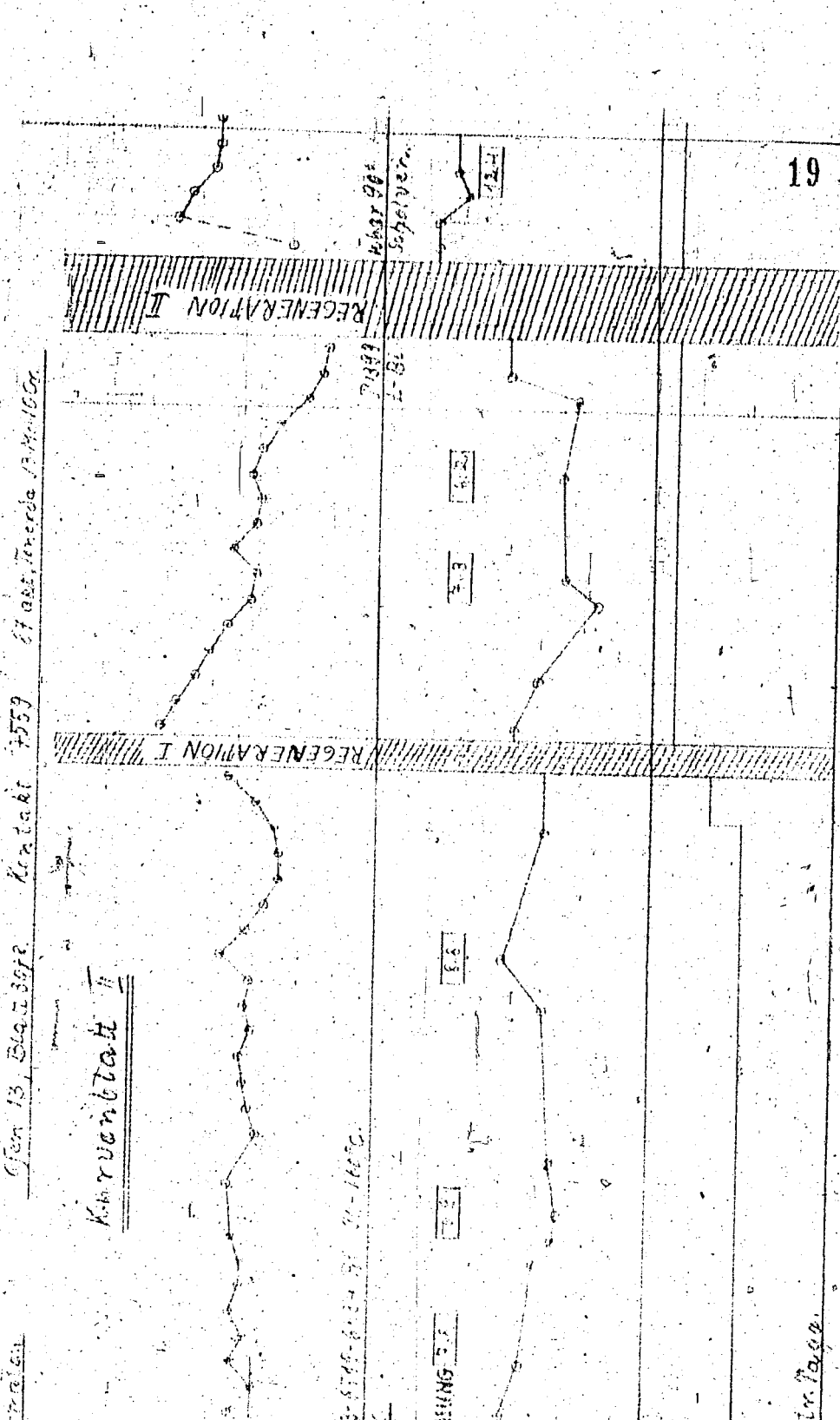
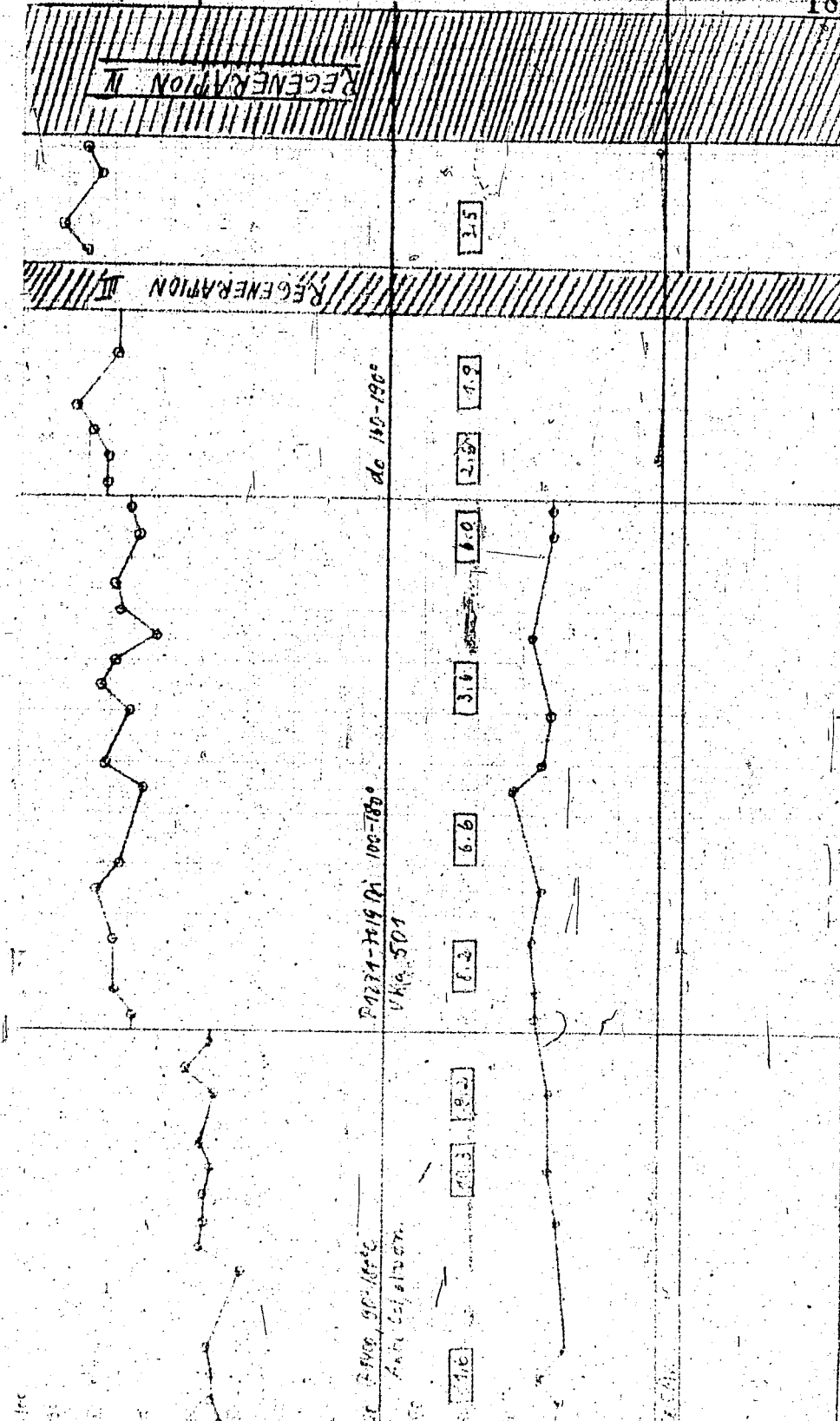
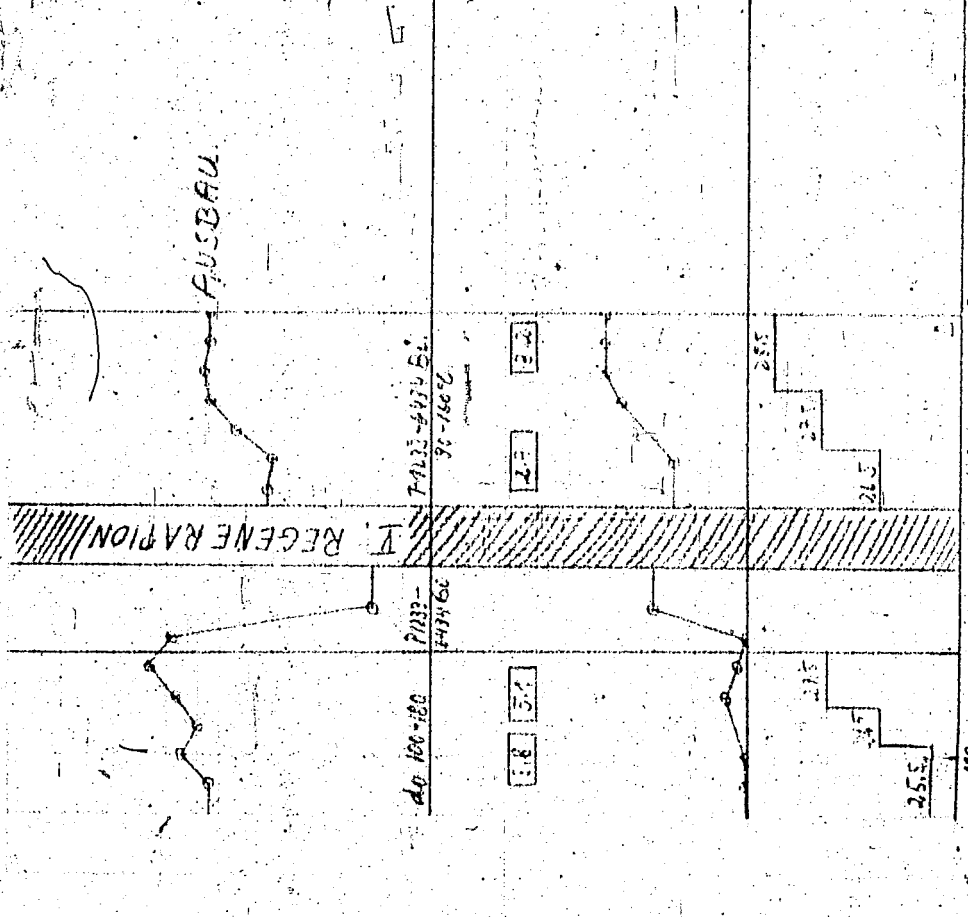
078.

	68 - 88 22 - 42	Mischung des Anfalles mit den zugehörigen Teil- len bis 100%	89 - 95 43 - 49	Mischung des Anfalles mit den zugehörigen Teil- len bis 160%
	P 1271-7019-Benzin 100-180°	--	P 1271-7019-Benzin 160-190°	--
	--	85 : 15	--	43 : 57
52	0,846	0,804	0,872	0,830
56	- 32/52	- 43/50	- 33/56	- 18/49
	72	45	75	67
	--	8	--	--
	24	43	3	11
	33	67	9	34
	81	85	35	64
	93	94	84	94
	--	--	--	--
98	212/98	200/97	198/99	194/99
	7	10	7	10
	10	18	7	24
	80	70	85	64
	3	2	1	2
	104	99,5	100	95
	88,5	84	86	77,5
	--	--	--	--
	ss. 92	89	93	86
	6,0		2,7	
	0,5		0,2	
	0,0		9,6	
0,0	6,5	5,7	12,5	5,0
	--	--	--	--
5	57	--	0,5	--
3	88	--	8,5	--
5	--	--	--	--
8		- 20		-5 (bis 100)
1		- 44		-20
2		- 45		-26
8		- 42		-25
4		- 38		-22
5				-32

Auf Tabelle V sind große Untersuchungen von Anfallprodukten sowie der Mischungen aus Anfallprodukt und zugehörigen tiefsiedenden Anteilen zusammengestellt. Diese Mischung stellt jeweils das verkaufsfertige Benzin dar. Bemerkenswert sind bei allen Benzinen die hervorragenden Oktanzahlen, bedingt durch eine außerordentlich gute Aromatenverteilung und Restbensinsiedekurve. Mindestens bei den Mischungen 1 und 2 ist ein weitaus besseres Überladerverhalten zu erwarten als bei allen direkt erhaltenen Aromatisierungsbenzinen einschließlich Welheim-Benzin. Besonders auffällig ist die Verbesserung in der Aromatenverteilung, wenn man 7019-Benzin - 180° C und die daraus erhaltliche Mischung II betrachtet:

Fraktion	80-100	100-120	120-140	140-160	160-180	über 180
7019-Benzin -180° C	-19	-11	-14	-12	+ 3	- 6
Mischung II	-20	-44	-45	-42	- 38	-42

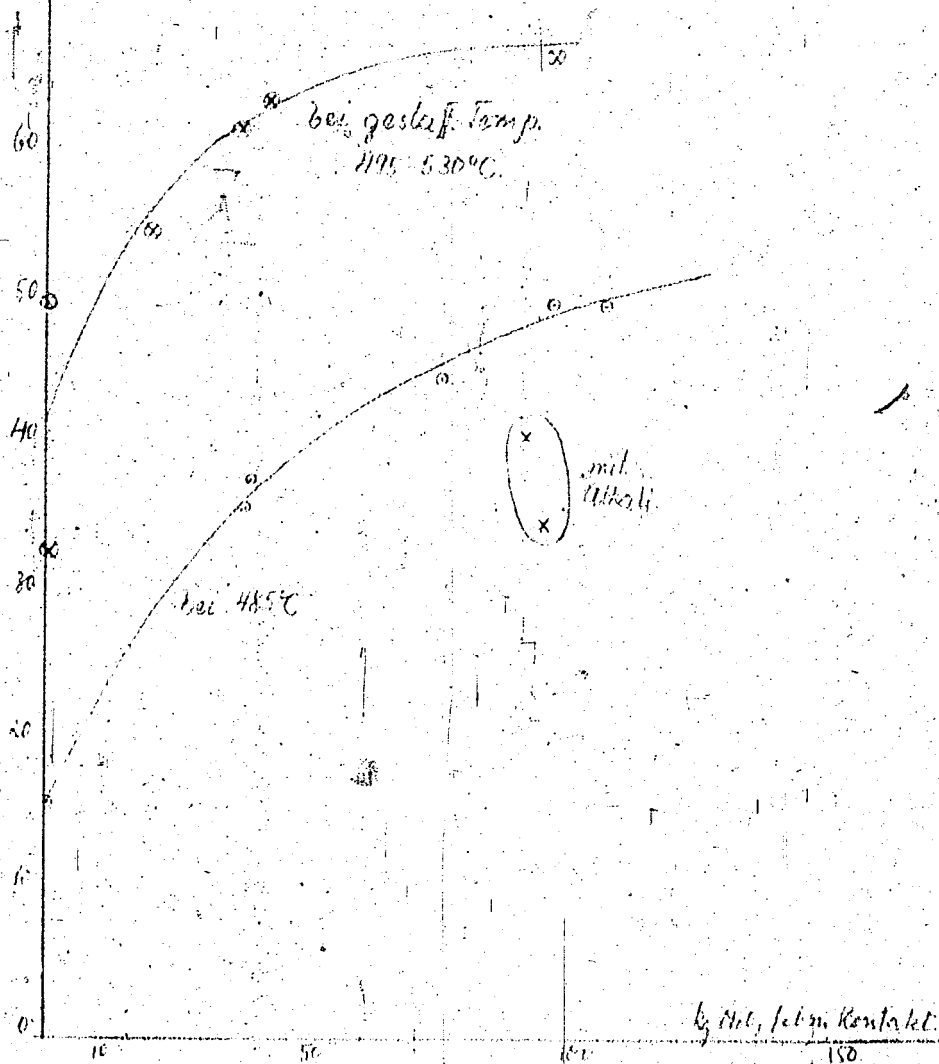
Während das Mischbenzin bis 100° immer noch eine relativ große Menge Restbenzin enthält, liegen in den oberen Fraktionen fast reine Aromaten vor. Noch ausgesprochener ist dies bei Mischung I der Fall; ein Vergleich mit dem Ausgangsprodukt besagt hier aber wenig, da dies nur ca. 8 % Aromaten und diese ziemlich gleichmäßig verteilt enthält.



Abhängigkeit der Aromatenbildung von der H₂-Konz.
im Kontakt.

Kurvenblatt I.

% Aromat. aus
PNB-679-6434 Di.



TITLE PAGE

2. Prüfung von Denyrierkontakten in den 100 Den-Ofen
409 1-5.

Testing of contacts for denyriogenated in the
100 den. furnaces 409, nos. 1-5. 11.8.1947.

Frage No. 21 - 29

M

(2) Prüfung von Dehydrierkontakten in den 100 ocm-Öfen 408 1-8.
=====

Zusammenfassung.

In 8 100 ocm-Öfen, von denen je 4 in einem Bleibad angeordnet waren, wurde eine Reihe von Kontakten unter den üblichen Dehydrierbedingungen (15 atm H_2 -Druck, 500°C, 0,5 kg/l x Std. Durchsatz) hinsichtlich ihrer Eignung für die Dehydrierung von wasserstoffreichen Schwebensinen mit dem Kontakt 7360 (aktive Tonerde + 6 % MoO_3) verglichen.

Durch Zusatz von 1 % Cr_2O_3 (7612) oder 0,34 % ZnO (7615 bzw. 7614) bezw. 3,4% 7360 wurden Kontakte erhalten, die hinsichtlich Aromatenbildung und Spaltung etwas aktiver als 7360 sind.

Bezogen auf gleiche Produktqualität gibt der Kontakt 7612 etwas geringere Vergasung als 7360.

Die Ergebnisse werden z. T. in größeren Öfen nachgeprüft.

Versuchsverlauf.

Für die Versuche wurden 8 100 ccm-Öfen benutzt, von denen je 4 in einem gemeinsamen Bleibad untergebracht waren (vgl. Skizze Anlage 1). Die Temperatur der beiden Bleibäder wurde von einem Temperaturregler auf 1/10 bis 2/10 MV. genau konstant gehalten. Die Versuche liefen jeweils acht Stunden. Die Vergasung wurde durch eine Dichtebestimmung einer 10 Ltr.-Gasprobe im Gaslabor nach der Bunsenschen Ausströmungsmethode bestimmt. Nach jedem 8 Stunden-Versuch wurden die Öfen regeneriert bzw. ausgebaut. Die Bestimmung der gebildeten Koksmenge erfolgte in der üblichen Weise durch analytische Bestimmung der CO₂-Menge im Regenerationsgas bzw. beim Ausbau der Öfen direkt durch eine C und H-Bestimmung des Kontaktes.

Zum Vergleich wurde bei jeder Versuchsreihe in jedem Bleibad ein Ofen mit Kontakt 7360 gefüllt.

Als Ausgangsmaterial wurde ein sehr wasserstoffreiches Schwerbenzin (P 1386, Mid-Continent) genommen. Die Eigenschaften dieses Benzins sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Ausgangsmaterial P 1386 vom 27.4.39.

Spez. Gewicht	0,776
Anilinpunkt	59,2
Siedebeginn	139°
- 150°	5
- 180°	66
- 200°	93,5
Endpunkt	210/98,9
Zusammensetzung	
Paraffine	85
Naphthene	5,0
Aromaten	9,0
Ungesättigte	1,0

Die Versuchsbedingungen waren folgende

Druck	15 atm
Temperatur	50000 1)
Durchsatz	0,5 kg/l x Std.
Gas : Öl	0,6 bzw. 1,0 cbm/kg x Std.
Versuchsdauer	8 Std.

1) Eine Versuchsserie wurde bei 492° gefahren.

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Anlagen 2, 3, 4 und den Kurvenblättern 1 und 2 enthalten. Für die Beurteilung der Güte eines Kontaktes wurden der Aromatengehalt sowie die Anteile -100° und $>200^{\circ}$ des erhaltenen Produktes, ferner die Vergasung und die Koksmenge herangezogen. Die den Kontakten erteilten Noten geben das prozentuale Verhältnis der obigen Größen im Vergleich zu den entsprechenden des als Vergleichskontakt im gleichen Bleibad eingebauten 7360 an, wobei Note >100 bzw. bedeutet: mehr Aromaten, mehr $\%$ -100° , weniger Vergasung, weniger Koks, weniger $\%$ $>200^{\circ}$.

In Kurvenblatt 1 sind die in den einzelnen Versuchsperioden mit dem Kontakt 7360 erhaltenen Werte ($\%$ Aromaten, $\%$ -100 , $\%$ Gas, $\%$ Koks, $\%$ $>200^{\circ}$) in Abhängigkeit von der jeweiligen mittleren Ofentemperatur aufgetragen. Bezogen auf gleiche mittlere Temperatur schwankt der Aromatengehalt des Endproduktes um $\pm 6\%$. Diese Streuungen sind zum Teil auf Unterschiede in der Aktivität des benutzten 7360-Kontaktes, z.T. aber auch auf Unterschiede in der Temperaturverteilung der Öfen in den verschiedenen Versuchsperioden zurückzuführen. Etwas stärker schwanken die erhaltenen Anteile -100° , $>200^{\circ}$ und die Gasverluste. Am stärksten sind die Streuungen bei den erhaltenen Koksmengen. Dementsprechend sind die den geprüften Kontakten erteilten Noten nur bezüglich des Aromatengehaltes relativ genau; bezüglich der Anteile -100° , $>200^{\circ}$ sowie bezüglich des gebildeten Gases sind sie schon wesentlich unsicherer, während sie hinsichtlich des gebildeten Kokes nur einen ersten Anhaltspunkt bieten.

In Anlage 2 sind die Kontakte zusammengestellt, die sich vom 7360 nur durch einen oder mehrere Zusätze unterscheiden.

Kleine Zusätze von Cr_2O_3 (1 % Cr_2O_3 : 7612) und ZnO (0,34 % : 7615; 3,4 % : 7614) verbessern den Kontakt 7360 hinsichtlich seiner Dehydrieraktivität (Aromatenbildung) und seiner Spaltleistung (Anteile - 1000°) um etwa 10 %, während die Neigung zu Polymerisationen (Anteile > 2000°) eher etwas abzunehmen scheint. Die Gasbildung ist bei den zinkhaltigen Kontakten 7614 und 7615 entsprechend der stärkeren Aromatenbildung größer als beim 7360, während das beim 7612 nicht der Fall ist. D.h. bezogen auf gleiche Produktqualität geben die Kontakte 7614 und 7615 etwa die gleiche Ausbeute wie 7360, der Kontakt 7612 aber eine höhere. (Vergl. Kurvenblatt 2). Größere Zusätze von Chromsäure zum 7360 (z.B. 10%) bringen keine Verbesserung des 7360. Ein kleiner Zusatz von MgO und NiO (ca. 2 %) ändert den Kontakt 7360 ebenfalls wenig. Größere Mengen MgO (5 %) schädigen ihn. Eine starke Schädigung des Kontaktes 7360 wird durch einen Zusatz von 0,5 % KOH bewirkt (Abnahme des Aromatengehaltes um 30 %).

Anlage 3 enthält alle geprüften Kontakte, deren Träger zwar der gleiche wie beim 7360 ist ¹⁾, auf die aber eine andere Menge Mo als beim 7360 oder andere Metalle als Mo aufgebracht sind. Bringt man auf aktive Tonerde statt 6 % Mo nur 2 % auf, so nimmt der Aromatengehalt im Anfallprodukt um über 30 % ab. Eine Vermehrung der Mo -Menge über 6 % hinaus bewirkt nur eine geringe Verbesserung der Dehydrieraktivität des Kontaktes. Bei sehr hohem Mo -Gehalt (20 % Mo) scheint der Kontakt erst auszuspringen, nachdem er einmal regeneriert worden ist. Ersatz des MoO_3 durch Cr_2O_3 bewirkt ein Absinken des Aromatengehaltes des Anfallproduktes um ca. 30 %. Noch schlechter sind die Zusätze V_2O_5 und WO_3 , völlig inaktiv die Zusätze $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Alkali), UO_2 und MnO .

1) aktive Tonerde von Dr. Stöwener, feinporig.

In Anlage 4 sind alle geprüften Kontakte zusammengestellt, deren Trägerbasis von der des 7360 verschieden ist. Sämtliche Kontakte sind wesentlich inaktiver als 7360. Der Dehydrierkontakt der Kellogg, D 220, der auf die gleiche Weise wie 7360 nur mit einer anderen Tonerde hergestellt ist, liefert nur 60 % so viel Aromaten und nur 50 % so viel Anteile - 100° wie 7360.

Nur wenig aktiv sind die typischen Krackkontakte Aluminiumsilikat und Magnesiumsilikat. Merkwürdig ist, daß die Aktivität des Magnesiumsilikatkontaktes durch einen Zusatz von 6 % MoO₃ noch erheblich geringer wird (statt 46 % nur noch 29 % Aromaten).

In Kurvenblatt 2 ist von den meisten geprüften Kontakten der Aromatengehalt des Anfallproduktes in Abhängigkeit von der Ausbeute aufgetragen. Verbindet man die mit dem Kontakt 7360 erhaltenen Punkte mit dem Anfangspunkt: 100 % Ausbeute, 9 % Aromaten, so sieht man, daß die von den inaktiveren Kontakten erhaltenen Werte unterhalb dieser Kurve liegen. Daraus folgt: Je inaktiver ein Kontakt, um so geringer ist auch im allgemeinen die mit ihm erhaltene Ausbeute bezogen auf gleiche Produktqualität.

gez. Nonnenmacher
gez. Oettinger
gez. Donath

Gemeinsam mit
Dr. v. Fünser
Dr. Meier.

Anlage 2.

Dehydrierkontakte von der Zusammensetzung

100 ocm - Ofen, 1 - 8, 15 atm, 26,5 MV,

K o n t a k t				
Nr.	Zusammensetzung	Herstellung	Regen.	
7360 grob	7360 auf Tonerde grobporig	—	2-mal	
7603	7360 + 2 % NiO	Ni Nickelacetat	1-mal neu	
7612	7360 + 1 % Cr ₂ O ₃	Cr als Chromsäure	1-mal neu	
7589	7360 + 10 % Cr ₂ O ₃	Cr als Chromsäure	1-mal neu	
7661	7360 + 3 % Cr ₂ O ₃	Cr als Chromnitrat	1-mal neu	
7615	7360 + 0,34 % ZnO	ZnO als Zn-Nitrat	1-mal neu	
7614	7360 + 3,4 % ZnO	ZnO als Zn-Nitrat	1-mal neu	
7635	7360 + 0,17 % MgO	MgO als Mg-Nitrat	1-mal neu	
7634	7360 + 1,7 % MgO	MgO als Mg-Nitrat	1-mal neu	
7617	7360 + 5 % MgO	MgO als Mg-Nitrat	1-mal neu	
7662	7360 + 1 % ZnO + 1 % Cr ₂ O ₃	erst ZnO als Zn-Nitrat dann Cr als Chromnitrat	1-mal neu	
7649	7360 + 0,3 % ZnO + 0,17 % MgO	ZnO und MgO als Nitrate	1-mal neu	
7650	7360 + 5 % ZnO + 5 % MgO	ZnO und MgO als Nitrate	1-mal neu	
7648	7360 + 0,5 % KOH	—	1-mal neu	

Anlage 2.

Zusammensetzung 7360 + Zusatz im Vergleich zu 7360

5,5 MV., Durchsatz 0,5 kg/l x Std., E.P. P 1386. (Midkontinent-Schwerbenzin)

Regen.	Ges. obm/kg	N o t e (7360 = 100)					Ofen	Datum	Lfd. Nr.
		% Arom.	% -100°	Ver-gasung	Koks	>200°			
mal	0,6	78	47	—	100	100	6	9.1. b	1
mal	0,6	118	—	—	—	139	6	25./26.2. 3-11h	2
mal	1,0	97	93	100	86	77	3	1.3./2.3. C ₂ A ₁	
mal	1,0	98	114	74	94	83	3	3.3. b	
mal	0,6	114	115	114	100	130	1	26./27.2. o ₂ a ₁	3
mal	1,0	112	119	—	—	94	1	28./29.2. o ₂ a ₁	
mal	1,0	107	74	83	57	94	5	27.3. b ₂ o ₁	
mal	1,0	114	100	107	192	100	5	29.3. b	
mal	1,0	99	100	88	109	123	4	9.3. 3-11h	4
mal	1,0	87	95	133	150	123	4	10./11.3. o	
mal	1,0	92	75	116	142	85	5	3.4. 10-18h	5
mal	1,0	101	143	111	—	127	5	5.4. 17-1h	
mal	0,6	114	118	81	91	110	5	26./27.2. o ₂ a ₁	6
mal	1,0	98	103	99	117	121	3	27.3. b ₂ o ₁	
mal	1,0	118	141	93	212	104	3	29.3. b	
mal	0,6	106	95	74	43	134	3	26./27.2. o ₂ a ₁	7
mal	1,0	107	137	77	123	131	4	27.3. b ₂ a ₁	
mal	1,0	114	133	104	—	127	4	29.3. b	
mal	1,0	103	110	92	86	116	6	9.3. 3-11h	8
mal	1,0	108	115	105	133	76	6	10./11.3. o	
mal	1,0	91	88	127	79	116	5	9.3. 3-11h	9
mal	1,0	95	92	113	96	81	5	10./11.3. o	
mal	0,6	82	62	122	126	127	7	26./27.2. o ₂ a ₁	10
mal	1,0	86	67	129	282	109	7	1./2.3. o ₂ a ₁	
mal	1,0	75	52	180	100	125	7	3.3. b	
mal	1,0	95	81	112	98	69	8	3.4. 10-12h	11
mal	1,0	103	120	166	—	117	8	5.4. 17h-1h	
mal	1,0	90	62	—	—	87	7	27.3. b ₂ o ₁	12
mal	1,0	101	82	106	106	87	7	29.3. b	
mal	1,0	86	37	100	137	90	8	27.3. b ₂ o ₁	13
mal	1,0	78	27	190	83	113	8	29.3. b	
mal	1,0	71	34	140	178	179	1	27.3. b ₂ o ₁	14
mal	1,0	74	30	185	121	175	1	29.3. b	

Anlage 3.

Dehydrierungskontakte von der Zusammensetzung

100 gsm - Ofen, 1-8, 15 atm, 26,5 MV.,

K o n t a k t				
Nr.	Zusammensetzung	Herstellung	auf 650° erhitzt	Regen.
7601	Tonerde + 2 % Mo	wie 7360	ja	neu 1-mal
7424	Tonerde + 10 % Mo	wie 7360	ja	neu
6469	Tonerde + 20 % Mo	wie 7360	ja	neu 1-mal
6915	Tonerde + 10 % Cr	Cr als Chromsäure	ja	neu 3-mal
7616	Tonerde + 10% Cr	Cr als Chrom- nitrat	ja	neu 1-mal
7489	Tonerde + Chron (von der Standard)	--	nein	neu 3-mal
7399	Tonerde + Chron 2 : 1 Mol	Cr als Chromsäure	ja	2-mal
7628	Tonerde + 4 % $K_2Cr_2O_7$		nein	neu 1-mal
7515	Tonerde + 10% WO_3	W als Ammonium- wolframat	ja	neu 3-mal
7543	Tonerde + 6% V_2O_5	V als Ammonium- vanadat	ja	neu
7544	Tonerde + 6 % Mn	U als Manganoacetat	ja	neu
7602	Tonerde + 6% UO_2	U als Uranylacetat	ja	1-mal
7613	Tonerde + 1% Mo + 1 % Cr	Mo als Ammonium- molybdat, Cr als Nitrat	ja	neu 1-mal
7660	Tonerde + 10% Mo + 1 % Cr	"	ja	neu 1-mal
7559	Tonerde + 13 % Mo + 10 % Cr 10 % Cr	"	ja	1-mal neu 1-mal
7633	Tonerde + 13% Mo + 2% Ni +	Ni als Acetat	ja	neu 1-mal

Anlage 3.

Stammensetzung: aktive Tonerde + Zusatz im Vergleich zu 7360.

28

V., Durchsatz 0,5 kg/l x Std. B.P. P 1366 (Mickkontinent-Schwerbenzin)

Reagen.	Ges cbm/kg	H o t o (7360 = 100)					Ofen	Datum	Lfd. Nr.
		% Atom.	% -1000	Ver- gasung	Koks	>2000			
neu	0,6	70	92	—	—	120	1	24.2. b	1
1-mal	0,6	57	63	176	258	100	1	25./26.2. 3h-11h	1
neu	0,6	109	78	—	—	100	5	21.2. 12h-20h	2
neu	0,6	96	86	—	—	96	2	24.2. b	3
1-mal	0,6	116	83	105	116	110	2	25./26.2. 3-11h	3
neu	0,6	76	113	—	630	130	3	25.12. o a1	4
3-mal	0,6	74	19	137	—	144	3	9.1. b	4
	0,6	64	82	100	135	114	6	26./27. o2a1	5
	1,0	72	65	—	—	120	6	28./29. o2a1	5
	0,6	90	130	—	100	144	7	25.12. o a1	6
	0,6	44	28	—	175	140	7	9.1. b	6
1-mal	0,6	48	49	—	525	119	4	9.1. b	7
neu	0,6	44	33	205	216	171	8	1./2.3. o2a1	8
1-mal	0,6	33	27	194	115	210	8	3.3. b	8
neu	0,6	55	61	—	78	120	8	25.12. o	9
3-mal	0,6	42	28	—	25	105	8	9.1. b	9
neu	0,6	67	90	—	—	125	3	21.2. 12h-20h	10
neu	0,6	29	28	—	—	200	7	21.2. 12h-20h	11
1-mal	0,6	40	42	—	—	200	5	25./26.2.	12
neu	0,6	71	90	130	78	158	2	26./27.2. o2a1	13
1-mal	1,0	65	76	—	—	77	2	28./29. o2a1	13
neu	1,0	105	92	100	65	92	6	3.4. 10-16h	14
1-mal	1,0	107	135	121	—	85	6	5.4. 17h-1h	14
1-mal	0,6	105	—	—	—	72	8	25./26. 3-11h	15
	1,0	90	98	100	61	92	1	1./2.3. o2a1	15
	1,0	98	126	102	83	167	1	3.3. b	15
	1,0	82	76	107	88	104	1	8./9.3. 3-11h	16
	1,0	112	112	112	84	126	1	10./11.3. o	16

Anlage 4.

Dehydrierkontakte mit verschiedenen

100 cm - Ofen 408, 1-8, 15 atm, 26,5 kV., D

K o n t a k t						Ga obm
Nr.	Zusammensetzung	Herstellung	auf 650° erhitzt	Regen.		
7638 D 220	Tonerde + 6% Mo Kellogg	yy	--	neu 1-mal	1, 1,	
7625	50 Tonerde } + 6% Mo + 50 MgO	Träger gemischt	ja	neu 1-mal	1, 1,	
6752	Aluminiumsilikat		auf 300° erhitzt	neu	0,	
6916	Mg-Silikat		ja	neu	0,	
7507	6916 + 6 % Mo		ja	neu	0,	
7604	MgO + 6 % Mo		ja	1-mal neu 1-mal	0, 1, 1,	
7636	MgO + 10 WO ₃		nein	neu 1-mal	1, 1,	

verschiedenen Trägern im Vergleich zu 7360.

26,5 HV., Durchsatz 0,5 kg/l x Std., 3.P. P 1700 (Mickontinent-Schwerbenzin)

Begriff.	Gas oben/kg	N o t e 7360 = 100					Ofen	Datum	Lfd. Nr.
		% Arom.	% -100°	Ver- gasung	Koks	> 200°			
neu	1,0	60	40	155	110	145	2	9.3. 3-11 ^h	1
neu	1,0	60	55	230	68	178		10.3. e	
neu	1,0	52	29	156	249	145	5	1./2.3. e, e ₁	2
neu	1,0	49	25	168	115	145		3.3. b	
neu	0,6	32	53	—	—	168	6	28.2. 12 ^h -20 ^h	3
neu	0,6	46	77	—	—	155	2	21.2. 12 ^h -20 ^h	4
neu	0,6	29	25	—	—	178	1	21.2. 12 ^h -20 ^h	5
1-neu	0,6	46	29	232	406	145	4	25./26.2. 3-11 ^h	6
neu	1,0	38	11	225	119	145		1./2.3. e, e ₁	
1-neu	1,0	38	19	190	86	145		3.3. b	
neu	1,0	27	10	300	96	—	8	9.3. 3-11 ^h	7
1-neu	1,0	25	11	370	150	200		10.3. e	

TITLE PAGE

3. Bericht über die Ölbesprechung in Leuna am 22. Dez. 1937.
Report of the oil conference held at Leuna on
22.12.37.

Frans Nos. 30 - 80

30

5/5

Kartei
erledigt

Vertraulich.

③

B e r i c h t

über die Ölbesprechung in Leuna am 22. Dezember 1937.

Seite:

1) Absatz- und Marktlage für Benzin	3 - 5
2) Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Hydrierung	6 - 16
3) Die Entwicklung der Sonderstähle für die Hochdruckapparaturen	17 - 30
4) Bau von Hydrierungsanlagen und ihre Vereinfachungen	31 - 45
5) Bedeutung und Stand der Salzkohleverarbeitung in Leuna	46 - 48
6) Die Ölindustrie in Amerika	49

- 2 -

Anwesend waren nachstehende Herren:

von Berlin:	Benn, Fahr, Fischer, Oster, Kretschmann, Rötger
" Bitterfeld:	Bürgin, Lang
" Frankfurt:	Dencker, ter Meer, Strauß
" Halle:	Scharf, Steffenhagen
" Höchst:	Jähne, Staib
" Köln:	Bachmann
" Leuna:	Bütefisch, v. Felbert, Henning, Langheinrich, Sauer, Schneider, v. Staden, Strombeck, Wälder, Willfroth, Wyszomirski
" Leverkusen:	---
" Ludwigshafen:	Ambros, Böckler, Duden, Pier, Simon, Ströbele, Wurster
" Oppau:	Balz, Fahrenhorst, Goldberg, Grimm, Krauch, Lappe, Ad. Müller, Müller-Cunradi, Schliephake
" Piesteritz:	Ritter
" Wolfen:	Petersen.

Absatz- und Marktlage für Benzin.Fischer.

Der Benzin-Absatz in den Monaten Januar bis November 1937 betrug im Vergleich zum Vorjahr in Tonnen:

	Jan./Nov. 1937	Jan./Nov. 1936	Steigerung
über Gasolin	127 500	119 500	8 000
" DAPG "	82 900	59 400	23 500
" Rhenania	80 800	60 600	20 200
als Flugbenzin	48 800	60 000	- 11 200
insgesamt:	340 000	299 500	40 500

Die Aufgabe der Gasolin ist es, innerhalb ihrer Kartellquote den Verkauf so zu steuern, dass sie die erlösstarken Geschäfte fördert. Die Bemühungen, welche eine Steigerung des Anteils der Zapfstellenumsätze am Gesamtgeschäft bestreben, sind erfolgreich gewesen, wie die folgenden Zahlenvergleiche zwischen Gasolin und den andern vier grossen Benzingesellschaften zeigen:

Zapfstellen-Durchschnitts-Umsätze
in Liter pro Pumpe und Monat.

	<u>1932</u>	<u>1937</u>
Gasolin	1 398	3 429
DAPG	1 102	1 825
Rhenania	1 251	2 359
BV	2 551	3 676
Olex	1 166	1 847

- 4 -

Zapfstellen-Gesamtumsatz 1937
in % des Zapfstellen-Gesamtumsatzes 1932.

	%
Gasolin	255
DAPG	165
Rhenania	189
BV	212
Olex	158

Prozentualer Anteil des Zapfstellen-
geschäfts am Gesamtgeschäft.

	1932	1937
	%	%
Gasolin	38	60
DAPG	74	64
Rhenania	60	57
BV	52	59
Olex	53	47

Diese günstige Entwicklung wurde erreicht, obwohl die behördlichen Bestimmungen (Zapfstellenerrichtungsverbot, Einschränkung der Werbung u.a.m.) hemmend wirkten. Der hohe Anteil der Zapfstellenumsätze am Gesamtgeschäft ist besonders bemerkenswert, wenn die Anzahl der auf ein Quotenprozent entfallenden Zapfstellen bei den grossen Benzingesellschaften miteinander verglichen werden.

Zapfstellenanzahl pro Quotenprozent.

Gasolin	445
DAPG	850
Rhenania	600
BV	385
Olex	640

Erhöhung des Zapfstellenumsatzes und Steuerung des Propergeschäftes haben eine günstige Gestaltung des Netto-Erlöses bewirkt. Wenn dieser aus den bekannten Gründen auch noch unter den Erlösen liegt,

- 5 -

welche die I.G. von DAPG und Rhenania ausgeschüttet erhält, so ist doch die ständige Erlösverbesserung beachtlich.

Durchschnittsnettoerlös der I.G. aus Gasolin-Vörkäufen.

1935	23,5 Pfg/kg
1936	25,8 Pfg/kg
1937	27,1 Pfg/kg

Das Treibgasgeschäft hat sich im Jahr 1937 ausserordentlich günstig entwickelt. Die Gasolin verkaufte neben der Erzeugung der I.G. auch noch einen grossen Teil der BRABAG-Erzeugung. Der Treibgasabsatz der Gasolin betrug 1937 etwa 13 000 Tonnen von der I.G. direkt verkauft wurden 14 760 " aus dieser Gesamtmenge von 27 760 Tonnen stammen aus der Leuna-Erzeugung 25 170 "

Es soll versucht werden, im Jahr 1938 entsprechend der steigenden Erzeugung eine Verdoppelung des Umsatzes zu erreichen.

- 6 -

2) Neuere Entwicklung auf dem Gebiete der Hydrierung.

Dr. Pier

Verdünnter Katalysator.

Für die Entwicklung der Hydrierung in der letzten Zeit waren einerseits autarkische und wehrpolitische Bestrebungen günstig, andererseits ist sie aber durch neue Erkenntnisse und neue Versuchsergebnisse auf dem Hydriergelbiete bedingt. So brachte vor allem der sogenannte "verdünnte Kontakt" bei der Gasphase-Hydrierung wesentliche Fortschritte. Außer der Tatsache, daß man mit seiner Hilfe Benzine erhält, die um 5-10 Einheiten bessere Oktanzahl und überdies höhere spezifische Gewichte haben als die bisherigen 5058-Benzine, wird durch seine Einführung eine weitgehende Streckung der Wolframbasis erreicht, was in der jetzigen devisenknapen Zeit ebenfalls von großer Bedeutung ist. Infolge der Verdünnung des neuen Katalysators mit vorbehandelter Bleicherde und infolge seines geringeren Schüttgewichtes beträgt bei ihm die im Liter Katalysatorraum befindliche Gewichtsmenge Wolfram nur ca. 3% derjenigen beim konzentrierten Katalysator 5058. Erwähnt sei, daß in ganz entsprechender Weise ein Molybdän-Katalysator hergestellt werden kann.

Um die Aktivität der verdünnten Katalysatoren aufrecht zu erhalten, ist es nötig, eine bestimmte Schwefelkonzentration im Reaktionsraum aufrecht zu erhalten. Auch dann ist die Anwendung des verdünnten Katalysators nicht ohne weiteres für alle Produkte möglich, da er gegen Phenole und Stickstoffverbindungen empfindlich ist. Bei Erdölmittelölen ist er direkt anwendbar, bei Braun- und Steinkohleprodukten müssen zuvor die Phenole entfernt

- 7 -

werden. Man erreicht dies z.B. durch eine Vorbehandlung oder eine Vorhydrierung des Mittelöles mittels des konzentrierten Katalysators (5058). Die Anwendung von zwei Katalysatoren hat für den Betrieb gewisse Nachteile. Man ist deshalb - wenigstens bei den Braunkohlenteermittelölen - auf Grund von Versuchen in Ludwigshafen dazu übergegangen, auch in der Vorhydrierungsstufe den verdünnten Katalysator anzuwenden. Eine direkte Hintereinanderschaltung des Vorhydrierkatalysators und des Benzinierungskatalysators ist nicht ohne weiteres möglich, da auch der in den Gasen der Vorhydrierungsstufe enthaltene gebundene Sauerstoff und Stickstoff den verdünnten Katalysator in der Benzinierungsstufe schädigt. Man muß daher eine Schaltung von Vorhydrierungs- und Benzinierungsöfen wählen, bei der die in der Vorhydrierung entstehenden schädlichen gasförmigen Anteile vom Produkt abgetrennt werden, sodaß diese nicht in den Benzinierungsöfen gelangt.

Die Tatsache, daß man mit Hilfe des verdünnten Katalysators Benzine mit besserer Oktanzahl erhält, gibt die Möglichkeit zur Herstellung von Fliegerbenzinen. Die Standard Oil Co. und die ICI stellen solche Fliegerbenzine her; die Standard Oil Co. macht mittels des verdünnten Katalysators aus ausgewählten, wasserstoffarmen Erdölprodukten Fliegerbenzin mit O.Z. 75-77 (nach Zusatz der zulässigen Menge Bleitetraäthyl 89), die ICI stellt aus Steinkohlenmittelöl Fliegerbenzin mit O.Z. 73 (mit Blei 87,5) her.

Deutsche Anlagen.

In Leuna konnte die alte Aromatisierung abgestellt werden, da man durch die Einführung des verdünnten Katalysators auf bes-

serem Wege genügend kloppfestes Benzin erhält. Zunächst waren einige technische Schwierigkeiten zu überwinden: der Katalysator kam bei der hohen Gasgeschwindigkeit zum "Tanzen", es trat Abrieb ein und Verschlechterung des Wärmeüberganges im Regenerator, eine Schwierigkeit, die sich (z.B. auch nach Erfahrungen der ICI mit selbst hergestelltem 5058) durch Fahren von oben nach unten beheben läßt.

Scholven, die erste deutsche Steinkohlehydrieranlage, geht sehr gut und hat im Oktober erstmals seine volle Produktion erreicht. Derzeit ist die Produktion etwas geringer, was mit den Erweiterungsumbauten zusammenhängt; die Anlage wird z.Zt. von 125 000 t/Jahr auf 200 000 t/Jahr Benzinerzeugung erweitert. Anfangsschwierigkeiten durch Korrosion in den Vorheizern sind durch Einbauten und Verstärkung der Bögen mit bestimmten Materialien behoben. Bei den Kugelföfen in der Rückstandsaufarbeitung sind mit der Einführung leichterer Füllkörper und durch Einhaltung niedrigerer Temperatur ebenfalls die Schwierigkeiten überwunden. Kleine Störungen verursachen noch Staubsätze an einer Trennwand, doch werden diese vom Betrieb selbst als überwindbar bezeichnet.

Man kann also feststellen, daß man die Verflüssigung junger Steinkohlen jetzt ebenso gut beherrscht wie die Hydrierung der Braunkohle. Bei älteren Steinkohlen, wie sie die ICI z.B. verarbeitet, machen bei 300 atm. Arbeitsdruck die Asphalte noch Schwierigkeiten; man wendet daher für ältere Kohlen zweckmäßigerweise höhere Drucke an. Dadurch wird die Menge an Asphalten verringert und außerdem kann man mit höheren Durchsätzen arbeiten. Für die höheren Drucke sind die Anlagekosten z.Zt. noch verhältnismäßig

7

hoch, doch werden diese im einzelnen noch überprüft und zu senken versucht.

Eine zweite Steinkohlehydrieranlage, und zwar für 600-700 atm.Druck, ist bei der Gelsenberg Benzin A.G. im Bau.

Bei der Brabag sind zwei Hydrieranlagen in Böhlen und in Magdeburg in Betrieb, die Braunkohlenschwelter verarbeiten. In beiden Anlagen ist der verdünnte Katalysator seit längerer Zeit eingeführt worden und hat sich sehr gut bewährt. So ist in Böhlen durch die Einführung des neuen Katalysators die Oktanzahl des Autobenzins von 58-59 auf ca. 65 gestiegen und das spezifische Gewicht von 0,716 auf 0,734. Dabei ist eine Wasserstoffersparnis von über 10% eingetreten. Das Benzin kann außerdem jetzt höher abgeschnitten werden, was sich auf die Ausbeute günstig auswirkt.

Im Bau sind in Deutschland, außer Gelsenberg, noch folgende Hydrieranlagen:

- 1) bei der Brabag in Zeitz, eine Anlage, in der aus Braunkohlenschwelter nach dem TTH-Verfahren Schmieröl und Dieselöl hergestellt werden sollen.
- 2) bei Wintershall in Lützkendorf, eine Anlage, in der im Anschluß an eine Fischer-Anlage Steinkohlentecermittel zusammen mit Kogasin auf ein klopfestes Benzin verarbeitet werden soll.

Geplant sind dann noch eine Anlage zur Hydrierung von Rheinischer Braunkohle, deren Bau aber noch nicht entschieden ist, und eine Anlage bei Stettin, die Erdölcrackrückstände verarbeiten soll. Bemerkenswert ist, daß man aus Crackrückständen Benzin mit ähnlich gutem Klopfwert erhält wie aus der Steinkohleerflüssigung.

Neuere technische Entwicklungsmöglichkeiten.

Erwähnt sei hier:

- 1) Ein Versuch, die Hochdrucköfen durch leichter zu beschaffende Röhren zu ersetzen, der in Ludwigshafen mit Steinkohle praktisch durchgeführt wurde. Dabei ergab sich, daß man wohl gleich gute Leistungen erzielen konnte, daß aber der Asphaltabbau schlechter war bzw. daß man, um gleichen Asphaltabbau zu erreichen, geringere Durchsätze wählen mußte.
- 2) Der sogenannte Mehrlagenbehälter (der zuerst von einem Amerikaner empfohlen wurde), bei dem die Rohre aus mehreren Lagen Blech, deren Schweißnähte gegeneinander versetzt sind, hergestellt werden. Es wird jetzt bei der I.G. viel darüber gearbeitet, und es besteht die Möglichkeit, auf diese Weise Ersatzbehälter, zum mindesten für kalte Gefäße, zu bekommen.

Verwandte Gebiete.

Bei der Treibstoffversorgung Deutschlands aus einheimischen Rohstoffen steht in Wettbewerb mit der Hydrierung zunächst einmal das Schwelen, dessen Anwendung jedoch durch die Absatz- und Verwendungsmöglichkeit des anfallenden Schwelkokes begrenzt ist; dann die Kohleextraktion, das sogenannte Pott-Verfahren. Nach Abschluß eines Vertrages mit Pott wurde kürzlich eine Anlage für Kohleextraktion und anschließende Hydrierung des Extraktes bei 600 atm. Druck in Betrieb genommen. Vorerst wird aber dort bei 450 atm. Pech hydriert, da die

Extraktion der Kohle noch nicht in Betrieb ist. Weiter ist das Ude-Verfahren zu erwähnen, bei dem durch schwache Hydrierung von Kohlen ein sogenanntes Primärbitumen gewonnen wird. Vor kurzem ist es zwischen Ude und der I.G. auch zu einer Regelung gekommen. Weiter hat auf Grund des Varga-Patentes (Schwefelzusatz) die Hiag Interessen auf dem Hydriergebiet, ohne daß bisher eine Einigung stattgefunden hätte. Die Hiag ist zwar von unseren Patenten abhängig, hat aber in Deutschland ein eigenes Patent bekommen. In technischem Maßstabe wird nach diesem Verfahren nicht gearbeitet.

Im Ausland besteht in Japan ein Hydrierverfahren der Marine, in Frankreich die Verfahren von Béthune und Liévin. In England macht das Fuel Research Institute Kleinversuche auf dem Hydriergebiet.

Das Fischer-Verfahren ist eigentlich nicht als Konkurrenz-Verfahren der Hydrierung anzusehen, da es von anderen Rohstoffen ausgeht und nur angewendet werden kann, wo viel Koks oder Erdgas zur Verfügung stehen. Außerdem fällt kein handelsübliches Benzin an; tatsächlich ist bis heute noch kein richtiges Benzin aus dem Fischer-Verfahren auf dem Markt. Wichtig ist jedoch, daß nach dem Fischer-Verfahren Gasöl und Paraffin gewonnen werden können; man hört von Paraffin-Ausbeuten, die bis zu 50% des Anfallproduktes ausmachen. Neuerdings arbeitet Fischer unter Druck. In dieser Richtung sind auch bei uns Versuche mit teilweise ganz guten Erfolgen gemacht worden. Für das Arbeiten unter Druck dürfte für Fischer die Patentlage schwierig sein.

An neueren Verfahren zur Treibstoffgewinnung seien erwähnt die Polymerbenzin-Herstellung und das katalytische Cracken, insbesondere nach dem Houdry-Verfahren. Dieses Verfahren ist für die wasserstoffreichen Erdöle gut brauchbar, man erhält Benzine mit gutem Klopfwert. Wir arbeiten auf diesen Gebieten mit der Standard Oil Co. zusammen, machen auch selbst Versuche und haben verschiedene Patente für synthetische Katalysatoren angemeldet.

Auslandsanlagen.

Hinsichtlich der Entwicklung im Ausland sei zunächst auf den Pariser Erdölkongress hingewiesen, bei dem ein Tag der Hydrierung gewidmet war. Von uns wurden 3 Vorträge gehalten, einer von Prof. Dr. Wilke, Oppau, und 2 von Direktor Dr. Pier. Außerdem wurde von der Standard Oil Co. und der Shell über Fliegerbenzingewinnung durch Hydrierung gesprochen. Der Welterdölkongress soll das nächste Mal in Berlin abgehalten werden.

Im Ausland laufen 2 Anlagen der Standard Oil Co.: Bayway und Baton Rouge, in denen z.Zt. mit verdünntem Katalysator Fliegerbenzine hergestellt werden. Bei der ICI in Billingham wurde kürzlich auch der verdünnte Katalysator eingeführt. Die ICI ist sehr zufrieden und liefert jetzt besseres Benzin, als die Ölgesellschaften importieren.

In Holland läuft eine Isoktan-Anlage in Pernis, eine weitere ist in Persien in Abadan im Bau. In Italien sollen Mitte des kommenden Jahres ebenfalls 2 Hydrieranlagen für je 120 000 t/Jahr Benzin anfahren, die eine mit albanischem Rohöl, die andere mit rumänischer Pacura (Rari und Livorno). Mit Frankreich hat die Ihco einen Vorvertrag zur Herstellung von 60 000 t/Jahr Flieger-

benzin aus französischer Kohle abgeschlossen. Die Versuche dafür sollen anfangs 1938 in Ludwigshafen beginnen, doch fehlt zur Herstellung des Fliegerbenzins noch die Genehmigung unserer Regierungsstellen. Außerdem wurden noch Verhandlungen geführt mit der Tschechoslowakei, Ungarn, Norwegen, Japan und China. Für China ist die Herstellung von Fliegerbenzin genehmigt worden.

Neuere Entwicklungen beim Hydrierverfahren.

Auf die Fortschritte, die vor allem hinsichtlich der Benzinverbesserung der verdünnte Katalysator gebracht hat, wurde schon verschiedentlich hingewiesen. Es wurde erwähnt, daß bei seiner Verwendung für die Hydrierung von Braun- und Steinkohlennittelölen eine Vorhydrierung nötig ist. Um gute Benzin-Klopffwerte zu erzielen, ist es wichtig, daß in der Vorhydrierungsstufe das Produkt nicht zu stark aufhydriert wird. Auf der anderen Seite muß aber in dieser ersten Stufe eine gute Phenolreduktion gewährleistet sein. Diese Forderungen erfüllen in besonderem Maße neue Katalysatoren, die im letzten Jahre in Ludwigshafen entwickelt worden sind. Es sind bestimmte Mischungen von 5058 mit schwach hydrierenden Metallverbindungen, wie z.B. Eisen, also wieder eine Verdünnung von 5058 oder dem entsprechenden Molybdänkatalysator.

Einen Vergleich der Benzine, wie sie mit 5058 einerseits und dem verdünnten Katalysator unter Vorschaltung verschiedener Vorhydrierungskatalysatoren (5058 und neuer Katalysator) andererseits aus Stein- und Braunkohlenprodukten erhalten werden, gibt die nachstehende Tabelle:

- 14 -

Autobenzine		hergestellt durch Hydrierung		
aus Verflüssigungs- mittelöl		mit 5058	mit 6434	
			Vorhydrie- rung mit 5058	Vorhydrie- rung mit neuem Kata- lysator
aus Braunkohle	O.Z.nach Research	62	67	72
aus Steinkohle	O.Z.nach Research	67	73-74	77
	spez.Gew.	0,735	0,740	0,760
	Aromaten- gehalt	4%	8%	20%

Die neuen Katalysatoren lassen sich außer für Vorhydrie-
rung auch für die Verarbeitung asphalthaltiger Produkte über
festangeordneten Katalysatoren verwenden. Das THH-Verfahren, bei
dem der asphaltarme Braunkohlenschwelter über 5058 hydriert wird,
ist ein Anfang dieser Entwicklung. Mit den Eisenkatalysatoren kann
man nach Kleinversuchen bei 600 atm. Druck auch asphaltreiche Erd-
ölcrackrückstände hydrieren.

Mit dem neuen Katalysator lassen sich weiterhin bei höhe-
rer Temperatur Öle unter schwacher Hydrierung spalten; man erhält
so aus Steinkohlenmittelöl benzol- und toluolhaltige Benzine, de-
ren Gehalt an Benzol etwa 5%, an Toluol 10-15% beträgt. Um die
Spaltwirkung des Katalysators zu erhöhen, verwendet man ihn ver-
teilt auf A-Kohle als Träger.

Außer den eben erwähneter niederen Aromaten erhält man bei

der Hydrierung in der Sumpphase auch höhere Aromaten, z.B. Coronen, einen 7-ringigen Kohlenwasserstoff, der bisher nur synthetisch hergestellt wurde. Das Coronen wurde bei der Hydrierung von Steinkohle, von rheinischer Braunkohle und neuerdings auch bei der Hydrierung von Erdölkrackrückständen gefunden. Proben dieses Kohlenwasserstoffes wurden verschiedenen I.G.-Stellen zugeleitet, doch steht ihre Beurteilung noch aus. Daß man auch andere höhere Aromaten, Pyren, Methylpyrene, hydrierte Pyrene, Benzperylen usw. aus den Steinkohleverflüssigungsprodukten isolieren kann, wurde bei früherer Gelegenheit schon dargelegt. Ebenso sei wiederholt, daß sich auch Phenole gewinnen lassen, und zwar auf 100 000 t Benzin etwa 7 000 t Gesamtphenole, davon 1 500 t Carbonsäure und 2 300 t Kresole.

Nachdem die Hydrierung zur Benzingewinnung weitestgehend Eingang in die Technik gefunden hat, kommt der Dieselölherstellung besondere Bedeutung zu. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick, welche Qualitäten Dieselöl die verschiedenen Arten der Hydrierung aus den verschiedenen Rohstoffen liefern:

Dieselöle

	normale Sumpphase mit Phenolen		TPH	SO ₂ Extraktion von Sumpphase Mittelöl bei 50% Ausbeute	Gasphase 400mm 200-300	
	Cetanzahl	Cetanzahl ohne Phenole			Cetanzahl bei 50% Ausbeute	Cetanzahl bei 85% Ausbeute
Paraffin		ca 75			90	bis 90
Erdöl		55-65			75	70
Braunkohl-Schwelteer (aus Mittelöl)	20	40	55-65	(65)	80	65
Braunkohlverflüssigung aus miteldeutscher Braunk.	15	35		(55)	80	65
Rheinisches Braunk.	5	15		(25)	70	60
Krackrückstände aus Erdöl		32		(65)	60	50-55
Steinkohlverflüssigung	7	5		(15)		
Steinkohl-Extrakt	7	5			75	50
Steinkohl-Unterteer	3	15	41-45			
Steinkohl-Hochtemp. Teer	2	6		(15)	ca 60	ca 45

Man sieht, daß man durch Hydrierung in der Gasphase aus geeigneten Rohstoffen sehr hochwertige Dieselöle bekommen kann und daß man aus jedem Rohstoff Dieselöl für schnelllaufende Motoren von ausreichend guter Qualität, d.h. mit einer Cetanzahl von mindestens 40-45 herstellen kann. In der Sumpphase erhält man nur aus ganz wasserstoffreichen Ausgangsprodukten (Paraffin, Erdöl) Dieselöle von guter Qualität. Sumpphasemittelöl aus Braunkohlenschwelteer gibt nach Herausnahme der Phenole gerade noch ein Dieselöl mit Cetanzahl 40, während die bei dem TPH-Verfahren anfallenden Dieselöle aus Braunkohlenschwelteer gute Dieselöle mit Cetanzahl 55-65 darstellen. Die übrigen Sumpphaseprodukte aus Braun- und Steinkohle und aus Krackrückständen entsprechen nicht ohne weiteres den Anforderungen an Dieselöle für schnelllaufende Motoren. Man kann aber aus diesen Sumpphaseprodukten, natürlich mit verschiedenen Ausbeuten, durch Extraktion mit schwefliger Säure Dieselöle ausreichender Qualität herstellen. Z.B. liefert die SO₂-Extraktion von Braunkohleverflüssigungsmittelölen mit 55% Ausbeute ein Dieselöl von Cetanzahl 45. Die restlichen, wasserstoffarmen 45% sind ein gutes Ausgangsprodukt für die Herstellung klopffester, aromatenreicher Benzine. Durch die Möglichkeit, gleichzeitig wasserstoffreiche Dieselöle und wasserstoffarme Ausgangsöle für die Benzingewinnung zu erzeugen, kommt der Extraktion in Verbindung mit der Hydrierung Bedeutung zu; sie ermöglicht es, aus Braunkohle- und Erdölprodukten in einfacher Weise ein etwa dem Steinkohlenbenzin entsprechendes Benzin zu gewinnen.

3) Die Entwicklung der Sonderstähle für die Hochdruckapparaturen.

Dr. Wyszomirski.

Wenn auf Grund von gelungenen Laboratoriumsversuchen ein praktischer Betrieb aufgebaut werden soll, so ist in der Regel die Frage nach geeigneten Apparatebaustoffen eine der wichtigsten. Vielfach sind Sonder-Werkstoffe mit ganz bestimmten Eigenschaften erforderlich. Die Eisen- und Metallindustrie ist zu Versuchen nur dann bereit, wenn sie sich einen genügend grossen Absatz von einer neuen Legierung verspricht, d.h. wenn es sich um Materialeigenschaften handelt, die eine allgemeinere Bedeutung für das ganze Wirtschaftsleben haben. Man ist aber auf sich selbst angewiesen, wenn es sich um Eigenschaften handelt, die über den Rahmen des augenblicklich gerade Üblichen hinausgehen. Dies ist z.B. bei der Hochdrucksynthese der Fall gewesen. Es war daher notwendig, dass sich die Betriebe an die zuständigen Laboratorien der I.G. mit ihren Wünschen wandten, und die Laboratorien versuchen mussten, geeignete Werkstoffe zu schaffen.

Den Erfolg einer solchen Zusammenarbeit zwischen Betrieb und Materialprüfungslaboratorium möchte ich an dem einen Beispiel der Hochdrucksynthese kurz schildern.

Die Anforderungen des Betriebes an den Hochdruckstahl sind auf dem folgenden Bild 1 zusammengestellt:

Der hohe Druck verlangt im allgemeinen hohe mechanische Festigkeit. Wollte man eine zu geringe mechanische Festigkeit durch Verstärkung der Wand ausgleichen, so käme man in vielen Fällen zu Wanddicken, die technisch nicht mehr tragbar sind.

- 16 -

Allgemeine Anforderungen der Hochdruckbetriebe an die Apparatebaustoffe.

1. Genügende Zerreissfestigkeit und gute allgemeine mechanische Eigenschaften
2. Warmfestigkeit
3. Chemische Beständigkeit
4. Neutrales katalytisches Verhalten
5. Gute Verarbeitbarkeit

Bild 1.

Ferner werden in dicken Wandungen die Spannungen, die durch Temperaturdifferenzen hervorgerufen werden, zu gross, und schliesslich sind die Spannungen, die als Folge des inneren Überdrucks auftreten, so ungleichmässig verteilt, dass das Material schlecht ausgenutzt wird. Es ist also zweckmässig, dünne Wandungen und dafür Material höherer Festigkeit zu verwenden.

Die Reaktionen der Hochdrucksynthese spielen sich im allgemeinen bei erhöhter Temperatur ab. Ja, bezogen auf die physikalischen Temperaturen der Metalle, z.T. sogar bei sehr hohen Temperaturen. Es wird also die hohe mechanische Festigkeit möglichst

bei diesen hohen Temperaturen verlangt. Das sind aber Temperaturen, bei denen das Metall nicht mehr als tote Materie auftritt, sondern wo die im Metall eingeschlossenen Energien ihr Kräfte-spiel zu entfalten beginnen. Es können Reaktionen und atomare Bewegungen innerhalb der Metallmassen selbst auftreten, sowohl in den Metallkristallen, als auch zwischen den Kristallen in den Korngrenzen auch ohne Einfluss der Synthesegase, zu deren Beherrschung der Apparat gebaut ist. Der Begriff der Festigkeit der Metalle, der seit Wöhler, Bauschinger, Bach usw. etwas Gegebenes und Bekanntes war, verliert hier seine Bedeutung. Der neue Begriff, die Warmfestigkeit und überhaupt das Verhalten der Metalle in der Wärme war damals, als die Hochdrucksynthese ihren Weg begann, noch wenig geklärt, ja selbst heute, wo die Warmbeanspruchung selbst alltäglich geworden ist, gehen die Anschauungen noch auseinander.

Zu den geschilderten Verhältnissen kommt als weitere Beanspruchung noch der Angriff der Synthesegase hinzu, der in einer Diffusion der Gase, vor allem des Wasserstoffs, in das Innere der Metalle bestehen kann und in einer Reaktion an der Oberfläche. Wir brauchen also chem. Beständigkeit. Als letzte betriebliche Forderung kommt häufig noch hinzu, dass die Baustoffe den chem. Prozess nicht ungünstig katalytisch beeinflussen dürfen.

Ausser der Erfüllung dieser betrieblichen Forderungen müssen wir schliesslich noch ganz allgemein gute Verarbeitbarkeit verlangen, d.h. gute Zähigkeit, Formbarkeit und Schweissbarkeit.

Bei dem heutigen Stande der Metallkunde gehört die Herstellung eines Stahles mit genügender Kaltzerreissfestigkeit

- 20 -

zu den leichteren Aufgaben. Schwieriger ist es, chemische Beständigkeit gegen ganz bestimmte, im Betrieb gegebene Angriffe zu erzeugen und vor allem, diese mit guten mechanischen Eigenschaften zu kombinieren, weil die Bedingungen für die Legierung in Richtung Festigkeit und in Richtung chem. Beständigkeit meistens entgegengesetzt laufen. Mit der Zahl der Anforderungen steigen selbstverständlich die Schwierigkeiten.

Gelingt es nicht, die Forderungen des Betriebes durch Schaffung eines geeigneten Werkstoffes zu erfüllen, so besteht für den Betrieb in manchen Fällen die Möglichkeit, sich durch konstruktive Massnahmen zu helfen. Man kann z.B. die drucktragenden Teile kühthalten, wenn man auf eine genügende Warmfestigkeit verzichten muss. Freilich muss man dann auch beispielsweise darauf verzichten, das Produkt durch die Wand hindurch zu heizen usw. Durch solche Massnahmen werden die Konstruktionen oft umständlich und teuer. In manchen Fällen muss aus solchen Gründen, wenn keine geeignete konstruktive Lösung gefunden wird, auf die technische Durchführung eines Prozesses überhaupt verzichtet werden.

Es war für die Entwicklung der ersten Hochdrucksynthese, der NH_3 -Synthese, ein glücklicher Umstand, dass damals sehr geschickte konstruktive Lösungen gefunden wurden, durch die man mit den bekannten Materialien auskam. Der damals neuartige H_2 -Angriff auf Stahl konnte auf Einbauten beschränkt werden, die keiner wesentlichen Druckbeanspruchung ausgesetzt waren. Man konnte also zur Grossproduktion übergehen, ohne die Entwicklung der wasserstoff-

- 21 -

festen Stähle abzuwarten. Trotzdem hatte die BASF frühzeitig das Problem aufgegriffen und alle Vorarbeiten über den Mechanismus der eigenartigen Zerstörungen des Stahles durch H_2 geleistet. Durch den Weitblick des Herrn Dir. Dr. Lappe besass die BASF Legierungspatente, nach denen der H_2 -Angriff vermieden werden konnte, und die so umfassend waren, dass nicht nur alle damals bekannten legierten Stähle für das Arbeiten mit H_2 geschützt waren, sondern im voraus auch alle noch zu schaffenden Stähle. Aus den Patenten geht eindeutig hervor, dass beispielsweise Cr und Mo zur Verhütung des Wasserstoffangriffes günstige Legierungsbestandteile sind und Ni unter Umständen ein schädlicher.

Die Fortsetzung dieser Arbeiten hatte das Ergebnis, dass man mit 1,5 % Cr die für die NH_3 -Synthese erforderliche Wasserstoffbeständigkeit erzielen kann. Aus allgemein metallurgischen Gründen erhielt der Stahl noch etwas Mo und Va. Mit Rücksicht auf die unvermeidliche Ungleichmässigkeit grosser Blöcke wurden dann nicht 1,5 % sondern 3 % Cr gewählt. Dieser Stahl, der Mitte der 20er Jahre entstanden ist und damals die Bezeichnung N5 erhielt, stellt auch heute noch eine sehr wichtige Stahlsorte für Hochdruckapparate dar. Allerdings fand er sein eigentliches Anwendungsgebiet erst in der Hydrierung. Alle modernen Öfen sind aus ihm hergestellt. Dieser Stahl berücksichtigt aber nicht den Punkt 2 dieser Tabelle. Bei seiner Anwendung muss also auf die fehlende Warmfestigkeit Rücksicht genommen werden.

In der Hydrierung machte sich dieser Mangel z.T. recht unangenehm bemerkbar. Hier liess sich nicht an allen Stellen des

- 22 -

Prozesses die fehlende Warmfestigkeit in ähnlich eleganter Weise wie in der NH_3 -Synthese durch konstruktive Massnahmen ausgleichen. Diese Tatsache wird durch die zahlreichen Kannerbrände in der ersten Zeit der Hydrierung beleuchtet, die auf die fehlende Warmfestigkeit der damals zur Verfügung stehenden Baustoffe zurückzuführen sind. Es galt also den 3 %igen Cr-Stahl zu einem warmfesten zu entwickeln.

Im allgemeinen glaubte man, dass die Vereinigung aller 5 Bedingungen vor allem unter Einschluss der Warmfestigkeit am leichtesten durch ein austenitisches Material zu erreichen sei, d.h. durch ein Material, in dem sich das Eisen nicht in der üblichen α -Modifikation, sondern in der sonst nur bei hoher Temperatur beständigen γ -Modifikation befindet, in die es durch Legierung mit Ni gezwungen werden kann. Wegen der bekannten Nachteile dieses Materials war es eine reizvolle Aufgabe der nächsten Versuche festzustellen, ob und wie weit man befriedigende Eigenschaften auch mit der α -Modifikation erreichen kann, d.h. eben, ob man den 3 %igen Cr-Stahl bei gleicher H_2 -Beständigkeit zu einem genügend warmfesten entwickeln könne. Das Ergebnis war überraschend. Es stellte sich heraus, dass die Unterschiede gar nicht so gross sind. Es kommt bei der Erzeugung einer bestimmten Warmfestigkeit darauf an, die Gleitfähigkeit der Metallkristalle in dem erforderlichen Umlange durch Blockierung aufzuheben, um so der Korrosionsfestigkeit der Metalle näher zu kommen, und diese ist in der α -Modifikation nicht wesentlich anders als in der γ -Modifikation.

Die durchgeführten Versuche schlossen sich zunächst den Arbeiten von Krupp an. Krupp hatte sich im Laufe der Zeit, ange-

geregt durch die zahlreichen Anfragen anderer Stickstoffwerke ausserhalb der I.G., zu eigenen Versuchen über die Beständigkeit der Stähle gegen H_2 entschlossen und den 6%igen Cr-Stahl vorgeschlagen. Krupp war damals von der Überlegung ausgegangen, einen absolut H_2 -beständigen Stahl zu schaffen, den er in dem 6%igen gefunden hatte. Im Gegensatz dazu hat die I.G. stets den Standpunkt vertreten, der Stahl braucht nur so weit H_2 -beständig zu sein, als es der Betrieb erfordert. Jede höhere Legierung erhöht unnötig die Kosten nicht allein wegen der höheren Legierungskosten, sondern vor allem wegen der steigenden Verarbeitungsschwierigkeiten. Bezüglich der Warmfestigkeit huldigte man damals der Anschauung „Viel hilft viel“, d.h. je höher die Legierungsbestandteile, umso höher die Warmfestigkeit. Der 6%ige Cr-Stahl, der als Krupp'sche Schöpfung bei ihm ein lagergängiges Material geworden war, hatte sich auch bei uns unter der Bezeichnung N6 als Rohmaterial eingeführt und wir glaubten, in ihm wegen seiner hohen Legierungsbestandteile die geeignete Grundlage für die Entwicklung der warmfesten Stähle gefunden zu haben.

In dem Bild 2 sind als Ordinate für verschiedene Temperaturen die Grenzspannungen aufgetragen, bei deren Überschreitung die im Metall auftretenden Verformungen unzulässig gross werden. Als Abzisse sind die einzelnen Stahlsorten aufgezählt. Die Grenzspannung beträgt bei N5 z.B. etwa 30 kg/mm^2 bei 200° und nur etwa 1 kg/mm^2 bei 600° C . Die Messungen sind äusserst langwierig und müssen über mehrere tausend Stunden ausgedehnt werden. Damals war

- 24 -

Entwicklung der Warmfestigkeit
unserer Hochdruckstähle

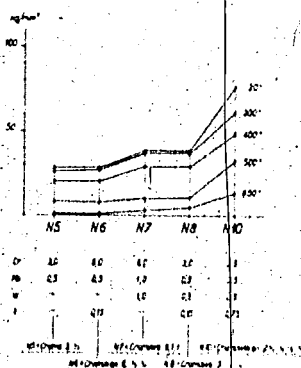


Bild 2°

die Gleichwertigkeit von N5 und N6 noch nicht bekannt. Aber bei Durchführung der Versuche konnte eben nachgewiesen werden, dass der vorher angeführte Satz „Viel hilft viel“ bei Erzeugung von Warmfestigkeit keine Geltung hat.

Die Warmfestigkeit von N6 konnte durch Hinzulegieren von W verbessert werden. So entstand N7. Diese Erhöhung der Warmfestigkeit ist ein ausgesprochener W-Effekt. Er besteht in der Blockierung der Kristalle durch Cr-W-Carbide. Es erschien nun zweckmässig, zu klären, wie weit der gleiche Effekt auch beim N5 zu erreichen sei. Der Versuch bestätigte die Erwartungen. Man erreicht die gleiche Warmfestigkeit, ja bei höheren Temperaturen sogar etwas

- 25 -

günstigere Werte als beim N7, aber mit der halben Legierungsmenge. Die kleine Menge V tritt hier nicht als Legierungsbestandteil auf, sondern V hat hier die Aufgabe, den Stahl zu reinigen, also seine allgemeinen Eigenschaften zu verbessern. Bei der Erfüllung dieser Aufgabe verschwindet V wieder aus der Legierung und der kleine, im fertigen Stahl noch nachweisbare Restbetrag soll nur den Beweis erbringen, dass die Reinigung tatsächlich mit V durchgeführt worden ist.

Der Effekt der Blockierung der Kristalle wird nur vollwertig erreicht, wenn die blockierenden Carbide bei den verlangten Betriebstemperaturen beständig sind, sowohl ihrer Lage nach in den Kristallen, wie auch ihrer Zusammensetzung nach. Dies ist bei den Cr-W-Carbiden nur in beschränktem Umfange der Fall. Das zeigte sich daran, dass, wenn man die Carbide durch eine besondere Wärmebehandlung des Stahles in eine für die Warmfestigkeit günstigere Verteilung gebracht hatte, der dadurch erreichte grössere Effekt bei steigender Temperatur bald wieder verschwand. Es war also die nächste Aufgabe, einen Stoff zu finden, der in der Lage war, die Temperaturbeständigkeit der Cr-W-Carbide zu erhöhen. V schien geeignet. Die Versuche glückten und so entstand N10. Durch Cr-W-V-Carbide ist eine bessere und stabilere Blockierung der Kristalle zu erreichen. Die erreichten Festigkeiten sind bei den entscheidenden Temperaturen zwischen 500 und 600° ein Vielfaches von N8.

Der W- und der V-Effekt wird, wie gesagt, nur erreicht, wenn die Stoffe im richtigen Verhältnis zueinander und in der richtigen Verteilung vorliegen. Eine ausreichend stabile Verteilung wird beim N8 durch eine einfache Glühbehandlung erreicht.

- 26 -

Man nutzt also fast nur die Warmfestigkeit des Materials aus, was ein grosser Vorteil ist. Die Warmfestigkeit von N10 ist gegenüber N8 zwar bereits erhöht, der grosse V-Effekt aber, der auf den Wille dargestellt ist, wird nur durch eine Vergütung erreicht. N10 ist ein ausgesprochener Vergütungsstahl, der allerdings gegenüber den alten Cr-Ni-Vergütungsstählen den Vorteil hat, dass er entsprechend seiner hohen Anlass temperatur keine Vergütungsspannungen kennt. N10 wird erhitzt, kühlt ab und wird dann erneut bei 600° spannungsfrei gegläut, während die Cr-Ni-Stähle von hoher Temperatur im Öl oder Wasser abgeschreckt werden und bei der Anlassbehandlung nicht spannen, weil gegläut werden müssen, sondern erneut abgeschreckt werden müssen. Der Ersatz von N8 und N10 durch N8 und N10 stellt nicht nur wegen der erreichten höheren Warmfestigkeit einen Fortschritt dar, sondern auch weil N8 und N10 auf Grund ihrer hohen Legierungsmengen unvereiliche Verarbeitungsverfahren besitzen, die vor allem auf dem Gebiete der Schweissung liegen. Gute Schweissbarkeit ist aber eine der wichtigsten Voraussetzungen für tragbare Konstruktionsstähle. N8 und N10 sind nach verschiedenen Schweissmethoden verschweisbar und es gebührt Griesheim unser Dank, dass es für beide Materialien gut verarbeitbare Elektroden geschaffen hat.

Mit der Einführung von N8 bzw. N10 konnte der Betrieb der Hydrisierung stabilisiert werden. Die leuchtende, kostspielige Packel der Kammerrande ist unvertreten verschwunden.

Einer weiteren Forderung der Betriebe, der der Schweißbeständigkeit, genügen die Stähle aber nicht. Diese ist, wie wir wissen, mit Hilfe von Cr nur zu erreichen, wenn man sehr viel Cr,

- 27 -

mindestens 16 %, verwendet. Hierdurch verliert der Stahl aber die erforderlichen technologischen Eigenschaften. Zur Erfüllung der betrieblichen Forderung nach Schweißbeständigkeit musste daher ein vollkommen anderer Weg gegangen werden. Dieser Weg verzichtet darauf, einen massiven beständigen Stahl zu erzeugen und begnügt sich mit einem beständigen Überzug. Aus Ludwigshafener Beobachtungen war bekannt, dass Zn in Form von Messing in der Lage ist, selbst Kupfer gegenüber Schwefel beständig zu machen. Wieviel mehr musste daher die gleiche Wirkung beim Stahl zu erreichen sein. Allerdings konnte es sich dabei nicht um eine einfache Feuerverzinkung handeln. Diese ist wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Zn unbrauchbar. Der Schmelzpunkt kann nur durch Legierung erhöht werden. Da aber im Gegensatz zu Cu-Zn-Legierungen die Fe-Zn-Legierungen schlechte technologische Eigenschaften haben, war aus diesem Grunde nur ein Überzug möglich. Zur Erzeugung desselben ist der hohe Dampfdruck des Zn günstig. Es können also die zu schützenden Gegenstände bei einer Temperatur von etwa 800° der Einwirkung von Zn-Dampf ausgesetzt werden, wobei sich durch Diffusion des Zn in das Eisen auf der Oberfläche eine Zn-Fe-Legierung bildet. Dieses Verfahren hat nebenbei noch den Vorteil, dass man im Gegensatz zur Feuerverzinkung weitgehend von der Form des zu schützenden Stückes unabhängig ist.

Die erzeugte Zn-Fe-Schicht ist im Gegensatz zu dem Überzug der üblichen Feuerverzinkung mit dem Grundstoff fest verwachsen; sie bildet sich ja nicht wie die Feuerverzinkung auf der Oberfläche, sondern im Grundmaterial unter der Oberfläche. Das Bild 3

zeigt in einem metallographischen Schliff den Unterschied. Wir



Querschnitt
eines
dampfverzinnten
Rohres.

Gefügebilder

Feuerverzinkt



Dampfverzinkt



Bild 3

sehen den Querschnitt eines Rohres, das innen und aussen dampfver-
zinkt ist. Diese Verzinkung zeigt sich in dem Bilde als helle Linie.
Stärker vergrößert erkennt man die ursprünglichen Eisenkristalle,
die von der Oberfläche her Zn aufgenommen haben und deshalb von
der zum Ätzen des Schliffes benutzten Salzsäure stärker angegriffen,
d.h. aufgeraut worden sind und deshalb im Bilde dunkel erscheinen.
Im Gegensatz dazu liegt die Feuerverzinkung als dünne fremde Haut
auf dem unveränderten Grundmaterial.

Die Schutzwirkung der Dampfverzinkung im Betriebe ist
ganz ersichtlich. Das Bild 4 zeigt ein dünnes Rohr aus einem Regenera-
torbündel, das nach etwa 4 Monaten Betrieb praktisch vollkommen

Regenerator-Bündelrohre

Unverändertes Rohr nach 4 Monaten Betrieb



Dampfverzinktes Rohr nach 2 Jahren Betrieb
unter sonst gleichen Bedingungen wie oben



Bild 4

verbraucht ist. Es hat sich aussen eine dicke abgelöschene Schmelzeisenenschicht gebildet, und innen ist die Schicht so stark, dass der Durchgang fast vollkommen verstopft ist. Im Gegensatz dazu ist das Dampfverzinkte Rohr unter den gleichen Betriebsbedingungen nach rund 2 Jahren noch unverändert.

Die Verzinkung hat ausserdem die Eigenschaft, das unter ihr liegende Material vor der Einwirkung von Kohlenoxyd, d.h. gegen die Zerstörung durch Carbonyloxyd zu schützen und ebenso gegen Nitrierung.

Und damit komme ich zu dem letzten Punkt. Es ist ein merkwürdiges Spiel des Schicksals, dass die beschriebenen Stähle, deren Bearbeitung durch die NH_3 -Synthese veranlasst worden ist,

- 30 -

die aber schon bei ihrer Entstehung in erster Linie der Hydrierung angepasst werden mussten, sich in der NH_3 -Synthese nur als wenig brauchbar erwiesen haben. Es hat sich gezeigt, dass Cr-legiertes Eisen so leicht eine Verbindung mit Stickstoff eingeht, dass eine Nitrierung schon unterhalb des thermischen NH_3 -Gleichgewichtes erfolgt, während normales technisches Eisen nur in einer Atmosphäre nitriert werden kann, deren NH_3 -Konzentration oberhalb des thermischen Gleichgewichtes liegt. Die Nitrierung, die technisch zur Härtung von Oberflächen ausgenutzt wird, hat bei längerer Einwirkung der Nitrierungsbedingungen eine vollkommene Versprödung des Stahles zur Folge. Man muss also die Cr-Stähle gegen Nitrierung, wo das möglich ist, durch den beschriebenen Überzug schützen, oder andere Stähle schaffen, deren Wasserstoffbeständigkeit auf anderen Legierungsbestandteilen beruht. Es ist fragbar, ob man zur Erhaltung guter technologischer Eigenschaften gezwungen, sich mit wenig H_2 zu begnügen. Daraus ist man auch in der erreichten H_2 -Beständigkeit beschränkt. Bisher ist es möglich gewesen, eine solche bis 200° zu erreichen. Es ist aber zu hoffen, dass das Problem bald auch für höhere Temperaturen gelöst sein wird.

- 31 -

4) Bau von Hydrierungsanlagen und ihre Vereinfachungen. v. Felbert.

Bedeutet auch die Anwendung von hohen Drucken und Temperaturen im Bau von Hydrierungsanlagen heute keine besonderen Schwierigkeiten mehr, so ergeben doch die von Fall zu Fall gestellten Forderungen, wie z.B. hohe Gas- und Produktionsdurchsätze, neue technische Aufgaben, die natürlich auch durch die Weiterentwicklung der Verfahren von der chemischen Seite her stark beeinflusst werden.

Für den Bau der Anlagen sind drei Forderungen aufzustellen:

- 1.) Sicherheit der Anlage (gegen Produktions-Störungen),
- 2.) richtige Dimensionierung aller Anlagenteile einschl. der Reserven,
- 3.) weitgehende Einschränkung aller nicht an der Produktion beteiligten Nebenanlagen.

Das folgende Fließbild (Bild 1) zeigt die Aufeinanderfolge der einzelnen Gas- und Flüssigkeitsströme bei der Thermohydrierung.

Bild 1.

Der Apparat ist ein sogenanntes "Einzelstrom-
messgerät" und wird zur Messung des Stromes in einem
einzelnen Leiter verwendet. Er besteht aus einem
Messkopf, der an einem Messdraht befestigt ist, und
einem Messinstrument, das an dem Messkopf angeschlossen
ist. Der Messkopf ist so konstruiert, dass er in den
Leiter eingesteckt werden kann, ohne dass der Leiter
unterbrochen werden muss. Das Messinstrument ist ein
Galvanometer, das den Strom in der Einheit Milli-
ampere (mA) anzeigt. Der Apparat ist sehr einfach zu
bedienen und liefert sehr genaue Messungen. Er wird
häufig zur Messung des Stromes in kleinen Leitern
verwendet, wie zum Beispiel in einem elektrischen
Gerät oder in einem kleinen Motor. Der Apparat ist
sehr robust und kann bei richtiger Verwendung
über viele Jahre hinweg verwendet werden.

Kenntnis und Leitung der einzelnen Prozesse, desto kleiner können die Gasometer und Tankanlagen gehalten werden, was wiederum eine erhebliche Einsparung in den Anlagekosten bringt. Die Material- und Kostenaufteilungen einer Anlage ergeben demnach auch für die letztgenannten Anlageteile die höchsten Werte. Während die eigentliche Hydrierung im Material- und Kostenbedarf stark zurücktritt und auf Hochdruckapparate und -leitungen nur 5 % des gesamten Eisenbedarfs der Anlage entfallen, liegen in den Niederdruck-Betrieben und Destillationen, Gasometern, Tanks und Rohrleitungen die grössten Mengen- und Preisanteile.

Damit aber der Prozess in allen Abteilungen des Herstellungsganges im gleichen Umfange mit der gleichen Sicherheit verläuft, sind genau abgestimmte Reserven ein Hauptanfordernis. Die abgestimmten Reserven, die einmal durch die Höhe der Erzeugung, durch die Forderungen des Amtes für deutsche Roh- und Werkstoffe, oder durch abgeschlossene Verträge für Rohstoffe und Energielieferungen festgelegt sind, hängen weiterhin ab von der Güte bzw. den Reparaturzeiten der Apparate und Maschinen, sowie von deren zahlenmässiger Aufteilung. Betrachten wir z.B. die Wassergaserzeugung und legen wir sämtliche Apparate nur für die notwendige Leistung aus, so ist aus Bild 2 ersichtlich, dass selbst bei einem geringen Ausfall der Einzelanlagen durch Reparaturen, die zum grossen Teil unter 10 % liegen, doch nur etwa 79 % der verlangten Gasmenge erzeugt werden können. Hierbei sind die Ausfallzeiten Werte, die dem

//

- 34 -

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

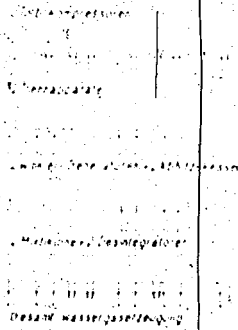


Bild 2.

praktischen Betrieb entstammen. Auf den gesamten Prozess bezogen, bedeutet dies nach Bild 3 durch Beeinflussung der weiteren Anlage-

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

Prozentminderung in Hydraulik-Apparaten durch Reparaturen bei 100% Einsatz ohne Reparatur

Bild 3.

teile, dass nur etwa 71 % der verlangten Produktion erreicht werden können, da ein Ausfall an der einen Seite nicht durch Überproduktion an anderer Stelle wergolot werden kann.

Wird lediglich der Ausfall durch Reparaturen durch Überdimensionierung bei den einzelnen Maschinen und Apparaten berücksichtigt, so kann, wie Bild 4 zeigt, auch nur 84 % der

Leistungserhöhung in Hydrazinanlagen zum Ausfall einzelner Teile
Verminderung durch Ausfall von Maschinen und Apparaten

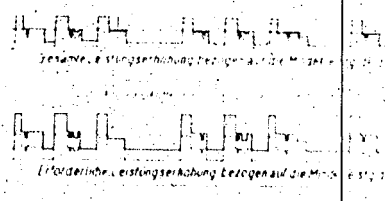


Bild 4.

verlangten Produktion erreicht werden, da das zeitliche Zusammenfallen aller Reparaturen im Betrieb sich nur teilweise ergibt. Erst ein weiterer Zuschlag in der Dimensionierung, der den mit einer Überproduktion die Linderleistung wieder herbeiführt werden kann, ergibt eine gesicherte Erzeugung in der Sollleistung. Diese Reserven sind also nicht in der Wortes engerer Bedeutung vorhanden, sondern von der Aufteilung und Grösse der Aggregate sowie von der Anzahl der Aggregate abhängig. Bei der Bemessung dieser

Reserven sind auch nicht allein technische, sondern auch wirtschaftliche Gesichtspunkte weitgehend zu berücksichtigen, da eine Vergrößerung der einzelnen Apparate und Maschinen zu einer Verringerung in der Zahl der Aggregate und einer Verringerung der Anlagenkosten, aber erfordert aber eine grössere Reserveleistung.

Wenn Lage und Zweck der Bauten bei der Planung gegeben waren (siehe Bild 5) sodass damit eine Anordnung sich zwingend ergibt, so konnte bei der Anordnung

Bild 5.

der Anlagen darauf Rücksicht genommen werden, dass die Lage der Bauten zueinander möglichst zweckmässig gewählt wurde. In der in Bild 5 wiedergegebene Anordnung der Bauten im gew. Produktionsplan wurden die Rohrleitungen im Verhältnis mit einer proportionalen Verkürzung der Rohrleitungen dargestellt. Wegen der manchmal nicht ausreichenden Kenntnisse der

14

Bild 6.

Raumhöhe und ihres Verhaltens im Betrieb sind zusätzliche Anlagen
teile notwendig gewesen, die aber für die Zukunft in Betracht kom-
men können. Die Festlegung der günstigsten Zwischenräume und der
die Festlegung der Gasse nach ihrer Zusammensetzung und Menge
es ermöglichen, Überdimensionierungen von Apparaten und Anlagen
sicher zu vermeiden. Die verschiedenartigen Verbindungszwe-
ckungen der einzelnen Maschinen führte zu Sammelleitungen
siehe Bild 7, an welche zu- und abfließen die Aggregate ange-
schlossen wurden. Bei genauer Kenntnis von Mengen und Geschwindig-
keiten ist ein Ersatz durch die in Bild 8 schematisch dargestell-
ten Ausgelenkungen möglich, wodurch nur die persönlichen

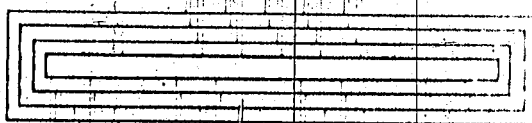


Bild 7.

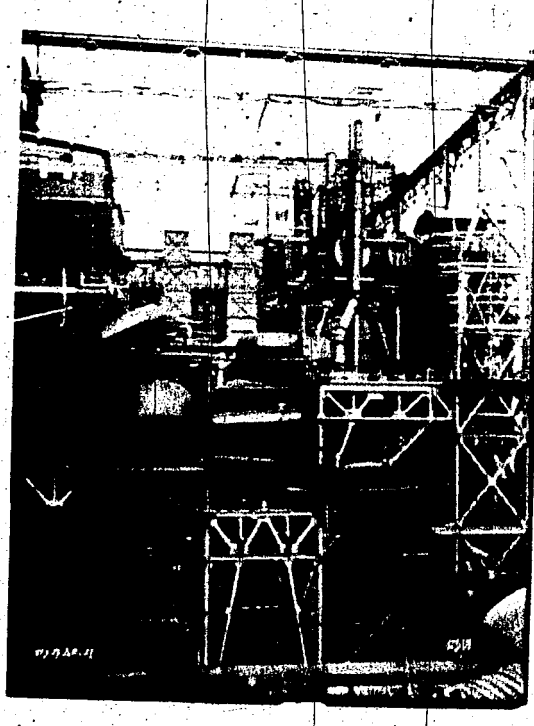
Bild 8.

einparung. Beiden getragenen Konstruktoren werden in Abweichung zu den gezeigten die Vorstellungen als zum Parlament vorgeführt, sodass der Festpunkt direkt am Parlament liegt und keine Übergangsmomente in der Stütze auftreten können. Durch dynamische Programmforschung werden ähnliche Ersparnisse bei den Fundamentdarstellungen erreicht, da im Gegensatz zu den bisher üblichen Konstruierungen in jeder Einzelfall die Brunnungsart und die Belastung bestimmt werden und dadurch zu tiefe Brunnungen mit weniger Lasten konstruiert werden können.

sonne Apparate und Maschinen frei aufzustellen und nicht nur wegen Gas- und sonstiger Gefahren Gefahren im Falle von Unfällen, sondern auch aus dem Gesichtspunkt heraus, dass vorgesehenen, wie mit der Paragraf nichts direkt zu tun haben, und deren Kosten durch anderweitiger besseren Auspenden der Haupt-Apparate gerechtfertigt sind, in Form der kommen müssen. Früher wurde, wie in 10, 11 und 12 zu sehen ist, beispielsweise die Kontaktwasserstoff-Patrone in einem grossen Bau untergebracht, während bereits heute ganz in Freien aufgestellt wird. Da die Systeme selbst wenig Reparatur erfordern, so ist die Überlegung gerechtfertigt, in Zukunft selbst den Kran in Portalanlage zu bringen, da er im wesentlichen nur Montagezwecken dient oder aber in Verbindung mit anderen Bauten eine gemeinsame Krananlage vorzusehen.

Außerdem konnten bereits bei der Bau-Anlage größere Einheiten zur Aufstellung gelangen, deren Durchführung in jahrelanger Arbeit erfolgte und die in einem Aufbau die Generatoren und Öfen vereinigen,

Einbaues der Platte dieses Bockes ist vier neue Einheiten ange-
bracht. In ähnlicher Weise gestalten die Ausbauten der 2. und 3. Ver-
feinerung, auch hier wurde eine neue Ausbuchtung der Apparate
gebohrt. Nur die Regelorgane sind in einer letzten Anlage in
elementar untergebracht. Der Übergang auf grössere Linien ist
Einheiten in Berlin, 4 Einheiten in Magdeburg wurde bei der Ver-
feinerung 12.4 eingebaut. Es ist noch eine 10. Stufe der Ver-
feinerung in Leipzig mit der in 4. Meter eine 10. Stufe ange-



Ordneten Balken. Vor den neuen Spirit ranlagen wurde die An-
stellung und Andienung in bester Weise geleistet, wobei nur eine
kleine Bedienungsstunde gegen Vitterungsgefahrnisse ges. werden be-
gelehrt wurde, während Generationen aufbehalten wurden. Die neuen
Apparaturen frei aufgestellt sind.

[illegible]

70370691433000-000

Bild 11.

Die Entwicklung wird jedoch auch hier von den bisherigen Ausführungen abgehen, wenn nicht Dampf- oder Gasmaschinen mit ihren empfindlichen Steuerungen als Antriebsmaschinen Verwendung finden, denn Pumpen und Kompressoren sollte deren die Temperatur lassen, sich weitgehendst weit entfernt abstellen. Von dieser Art sind auf dem Bild 12 angegeben, wenn auch nur für die Bauteile kleiner

Bild 11.

und leichter verglichen werden mit einer Lasten der Kran ganz in Fortfall kommt da nur ein kleiner Teil der Baukosten.

- ca. 25 bis 30% - der Einsparung kommt. Aber eben andere Möglichkeiten werden erwogen, um im richtigen Sinne die Entwicklung voranzutreiben. Mit dem Steigen der Grösse der Einheiten werden die Änderungen so getroffen werden müssen, dass diese Aggregate auch im Freien zur Aufstellung gelangen können. Das Bild 12 zeigt einen in der unteren Hälfte Projekte, die Kompressoren durch einen Portal-Kran bestreichen zu lassen, wobei nur eine leichte Mittelanlage angedeutet ist.

Die chemische Technik hat zunächst einmal die Voraussetzungen für den Bau der Hyrier-Anlagen geschaffen, sie ist aber auch laufend bestrebt, den wirtschaftlichen Gesichtspunkten mehr und mehr Rechnung zu tragen. Eine Senkung der Anlage- und Betriebskosten unter Wahrung aller Vorteile chemischer Neuerkenntnis und bei höchster Sicherung der Apparatur ist stets die Folge. Wenn beispielsweise bei den neuartigen Anlagen die Gebäude- und allgemeinen Anlage-Kosten nur noch 20 % des Gesamtkostenbetrages betragen, so ist mit einer weiteren Senkung dieser Kosten auf 10 % zu rechnen, während früher für diese Kosten mit einem Anteil an den Gesamtkosten in Höhe von 40 bis 50 % gerechnet werden musste.

Die Gross-Hyrier-Anlagen stellen eine Fülle neuer technischer Aufgaben, für die neue Wege gesucht werden mussten. Im Rückblick sind bereits in der bisherigen Entwicklung, wie die aufgezählten Beispiele zeigten, weitgehende Vereinfachungen getroffen worden. Aber auch im Rückblick werden, wie angedeutet wurde, grosse Vereinfachungen Platz greifen, sei es durch genaue Abstimmung aller Anlagenteile mit ihren Reserven, sei es durch Portiell der an der

Produktion nicht beteiligten Nebenanlagen, deren Kostenaufwand durch einen besseren Nutzeffekt der Gesamtanlage auf die Dauer nicht vertretbar bleibt.

5) Bedeutung und Stand der Salzkohleverarbeitung in Leuna.

Dr. Henning.

Leuna wird ab 1939 zusammen mit Schkopau und dem Eigenbedarf der Gruben auf einen Kohleverbrauch von etwa 9 Millionen t kommen. Die Kohlenvorräte der zur Verfügung stehenden Gruben werden auf etwa 800 Millionen t geschätzt. Davon sind ca. 70% salzhaltig; sie haben einen Gehalt an Alkali, der sich bei der Verarbeitung sehr störend bemerkbar macht, sowohl bei der Verfeuerung als auch bei der Vergasung und Hydrierung.

Da ca. 70% des Gesamt-Kohleverbrauchs verfeuert werden, liegt hier das wichtigste Problem. Im Feuerraum erweicht die Flugasche und backt dann bei Berührung mit dem kälteren Mauerwerk und den Kesselrohren an. Nachdem Leuna bereits vor Jahren ohne Erfolg versuchte, Salzkohle in Kesseln normaler Bauart zu verfeuern, ist 1935/36 mit den Dürrwerken ein großer Versuchskessel erstellt, an dem die Frage eingehend studiert wurde. Dieser Kessel besitzt einen so großen Feuerraum, daß nur etwa 50% der üblichen Wärmebelastung erreicht werden. Die Wände sind weitgehend durch Kühlrohre abgeschirmt. Durch Anwendung der Mühlenfeuerung ließ sich der Feuerraum als glatter Schacht ausbilden und in einfacher Weise mit Kühlrohren auskleiden. Auf Grund der Erfahrungen mit diesem Kessel sind mittlerweile 13 neue Höchstdruck-Kessel 120 at mit je 50 t Dampf/h bestellt, von denen zurzeit bereits 3 laufen. Man kann bei 6 bis 8% Alkali in der Asche die Ansätze durch Bläser entfernen. Bei höherem Alkali ist das aber nur möglich unter Beimischung von salzfreier Kohle. Zum Abblasen sind besonders, automatisch arbeitende Bläser entwickelt worden.

Trotz der höheren Kosten für die Kessel und ihre Bedienung hofft man, mit den Salzkohlekesseln auf niedrige Energiepreise zu kommen, weil der Heizwert der Salzkohle höher ist als der der salzfreien Kohle, weil die bergbaulichen Verhältnisse wenigstens vorläufig günstiger sein werden, und besonders wegen des möglichen Vorschalt-Energiegewinnes bei den modernen Kesseln.

Auf Grund des beobachteten Einflusses von der Beimischung salzfreier Kohle sind Versuche gemacht, um durch Zuschläge zur Kohle den Erweichungspunkt zu erhöhen. Das gelingt im Laboratorium z.B. durch Tonerde-Silikate. Großversuche sind in Vorbereitung. Neuerdings werden auch in alten Betriebskesseln versuchsweise der Kohle 10-15% salzhaltige Kohle beigemischt, ohne daß sich Schwierigkeiten gezeigt haben. Auf diese Weise hofft man, nach Fertigstellung von Mischeinrichtungen in den Förderanlagen auf einen Verbrauch von etwa 300 000 - 400 000 t Salzkohle zu kommen.

Ähnliche Anstände wie bei den Kesseln verursacht die Salzkohle auch bei der Vergasung. Hier werden ebenfalls Versuche gemacht, Besserung durch Beimischung von Zuschlägen zu erreichen.

In der Hydrierung bilden sich bei der Verwendung salzhaltiger Kohle in den Regeneratoren, Öfen und Leitungen Salzverkrustungen, die schnell zu Verstopfungen führen. Einwandfreie Erklärungen über die Entstehung dieser Ansätze sind noch nicht gefunden. Nachdem es neuerdings gelungen ist, die Verkrustung in Technikums-Apparaten rekonstruierbar zu machen, kann das Problem jetzt weiter bearbeitet werden.

Bis heute ist die Verwendung der Salzkohle nur im Kesselbetrieb sichergestellt. Nach Fertigstellung der 13 Höchstdruck-Kes-

sel wird man 1940 bei dem Verbrauch von 9 Millionen t etwa 1,8 Millionen t als Salzkohle verfeuern können. Daraus ergibt sich eine Reichdauer der salzfreien Kohlenvorräte von etwa 33 Jahren. Durch völlige Umstellung der Dampfzentralen auf Höchstdruck-Salzkohle-Kessel innerhalb der nächsten 10 Jahre, wie sie wahrscheinlich schon wegen Schäden an den alten Kesseln erforderlich werden wird, wurde die Reichdauer der salzfreien Kohle auf etwa 60 Jahre erhöht werden, falls nicht bis dahin weitere Fortschritte gemacht sind in der Verwendung der unvermischten Salzkohle, wie sie durch Versuche erstrebt wird.

6) Die Ölindustrie in Amerika.Bütefisch:

Herr Dr. Bütefisch berichtete wegen der vorgeschrittenen Zeit nur kurz über die Eindrücke, die er bei seiner Reise in U.S.A. über die dortige wissenschaftliche Forschung und industrielle Entwicklung, insbesondere auf dem Ölgebiet, gewonnen hat. Ein eingehender Bericht soll später erstattet werden.

Program m

für die Stickstoffspartensitzung am 22. Dezember 1937
vormittags 10 Uhr in Leuna.

A) Stickstoffbesprechung.

- 1) Absatz- und Marktlage für Düngestickstoff
im In- und Ausland
- 2) Absatz- und Marktlage für technischen
Stickstoff
- 3) Ernährungslage und Stickstoffabsatz
- 4) Stand der Auslandsprojekte
- 5) Produktionsprogramm und Produktions-
entwicklung

Oster

Hanser

Ströbele

Fahrenhorst

Goldberg

Program m

für die Stickstoffpartensitzung am 22. Dezember 1937
nachmittags 3 Uhr in Leuna.

B) Ölbesprechung.

- | | |
|--|-------------|
| 1) Absatz- und Marktlage für Benzin. | Fischer |
| 2) Neuere Entwicklung auf dem Hydriergebiet | Pier |
| 3) Die Entwicklung der Sonderstähle für die Hochdruckapparaturen | Wyszomirski |
| 4) Der Bau von Hydrierungsanlagen und deren Vereinfachung | von Folbert |
| 5) Bedeutung und Stand der Salzkohlenverarbeitung | Henning |
| 6) Die Ölindustrie in Amerika | Büterlich |

TITLE PAGE

4. Rechnerische Ermittlung der Oktan-Zahlen v. Benzinen.
The ascertaining of gasoline octane numbers by
arithmetical means. 9.8.1940.

Frame Nos. 81 - 88

81

Hochdruckversuche
Zu 558

9. 8. 1940. Wc/Pf.

45

Rechnerische Ermittlung der Oktan-Zahlen von Benzinen.

Bei vielen Versuchen kommt es darauf an, zunächst schnell Aussagen machen zu können über die Zusammensetzung und das motorische Verhalten (Oktan-Zahlen) von Benzinen, insbesondere des sog. „Restbenzin“, d.h. eines Benzins nach Entfernung aus demselben der Aromaten. Da, einerseits, die Bestimmung der Oktan-Zahl im Restbenzin, insbesondere durch die Notwendigkeit vorher die Aromaten zu entfernen, immer größere Mengen Benzin und eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, andererseits, die Oktan-Zahl des ursprünglichen Benzins und sein Aromatengehalt fast immer vorliegen, lag es nahe zu versuchen, die Oktan-Zahl des Restbenzins aus der ursprünglichen Oktan-Zahl nebst dem dazugehörigen Aromatengehalt zu berechnen.

Macht man dabei die Annahme, daß die Oktan-Zahl der einzelnen Bestandteile sich in der Mischung additiv verhalten, was in erster Annäherung stimmen dürfte, so ergeben sich folgende Formeln:

$$1.) \quad \text{Oktan-Zahl} = \frac{100 \text{ O.Z.} - K \cdot \text{Ar.}}{100 - \text{Ar.}}$$

R-Bi

wobei : Ar = % Gehalt der Aromaten

K = mittlere O.Z. der Aromaten

Für K können angenommen werden: für O.Z. R. K = 113 für O.Z. Mot.

K = 94. Diese O.Z. des Restbenzins kann auch noch auf einem anderen Wege berechnet werden, wenn der i-Butangehalt im Gesamt-Butan des Gases bei der Hydrierung aus der Fodbielmaier-Analyse bekannt ist.

Der Gehalt an flüssigen i-Paraffinen im Benzin läßt sich nämlich aus dem i-Butan-Gehalt nach folgender empirischen Formel

77289i

- 2 -

berechnen

$$(2) \quad x = 28 + 1,11 y$$

Wo: x = % iso-Paraffine von den Gesamtparaffinen
 y = % iso-Butan von Gesamtbutan.

Da der Naphten-Gehalt in den Bensinen meistens durch den Anilinpunkt II (nach Entfernung der Aromaten) gegeben ist, erhalten wir

$$(5) \quad \text{O.Z.}_{R-B_1} = 0,01 (K_1 N' + K_2 P_n' + K_3 P_1' \quad ^1)$$

Wo: P_1' = % der i-Paraffine im Restbenzin

P_n' = % " n- " " "

N' = % " Naphtene " " ¹⁾

K_1 = mittlere O.Z. der Naphtene

K_2 = " " " n-Paraffine

K_3 = " " " i- " "

Die Konstanten $K_1 - K_3$ sind natürlich von der mittleren Siedetemperatur (Kenn-Ziffer n. Oswald) der entsprechenden Kohlenwasserstoffe abhängig.

Für $K_3 = 100^\circ$ können sie angenommen werden

K_1 = ca. 65 für O.Z. Not.

K_2 = ca. 0 " " "

K_3 = ca. 100 " " "

In diesem Falle erhalten wir

$$(4) \quad \text{O.Z.}_{R-B_1} = 0,01 (P_1' + 65 N')$$

Kennt man auf diesem Wege alle Bestandteile des Benzins, so ist es möglich, zur Kontrolle auch die O.Z. des ursprünglichen Ben-

¹⁾ incl. evtl. vorhandener kleiner Mengen Olefine

zins zu berechnen nach der Formel

$$(5) \text{ O.Z. M.} = 0,01 (94 \text{ Ar} + 63 \text{ H} + 100 \text{ P}_1) \quad ^1)$$

oder umgekehrt, wenn keine Podbielniak-Analyse vorliegt, den i-Paraffingehalt, allerdings nur bei genügend genauer Bestimmung der O.Z. des ursprünglichen Benzins und des Aromaten- sowie Naphtengehaltes desselben.

$$(6) \text{ P}_1 = \text{O.Z.M.} - 0,94 \text{ Ar} - 0,63 \text{ H} \quad ^1)$$

Das experimentelle und rechnerische Zahlenmaterial ist in den beigefügten Tabellengebracht. Wir erschließen daraus:

1. daß die O.Z. eines Benzins, wenn die Bestandteile desselben bekannt sind, sich mit einem Fehler meistens unter ± 3 Einheiten berechnen läßt. (vergl. auch Bemerkungen zu Punkt 3).
2. Daß indirekt damit die Möglichkeit, annähernd den i-Paraffingehalt aus dem i-Butangehalt des Gases nach Formel (2) zu berechnen, bewiesen ist.
3. Daß die O.Z. des Restbenzins sich nach Formel (1) und (4) in einigen Fällen ziemlich genau berechnen läßt, in anderen großen Streuungen auftreten. Dieses dürfte darauf zurückzuführen sein, daß einerseits nicht alle vorliegenden experimentell gefundenen Werte richtig sind, andererseits, daß die untersuchten Proben des ursprünglichen Benzins nicht ganz genau dem untersuchten Restbenzin entsprachen. Es wäre daher zweckmäßig, an Hand genauerer Unterlagen die Gültigkeit der aufgestellten Formeln nochmals zu kontrollieren.

Gleichzeitig wäre es wünschenswert, auch die Werte für die Konstanten zu überprüfen resp. durch O.Z.-Messungen der extrahierten Aromaten direkt zu bestimmen, sowie die Abhängigkeit dieser

¹⁾ vergl. Fußnote auf Seite 2

Konstanten von der mittleren Siedetemperatur festzulegen¹⁾.
Dass das vorliegende experimentelle Material nicht ganz sicher ist und die grossen Streuungen der errechneten Werte in der Hauptsache darauf zurückzuführen sind, zeigen die Fälle 4, 6 und 7. Dort haben wir z.B.

Fall	4	6	7
Okten-Z. Res.Meth.	94	92	90
" " Mot. "	78	76	77
Differenz	16	16	13
O.Z.R. Re-Bi. gef.	69	62	59
ber.	77	72	66
Differenz	+ 8	+ 10	+ 7.

Normalerweise ist der Unterschied zwischen O.Z.R. und O.Z.M. bei etwa 17 % Aromaten (z.B. Fall 1) gleich ca. 5 Punkte, bei 70 % Aromaten (Fall 13) rd. 14 Punkte. Nehmen wir diesen entsprechend für Fall 4, 6, 7 die wahrscheinlichen Werte für die Differenz O.Z.R. - O.Z.M. gleich 10, 11, 11 an, so erhalten wir

Fall	4	6	7
O.Z.Res. (korrigiert)	88	87	88
O.Z.Mot.	78	76	77
Differenz	10	11	11
O.Z. Re.-Bi. gef.	69	62	59
ber.	66	62	63
Differenz	-3	+ 0	+ 4.

also eine weit bessere Übereinstimmung. Demnach muss man annehmen, dass die vorliegenden Werte für O.Z.Res. in Fall 4, 6, 7 falsch bestimmt waren.

Abgesehen von den zufälligen Fehlbestimmungen scheint noch ein systematischer Fehler bei der Berechnung der

¹⁾ Vergl. H.Pier: Anforderungen der Verbrennungsmotore an Treibstoffe. (Schriften der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung Heft 9 (1939) S.43).

O.Z. Mot. des Restbenzins vorzuliegen, da der Fehler zwischen dem berechneten und gefundenen Werte mit höherem Aromatengehalt systematisch ansteigt und bei 60 - 70 % Aromaten rd. - 5 Einheiten erreicht. Bis zur Klärung dieser Erscheinung ist es zweckmässig,^{x)} bei der Berechnung das Endresultat für die O.Z. M. R.-Bi zu addieren:

bei 20 - 30 % Aromaten	+ 1	Siehe Tabelle 2
" 30 - 40 % "	+ 2	
" 40 - 50 % "	+ 3	
" 50 - 60 % "	+ 4	
" 60 - 70 % "	+ 5	

Wahrscheinlich beruht dieses in der Hauptsache auf einem Anstieg der O.Z. der Restnaphtene mit fortschreitender Dehydrierung.¹⁾
Zusammenfassend kann man somit zunächst sagen, daß unter Benutzung obiger Formeln die O.Z. des ursprünglichen Benzins, des Restbenzins ^{wie} so der i-Paraffingehalt sich rechnerisch zur schnellen Orientierung genügend genau erfassen lassen müssen, wenn sicheres experimentelles Material vorliegt. Andererseits können derartige Berechnungen auch umgekehrt zur Kontrolle des experimentellen Materials herangezogen werden. (Siehe auch beigegefügte Diagramme).

gez. B. Wehm

¹⁾ Die höher siedenden Naphtene lassen sich nämlich leichter dehydrieren als die niedrigsiedenden.

x) evtl. nur bei Dehydrierungs-Erkennung

Tabelle 1.

Oktan - Zahlen und Zusammen

(berechnet und experimentell)

Fall	1	2	3	4	5	6
Ofenblatt	2994	2920	3080	2925	3125	
Datum	28.12.30	28.11.39	20.2.40	30.11.39	12.3.40	
Kontakt	7501	7493		7493		
Produkt	P 1271 red.	P 1271 red.	Verfl.	P 1271 red.	Peoh	
% Aromaten im Bensen gefunden	17	32	39	48	48	
" Naphtane " " "	32	51	43	34	40	
" i-Paraffine im Bensen ber.n(2)	25	12	11	11	7	
" n-Paraff. im Bensen aus Δ	6	5	7	8	3	
O.S. Res. gefunden	78	79	83	94	91	
O.S. Not. gefunden	73	72	75	78	80	
O.S. Not. berechn.n.(5)	73	74	75	77	77	
Δ	± 0	+ 2	± 0	- 1	+ 3	
O.S. M. R.Bi gefunden	71	64	62	69	72	
O.S. M. R.Bi. berechn. n.(1)	71	63	64	77	71	
Δ	± 0	- 1	+ 2	+ 8	- 1	
O.S. M. R.Bi. gefunden	68	66	61	69	68	
O.S. M. R.Bi. berechn. n. (1)	69	62	63	64	67	
Δ	+ 1	- 4	+ 2	- 5	- 1	
O.S. M. R.Bi. berechn. n.(2)(4)	70	65	62	61	62	
Δ m. gef.	+ 2	- 1	+ 1	- 8	- 6	
O.S. M. Mittel berechn. R.Bi. n.(2)(4)	69	64	62	63	65	
Δ m. gef.	+ 1	+ 2	+ 1	- 6	- 3	
% i-C ₄ in C ₄ gef.	48	38	29	27	28	
% i-Paraff. in Paraff. ber.n(2)	81	70	60	58	59	
% i-Paraff. in R.Bi ber.	30	17,5	18	20,3	13,6	
% Paraff. in R.Bi ber.	37	25	30	35	23	
% Naphtene in R.Bi gef.	63	75	70	65	77	
% Re-Bi. ber.	83	68	61	53	52	

O.S. Not. für SO₂-Extrakt (Aromaten) gef. Δ 94,5 (Of.-Bl. 3038).

Seite 1.

Zusammensetzung von Benzinen
(experimentell bestimmt).

86

5	6	7	8	9	10	11	12	13
3125 12.340	3346 29.3.40	Stand 1.12.39	3165 19.3.40	3165 25.2.40	Zus. 12.6.40	Zus. 12.7.40	Or. 410 4.-13. 4.40 7360	Or. 410 18.-29. 4.40 7360
Rech	7723 P 1271	7019 P 1271 red.	7019 Verfl.	7019 Rech	7360 P 1400	7360 OV _{2a}	P 1347	P 1431 red.
	49	50	52	56	60,0	68	69	70
	40	35	34	37	17	23	11	9
	5	6	6	2	14	6	12	13
	6	9	8	5	9	3	8	8
91	92	90	86	91	—	99	97	99
80	76	77	73	78	83	85	84	85
77	76	75	76	78	81	85	84	85
- 3	± 0	- 2	+ 3	± 0	- 2	± 0	± 0	± 0
72	62	59	53	67	—	68	—	—
71	72	66	56	64	—	69	—	—
- 1	+ 10	+ 7	+ 3	- 3	—	+ 1	—	—
68	59	59	52	64	74	69	65	64
67	58	60	50	58	68	66	60	64
- 1	± 0	± 1	- 2	- 6	- 6	- 3	- 5	- 6
62	59	56	56	58	64	62	61	63
- 6	± 0	- 3	+ 4	- 6	- 10	- 7	- 4	- 6
65	59	58	53	58	66	64	61	64
	± 0	- 1	+ 1	+ 6	- 8	- 5	- 4	- 6
	15	10	12	6	30	34	30 ?	30 ?
	45	39	41	35	61	65	61	61
13,6	9,9	11,7	12,3	5,6	—	—	—	—
23	22	30	30	16	—	—	—	—
77	78	70	70	84	35	65	27	18,5
52	51	50	48	44	40	32	31	30

Orten - Zahlen und Zusammenfassung
(berechnet und experimentell)

Fall	1	2	3	4	
Ofenblatt	2994	2920	3080	2925	
Datum	28.12.30	28.11.39	20.2.40	30.11.39	
Kontakt	7501	7493		7493	
Produkt	P 1271 red.	P 1271 red.	Verfl.	P 1271 red.	
§ Aromaten im Bensen gefunden	17	32	39	47	
§ Naphthene " " "	52	51	43	34	
§ i-Paraffine im Bensen ber.(2)	25	12	11	11	
§ n-Paraff. im Bensen aus 1	6	5	7	8	
O.S. Res. gefunden	78	79	85	88	
O.S. Met. gefunden	73	72	75	78	
O.S. Met. berech. n. (5)	73	74	75	77	
Δ	± 0	+ 2	± 5	- 1	
O.S. R. R.Bi. gefunden	71	64	62	69	
O.S. R. R.Bi. berechnet n. (1)	71	65	64	66	
Δ	± 1	- 1	+ 2	- 3	
O.S. R. R.Bi. gefunden	68	66	61	69	
O.S. R. R.Bi. berech. n. (1)	69	64	65	67	
Δ	+ 1	- 2	+ 4	- 2	
O.S. berech. n. (2)(4)	70	66	64	64	
Δ n. gef.	+ 2	± 0	+ 3	- 5	
O.S. M. Mittel berech. n. (2)(4)	69	65	64	66	
R.Bi. Δ n. gef.	+ 1	- 1	+ 3	- 3	
§ i-C ₄ in O ₄ gef.	48	38	29	27	
§ Paraff. in Paraff. ber. (2)	81	70	60	58	
§ i-Paraff. in R.Bi ber.	30	17,5	18	20,3	
§ Paraff. in R.Bi ber.	37	25	30	35	
§ Naphthene in R. Bi gef.	63	75	70	65	
§ R-Bi. ber.	83	68	61	53	

2 (korrigiert).

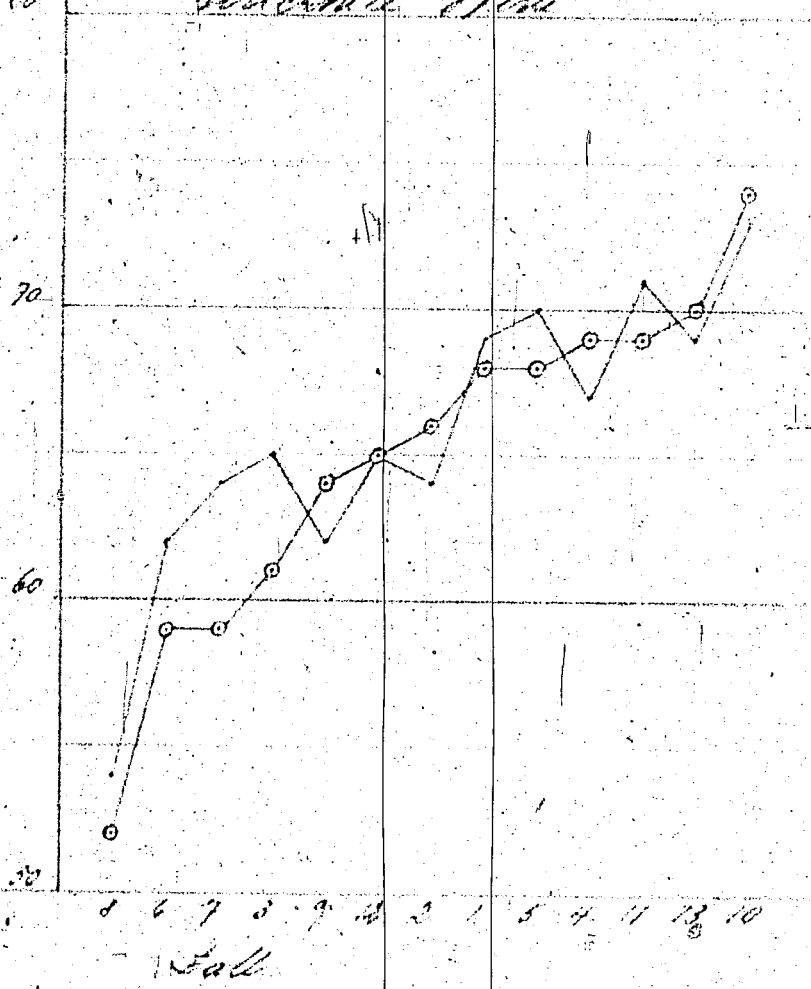
Zusammensetzung von Benzinen
(experimentell bestimmt).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2985	3125	3346	Stand	3165	3163				Zus.	Zus.	Of. 410	Of. 410
12.3.40	29.5.40	1.12.39	19.3.40	25.2.40	12.6.40	12.7.40	4.-13.4.	18.-29.			40	4.40
7723	7019	7019	7019	7019	7360	7360	7360	7360	P 1400	OV2a	P 1347	P 1431
Pech	P 1271	P 1271	Verfl.	Pech								red.
48	49	30	32	36	60	68	69	70				
40	40	35	34	37	17	23	11	9				
7	5	6	6	2	14	6	12	13				
5	6	9	8	5	9	3	8	8				
91	87	88	86	91	—	99	97	99				
80	76	77	73	78	83	85	84	85				
77	76	75	76	78	81	85	84	85				
3	± 0	- 2	+ 3	± 0	- 2	± 0	± 0	± 0				
72	62	59	53	67	—	68	—	—				
71	62	63	56	64	—	69	—	—				
- 1	± 0	+ 4	+ 3	- 3	—	+ 1	—	—				
68	59	59	52	64	74	69	65	70				
70	62	64	54	62	73	71	65	69				
+ 2	+ 3	+ 5	+ 2	- 2	- 1	+ 2	± 0	- 1				
65	62	60	60	62	69	67	66	68				
- 3	43	+ 1	+ 8	- 2	- 3	- 2	+ 1	- 2				
68	62	62	57	62	71	69	65	69				
± 0	+ 3	+ 3	+ 5	- 2	- 3	± 0	± 0	- 1				
28	15	10	12	6	30	34	30 ?	30 ?				
59	45	39	41	35	61	65	61	61				
19,6	9,9	11,7	12,3	5,6	—	—	—	—				
23	27	30	30	16	—	—	—	—				
77	78	70	70	84	35	65	27	18,5				
52	51	50	48	44	40	32	31	30				

Ordonnanz-Zahlen des Pflitz

62. Messung

gefundenen Werte
berechnete Werte



TITLE PAGE

5. Besprechungsbericht über den Erfahrungsaustausch in Pflitz vom 17.8-5.9.1942. Verhalten bei Hochgehen der Temperatur von Kohleöfen.
Report on the "Exchange of Experiences" conference held at Pflitz from 17.8 to 5.9.1942. Behaviour of coal stalls with a rising temperature. 17.8.1942.

Geheimstandort
Nr. 990.

17. August 1942. Nr./Ls.

Rechnungsabrechnung über

(5)

des Reichsministeriums für Volks- u. Lebensverhältnisse

Anschrift: Oberminister Wahl I. d. Reichsregierung
 Oberminister Kessel Volks-
 Oberminister Toppelt Lebensverhältnisse

Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs.

Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs. 700 m

Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs. 25,2 m (40%)

- 1) **Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs.** 25,2 m (40%)
Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben.
- 2) **Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs.** 25,2 m (40%)
Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben.
- 3) **Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs.** 25,2 m (40%)
Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben.
- 4) **Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs.** 25,2 m (40%)
Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben.
- 5) **Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs.** 25,2 m (40%)
Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben. Die Kosten der Verwaltung des Reichs sind in der Rechnung für die Kosten der Verwaltung des Reichs (Nr. 990) angegeben.

- 6) Anschließung der Glastechnischeventile.
 - 7) Nachfolgendes kurzes System mit Stickstoff und zur Reaktionsdruck-
höhe von 200 atm Wasserstoff aufgefüllt und Sauerstoffge-
halt (ca. 2 000 m³)
 - 8) Nach Fertigstellung des Funktionierens der Gaswegen wird sofort
mit Anschließungsprüfung begonnen.
 - 9) Ist Strom im Abstrich errichtet und funktioniert die Strom-
messung, wird der Druck auf Reaktionsdruck gebracht (etwa 10
atm) und der Ofen wie üblich wieder auf Min-
imalsystemtemperatur gebracht.
- 2) **Abnahme Sauerstoffgehalt:**

- 1) z.B. durch Verstopfung in Regeneration oder Verheißung.
Reaktor werden gelöst, Ofen von Reaktor abgetrennt und
Wasserstoffdruck wie unter A). Die Ofen werden unter Minimalsystem-
druck auf den System drücken verheißt und Ofen 1 mit
Anschluß über Abstrich Drucklos gehalten. Je nachdem,
wo die Verstopfung im Verheißsystem liegt, wird durch den Ofen
nach Reaktor Abstrich geführt.
- 2) z.B. durch Verstopfung im Reaktor, Reaktorhülle oder Re-
aktorhülle.
Reaktor werden gelöst, auf Anstrich umgestellt, Ofen von
Reaktor abgetrennt und Wasserstoffdruck wie unter A). Es wird
mit Anstrich über Regeneration und Verheißung durch Abstrich
der Reaktorhülle.
- 3) z.B. durch Verstopfung im Sauerstoff Reaktor werden gelöst,
auf Anstrich umgestellt, Ofen von Reaktor abgetrennt und
Wasserstoffdruck wie unter A). Vom Reaktor aus nachfolgend und
Reaktor weiterverheißt, wird ebenso gehandelt.

c) Abnahme Reaktor des Verheißens:

Reaktor werden gelöst, Sauerstoff abgetrennt, Reaktor von Reaktor
hülle abgetrennt und verheißt, die Ofen im Reaktor, mit Stickstoff
nachfolgend und der schnellsten Wege zwischen Verheißung und Ofen
eine Reaktor im Reaktor und Ofen durch Reaktorhülle über
Abstrich gehalten.

Reaktor im Reaktor 200 atm.

**Normale Reaktortemperatur der Ofen 25,9 mV (40°C) je nach Breite-
leistung.**

A) Abnahme normaler Sauerstoffgehalt:

Bei 25,9 mV wird auf Anstrich umgestellt. Eine Menge von 1 - 3 m³
Anstrich auf 30 m³ Reaktor hält zu Ofen 5 m³ Reaktor die Tem-
peratur aller Ofen herunter (20 m³ Reaktor bei 15 mV). Re-
aktor bei hoher Temperatur kann im Reaktor nicht durchgeführt
werden wegen 2 Reaktor im Reaktor.

Wissen wird von Protesten abgetrennt und entsorgt.

Bevor ich von diesem abhebe, sei mir noch gestattet

Entsorgung der Öl- und Fettabfälle durch die Abwasser- und Abgasreinigung ist möglich.

SECRET

[illegible]

Der Präsident des Ausschusses hat bei seiner Rede sehr
vielfach darauf hingewiesen, dass die deutsche Wirtschaft
auf dem Weltmarkt eine wichtige Rolle spielt und dass
die deutsche Wirtschaft in der Lage ist, die Welt zu versorgen.
Er hat auch darauf hingewiesen, dass die deutsche Wirtschaft
in der Lage ist, die Welt zu versorgen und dass die deutsche
Wirtschaft in der Lage ist, die Welt zu versorgen.

Industriefabrik. Die gewerbesteuer und Grundbesitzsteuereinsparnis kann sich auf 100.000 RM belaufen. In der normalen Feuerungsrichtung durchgezogene, das heißt nicht gewinkelte, Rohr von 200 mm Ø. In einer 100 mm Gewinkelten gewinkelten, bei der Feuerungsrichtung wird die Wärme mit gewinkelten Rohrleitungen mit 100 mm Durchmesser (240 cm) aufgeführt. Das Rohr führt dann über einen in einem Kesselraum für Wasserheizung (Übersetzung des Rohrs) sehr langen verfahrenen Rohrs (Ø 100 - 120 mm, 100 mm Ø, 100 mm Ø) der Kesselraum wird gleichmäßig

- 1) Das Spülen und Auffüllen des Ofens geschieht auch über die Kaltwasserleitung.

[illegible]

Signalung

Isoliert, mit Heizung versehen, wird aber seit Jahren nicht mehr geheizt. Kessel wegen im Winter Schwierigkeiten infolge von Auf-tauen von Wasser (Einfrieren). Seit in Öppen Belüftung ein-geführt ist, wurden keine Schwierigkeiten mehr beobachtet. Bei der Aufbaumontage in Ludwigshafen (Dom 35) sind 2 hintereinandergeschalte Wasserabstreifer angebracht, welche etwa alle 8 Tage abgetreift werden. Die Isolierung und Heizvorrichtung reicht bis etwa 100 m hinter diese Flaschen. Von da ab die Klinger Kasse ist weder geheizt, noch isoliert. Schwierigkeiten infolgek, traten bisher noch nicht auf. Abnorme CO-Mengen wurden durch Fernan-sende angezeigt.

Bei einer einmündigen NE-Analyse wird die Probezeit über eine gut gewählte Stunde (3 nm), die über eine 3er Linie in die Mitte der Leitung führt, vorgenommen.

Politik: Polizeieinsatz war früher nur bis zur Verteilungsgruppe begrenzt. Es traten Schwierigkeiten durch NE auf, insbesondere

zum Kammern in (P 32 mit Frischgas betrieben). Es sind hier verhältnismäßig hohe Leistungen mit geringen Durchflüssen vorhanden. Diese treten in den Frischgasleitungen der Betriebsmittel (Speiser für Schmelzungen usw.) Verstopfungen auf. Alle diese Leistungen werden beheizt. Ausserdem wurde bei Kammern in eine Wasserwaage angeschaut, welche den Ammoniakgehalt von 5-8 mg im Frischgas auf etwa 25 % davon vermindert.

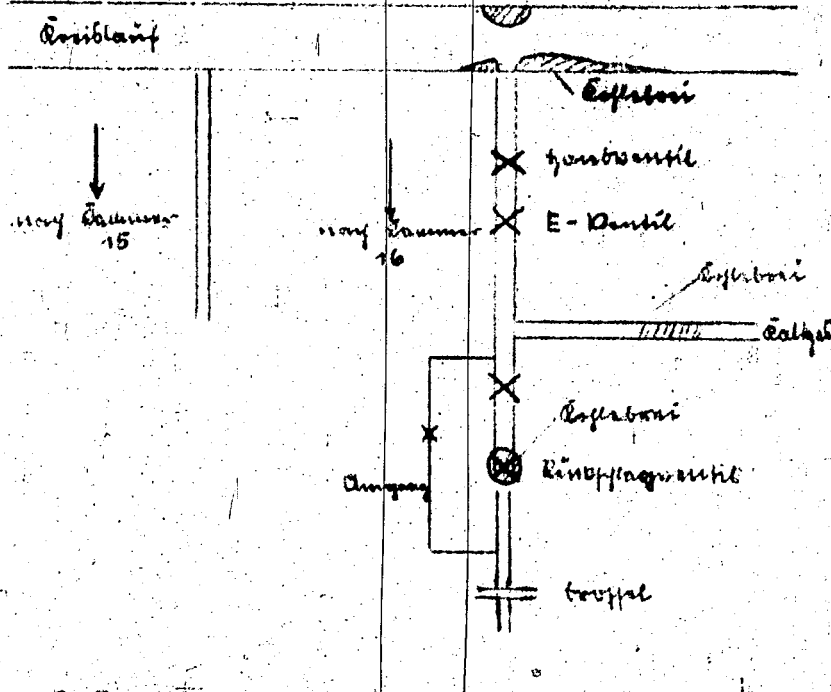
... Kanne 16 mit Kohlebrei versehen
... an der Abzugsstelle für ...

Die Öffnung des Kreislaufes
ventil am Kammern 16 mit Kohlebrei
siehe Skizze, an der Abgangsstelle
Kohlebrei gefunden. Analyse: 61 % Festes, 3-10 % Asche.

Skizze 2.

Explosion

100



schlingensichtl. erl. war, ist nicht bekannt. Beim Unfall am 25.6.62

wurde durch den teilweise gelieferten Zugang gestützt und in der
 Gesamtheit signifiziert. Nach dem Unfall wurde in Zugang freier
 Zustand gebracht.

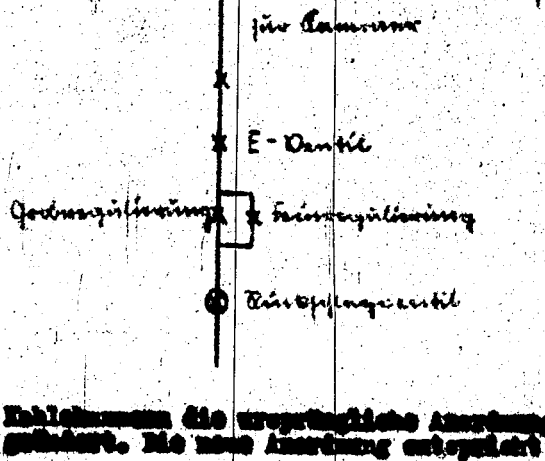
Letzte Zeit an Gastung an den Rändern des Nationalsozialismus
Gefühl, gewonnen durch Zurückweisen von Ehrlichkeit in den National-
ismus (nicht mehr) auf.

Die Aussagen durch Sachverständigen von Taktwerk in den Medien
lauf werden nicht auf.

Informationen hat Nachschlagsverfälle ohne Wirkung.

100

(continued)

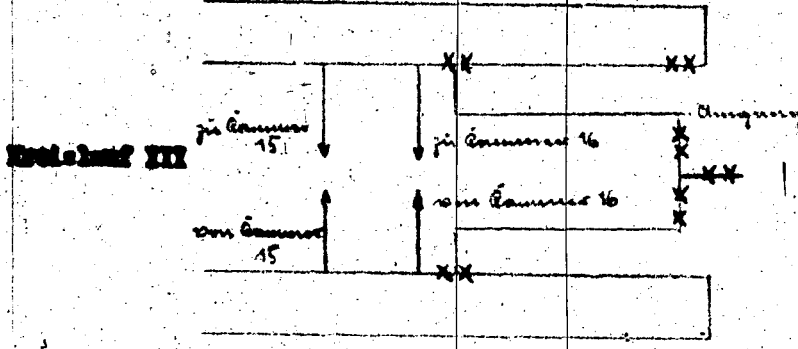


+

100-443887-100

zu ... 15 zu ... 16

wurde folgendermaßen geändert:



Bedurch kann der Kreislauf III unmittelbar hinter den Zugang zur Kammer 16 abgeleitet werden. Ausserdem erlaubt der nun angelegte Zugang von Hineinleitungen des Kreislaufs III durch verstellbare Öffnen Stellung in den bis dahin noch nicht in Betrieb befindlichen Teilen zu erzeugen. Nach Verfahren des Kreislaufes schließt das Hineinleitungen durch Öffnen der letzten Ventile gegen Kreislauf II und Schliessen des Zugangs.

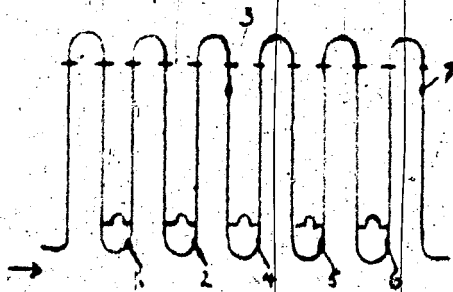
Der Zeit ist der Kreislauf II abgehangt (Vorführen des Kreislaufschlagers). Auch bei diesem Kreislauf wurde der geschlossene Zugang bereits angebracht.

In den Hineinleitungsventilen werden 5 mm Stahlkugeln verwendet, da die 6 mm Kugeln bereits gebrochen sind (Drehen sind zu schenken).

Elektrischer Versuch zur Feststellung der Wärmeabfuhr.

Die Elemente wurden bisher mit Ausnahme von 2 Elementen an unteren Magnethalbogen ausserhalb der Stromführung angebracht.

z.B. Element 6:

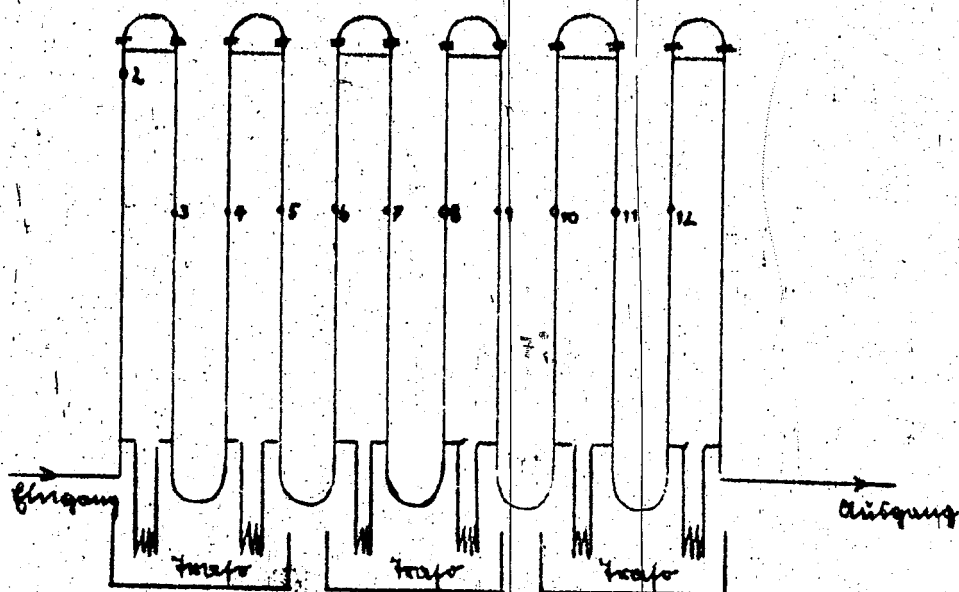


Temperaturlage dieser Kammer am 25.7.1942.

Element	1	2	3	4	5	6	7	Belastung
mV	29,5	21,0	21,5	21,5	21,0	21,9	23,9	Summe 1560 mV.

Durch Messungen an einer beheizten Probekammer wurde festgestellt, dass sich in der Mitte der Magnethalbogen die höchsten Temperaturen auftraten.

Bei der im Betrieb befindlichen Kammer 6 wurden bereits, bevor man dies wusste, eine Reihe von Messungselementen in der Mitte angebracht.



Beobachtung:

26.8.42, 15^h

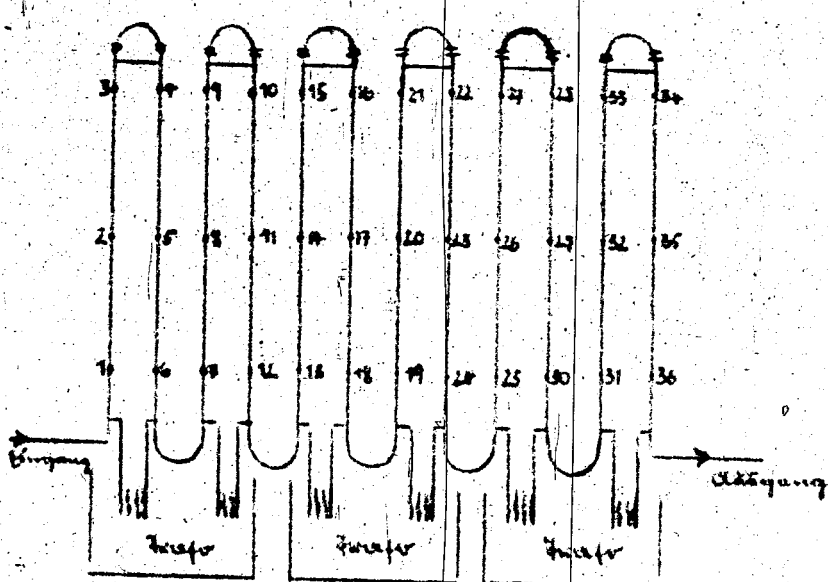
Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
mV	20,6	20,6	21,4	21,7	22,4	19,8	26,0	24,0	20,4		20,2	25,8	21,1

Belastung $320 + 220 + 320 = 860 \text{ W}$ $12,144 \text{ A}$ 20 mV

Bei diesem Verhalten sind die Heizer mit Steinen isoliert zwecks besseren Wirkungsgrades;

Bei Bauarbeiten des durch Flammen eines Rohres ausgefallenen Elektroverheizers Nummer 7 wurde folgende Elementanordnung getroffen:

- 9 -



Temperaturen 24.8. 1951

26. Klasse:

Element	mV	Element	mV
1	18,7	19	19,0
2	19,0	20	19,0
3	19,0	21	19,1
4	19,2	22	19,0
5	19,2	23	19,2
6	19,0	24	19,3
7	19,0	25	19,0
8	19,2	26	19,1
9	19,2	27	19,2
10	19,0	28	19,1
11	19,1	29	19,2
12	19,0	30	19,2
13	19,0	31	19,0
14	19,1	32	19,2
15	19,1	33	19,3
16	19,1	34	19,3
17	19,0	35	19,3
18	19,0	36	19,3

- 10 -

- 10 -

Anordnung an Elektroverhältnissen Industriehafen

Die Elemente sitzen alle innerhalb der Stromdurchflussröhren. An mehreren Stellen sind Reserveelemente angetraut, die bei Ausfall der normalen Elemente auf den Tasterkasten angeschlossen werden können.

Arbeiten der Kammer nach Abstellen oder Ausfall.

Leuna: Es wird bei etwa 6 mV im Vorheizer gespült. Die Spülung erfolgt auch durch die Kaltgasrohre. Zur Kontrolle der Spülung wurden die Elemente (Anspringen der Temperaturen) vorgelegt, sodass der Stromverbrauch festgestellt werden kann, was insbesondere bei Regeneratorkomplexen von Wichtigkeit ist.

Ofenentschlammungsleitungen.

Leuna: Die Ofenentschlammungsleitungen werden durch den aufsteigenden Sand ausgeschliffen. Leuna führt deshalb von Zeit zu Zeit Kontrollen der Leitungen durch Herausnahme von Krummen durch. Jede Kammer in Leuna hat zwei Entschlammungsleitungen. Es ist besonders darauf zu achten, dass Material, das bereits in Entschlammungsleitungen eingeklebt war, an keiner anderen Stelle mehr verwendet wird.

Witten: Da in Witten mehrere Kammer an einer Entschlammungsleitung an den Turm hängen, kann hier eine solche Kontrolle nur durchgeführt werden, wenn alle diese Kammer abgestellt sind. Bei einer solchen Gelegenheit ist jedoch eine Kontrolle vorgesehen. Es wurde bisher nur Schluff im Schluff des Turmventils beobachtet. Die Entschlammungsleitung in Witten steht dauernd unter 700 mm Öldruck. Gegen den Turm über wird durch 4 eingebaute Druckschleusen der Druck auf etwa 300 mm gesenkt.

Anschluss von Entschlammungsventilen.

Leuna: Leuna hat keine Kaltgasverührung zwischen den Ofen. Die Kaltgasmenge wird möglichst tief im Ofen abgegeben. Diese Kaltgasmenge bleibt möglichst konstant, reguliert wird mit den Gasen Kaltgasmenge im oberen Ofenteil. Der Ofen wird so gehalten, dass der Ofeneinsatz (Vorheizeranfang) konstant gehalten wird und der Ofeneinsatz beobachtet wird. Leuna hat auch schon nach Ausfall der Ofenelemente allein nach Ausgasdruck gemessen. Dabei wurde erhöhte Ausgasdruckeher wahrgenommen wird, ist auch keine Gefahr für Ofen innen zu befürchten.

Witten und Industriehafen: Bei Störfällen kann ohne ständige Beobachtung der Kammer nicht gefahren werden.

Wasserversorgung in Industriehafen.

Leuna: Leuna gibt Wasser oben auf den kalten Regenerator und zur Nachschäler. Früher wurde das Wasser unten in die Stahlschicht

- 11 -

Wasserspeisung: Dabei wurde starke Korrosion (Salzsäurebildung) an diesen Stellen beobachtet.

Wasser: Die Wasserspeisung erfolgt in die Steigleitung unter Verwendung des Kugelhahners und der Produktkühler. Korrosion wurde nicht beobachtet.

Wasser: verwendet zur besseren Verteilung des Wassers Löschwasser-Mittel.

Wasserspeisung: Wasserspeisung wie Leuna.

Stromausfall:

Leuna: Die Umlaufpumpen sind Dampfmaschinen, weiter sind 4 mit Gasantrieben angetriebene Pumpen vorhanden. Bei Stromausfall (starker Unfallschlag) laufen die Umlaufpumpen mit vermindelter Leistung weiter.

Witten: Witten hat zur Zeit nur elektrisch betriebene Umlaufpumpen, weil aber noch 4 Dampfmaschinen einstellbar. Es sind zwei Stromnetze vorhanden, wovon jedes Netz noch 2 mal unterteilt ist, so dass jeweils bei Ausfall des einen Netzes nur 1/2 der Umlaufpumpen ausfällt.

Es ist wie in Gelsenberg nur ein Teil der Umlaufpumpen auf das andere Netz umschaltbar. Zur Zeit wird daran gearbeitet, alle Pumpen automatisch auf das andere Netz umzuschalten zu lassen. Bei Stromausfall werden vom Elektrobetrieb zunächst Pumpen gestoppt, damit die Umlaufpumpen mehr Strom erhalten. Dabei wird eine Verminderung der Gasmenge und Druckabfall im Lauf gemessen, jedoch bleibt die Sumpfhase von jeder Reduzierung verschont, da die Gasphase in erster Linie zurückgenommen wird.

Witten: Die Umlaufpumpen sind elektrisch angetrieben. Es sind 2 Netze vorhanden, welche aber nicht automatisch umschaltbar sind.

Bestellen beim Herabfahren von Kreisläufen:

Leuna: Je nachdem, ob es längere oder kürzere Teile sind, welche herabgeführt werden, wird verschiedenes Verfahren. Es kommt auch darauf an, wie die Temperatur der herabzuführenden Teile ist. Leuna hat keine Kompensationsstößen und muss deshalb vorsichtig vorgehen, um Undichtigkeiten zu vermeiden. Es kam in Leuna vor, dass sich an kalten Kreislaufteilen (Druckstöße) Wasser kondensiert hatte. Die Umstellung erfolgt grundsätzlich nur bei Tag und einer guten Witterung. Das Öffnen des letzten Schiebers wird über 1 - 2 Stunden verteilt.

Witten: Sumpfhase: Keine Maßnahmen:

- 1.) Bei Wartungen am Kreislauf werden die Kohlekammern von Druck abgenommen und die Temperatur um 0,5 - 0,7 °C erniedrigt, um beim eventuellen Hochgehen durch Gasanfall Gefahren zu vermeiden.
- 2.) Bei Kreislauf III wurde der 50 m lange Saug durch Verstellen der Schieber am dem Abgang Kammer 25 dicht gemacht, verschlossen.
- 3.) An den Absperrungen wurden Umklänge (30 mm) zwischen Druck und Saugseite angebracht (Abgänge zwischen dem 2. Abschlussschieber)

Das Hineinhängen eines Kreislaufs geschieht so, dass Druck- und Saugseite bei geschlossenem Absperrventil und geschlossenem Zugang durch provisorische der Leitungen von der Druck- bzw. Saugseite aufgefüllt werden. Dabei ist die Kreislaufdifferenz des hinstehenden Teiles geschlossen. Dauer des Auffüllens ca. 24 Stunden. Dann werden die Ventile an der Trennstelle langsam geöffnet und durch den Zugang 12 Stunden lang vorsichtig durchströmung gegeben (ca. 20.000 m³) bis der neue Kreislaufteil gut durchströmt ist. Als Trennstelle ist dasjenige Ende des neuen Kreislaufs aufzufassen, von wo aus aufgefüllt wurde (auf der Druckseite von der Seite der Pumpen her, auf der Saugseite von der Seite des vachseher). Vor Zugangöffnen werden die Bedienung der Kreislaufdifferenzhaltung des anderen Kreislaufes und die Leute an den Gaszählungen und an den Öfen derjenigen Kammern verständigt, welche in diesen Kreislauf hängen. Dann wird zur Öffnung der Schieber zur Kammerseite des Kreislaufs hin geschritten. Die volle Öffnung dieser Schieber dauert etwa 1 Stunde. Hinterher wird der Zugang langsam geschlossen. Bis 3 Stunden nach dem Hineinhängen eines neuen Kreislaufs wird keine Änderung an der Kammer vorgenommen.

Die Druckseite der Kreislaufe ist nicht isoliert, die Temperatur (Kompressionswärme) der Rohre beträgt ca. 60-70°. Die Saugseite ist vollständig geheizt und isoliert und hat eine Temperatur von 85°. Die Temperaturen werden gemessen durch runde aufgebundene Thermometer und durch Rundgänge kontrolliert und notiert.

Abhängen eines Kreislaufteiles.

Der abhängende Kreislauf wird nach Schliessen der Druckdifferenzhaltung zuerst druckseitig durch langsames Schliessen des kammerseitigen Absperrventils strömungslos unterbrochen (Dauer 1 Stunde). Zeigt sich keinerlei Störung, wird der Kreislaufteil, soweit er herausgehängt werden soll, auch pumpenseitig abgeriegelt. Analog die Saugseite.

gez. Rank

gez. Hall.

TITLE PAGE

6. Kohlenwasserstoffsynthese aus CO , H_2 . Schaumförmige.
14.8.1942.

Hydrocarbon synthesis from CO , H_2 . Emulsion
method. 14.8.1942.

Frame Nos. 99 - 102

5

[illegible]

20 Feb

2

INTRODUCTION:

Contact:

Der Kontakt wird in einer Konzentration von 0,35 - 0,40 kg pro 1 Ltr. Dampf verwendet.

Der Konsument wird in einer Konzentration
Ihr. Sumpf verwandelt.
Die Leistungen betragen 100 %.

Die Leistung beträgt in 1,5 cm-Ofen:
80 W -cm Reinsine/cm Summe bei 250°

3. Produkte.

164 g Primärprodukte (fest u. flüssig einschl. 9 g Wert-

stor

Produktionsart: 100%

Siedebereich	Ges. A. flüss. + fest-100	Alkohole %	Olefine %	Paraffine %	Ester und Säuren %	u. a.
- 50°	4	0	85	12	3	
50 -100°	20	5	83	7	5	
100 -150°	16	15	67	11	7	
150 -200°	10	12	62	20	6	
200 -250°	12	12	63	17	8	
250 -300°	10	10	54	25	11	
300 -350°	8	5	45	38	12	
über 350°	20	-	-	-	-	

3

11

Die Produktverteilung Seite 2 ist nur ein Beispiel, z.B. läßt sich auch folgende Produktverteilung erhalten:

Benzin	- 200 ⁰ g	15%
--------	----------------------	-----

Benzin	- 200°C	45%
Mittelöl	200 - 350°C	40%
Paraffin	über 350°C	15%

Paraffin	über 350°	15%
Leuchtgrad der Produkte:		25

Verzweigungsgrad der Produkte	25 - 28% (nach älteren Bestimmungen)
des G4	15%

Apparative Angaben mit Größen

Primär-Produkt, flüssig und fest.

Ofen: 950 cm Ofenraum bei 250° Fahrtemperatur

600 " " " 275^c

Dazu kommen jeweils noch 20% Ausgaberaum.

1.) 1 120°-Ab

- 2.) 1 Kühlwasser-Abstreifer (für Paraffin und Mittelöl)
3.) 1 -40°-Abstreifer (für Schwerbenzin)
Gegebenenfalls ist mit 3) noch eine Ölwanne zu verbinden.
- Verarbeitung zu Verkaufsprodukten:

1.) Gasol: Es ist zu 80% unge
ohne Schwierigkeit

- ohne Schwierigkeit polymerisieren, alkylieren usw.
- 2.) Alkohole im Produktwasser:
- Sie bestehen in der Hauptsache aus Äthanol und werden vor der Destillation zweckmäßig entsäuert.
- 3.) Benzin: Es wird durch Überleiten der Dämpfe über aktive Tonerde bei 380 - 400° von Sauerstoff befreit (Durchsatz $\frac{1}{4}$ pro Stunde) und anschließend über Terrana bei 200° raffiniert (Durchsatz $\frac{1}{6}$ pro Stk).
- das bei 250° hergestellte Benzin hat die Oz 70 (Res.)
" " 275 " " " Oz 75 "
- das über Tonerde gegangene Benzin eignet sich mit 70

4.) Mittelöl:

Es läßt sich ohne weiteres als Dieselöl von der Ca.Z. 70 verwenden.

Außerdem lassen sich daraus gute Schmieröle, sowie Sulfonate und Oxoproducte herstellen.

5.) Paraffin:

Es läßt sich zu 70% zu Mittelöl mit 70% Olefin-gehalt kracken.

Hydriert läßt es sich wie Fischer-Paraffin zur Paraffin-Oxydation verwenden.

5. Graphische Stoffbilanz:

6. Energien und Bedienung zu 4.

(für eigentliche Synthese einschl. Aufarbeitung)

Strom	3 120 kW
Dampf	12,5 t/Std.
Wasser	3 500 m ³ /Std.
Kraftgas	2 · 10 ⁶ Wh/Std.
Arbeiter	71 Mann/Schicht

gez. Michael

TITLE PAGE

7. Schmierölerstellung aus Syntheseprodukten.

The manufacture of lubrication oils from synthetic products. 17.9.1947.

Form No. 17

⑦ Schmierölherstellung aus Syntheseprodukten.

Aus den Produkten der Schaumphase lassen sich durch Polymerisation der Olefine bzw. durch Chlorierung des Paraffins Schmieröle herstellen.

Das Schwerbenzin der bei 250° ausgeführten Synthese gibt nur, oberhalb 150° abgeschnitten, einen guten V.I. Es bedarf erst noch einer Raffination mit 80%, bevor es polymerisiert werden kann. Das Mittelöl kann unmittelbar benutzt werden. Das Paraffin muß chloriert werden und vor der Chlorierung noch einer Hydrierung unterworfen werden.

Aus dem Schwerbenzin und dem Mittelöl enthält man durch Polymerisation Autoöle, die als leichte Komponente von Flugzeugmotorenöl verwendet werden können. Aus dem Paraffin erhält man durch Chlorierung ein Heißdampfzylinderöl.

Die Ausbeuten sind folgende:

Ausgangsstoff	Anfallquote bezogen auf öligen Anfall	Behandlung	Produkt	Ausbeuten bezogen auf Fraktion	gesamten öligen Anfall
Schwerbenzin 150-200°	12 %	raffin.u. polymerisieren V.I. 86	Autoöl	30%	4 %
Mittelöl 200-350°	42 %	polymerisieren V.I. 85	Autoöl	40 %	17 %
Paraffin 350°	13 %	hydrieren u. chlorieren	Heißdampfzylinderöl	50 %	7 %
					28 %

Hierzu könnten noch 4 % Propylenschmieröl gerechnet werden, das sich aus den anfallenden 4-5 % Propylen herstellen ließe.

gez. Michael

205896

INHALT

DHD-Versuche im 40 Liter-Ofen (3 DHD-Ofen mit Zwischenanfeuerung, 1 Raffinationsofen).

DHD experimente in the 40 lit furnace.

DHD furnace with intermediate refeeding.

1 refining furnace.

Page Nos. 103-104

⑧ DHD-Versuche im 40 Liter-Ofen (3 DHD-Ofen mit Zwischenanfeuerung, 1 Raffinationsofen).

Verarbeitung von 5058/6434-Benzin Scholven auf Benzin mit 165° Endpunkt.

Zusammenfassung.

Scholvener 5058/6434-Benzin wurde im 40 Ltr.-Ofen 60l bei Arbeitsdrucken von 20, 34 und 40 atm und adiabatisch abfallender Temperatur zu Hochleistungskraftstoff dehydriert.

Bei 50 atm-Arbeitsdruck wurde unter den günstigsten Arbeitsbedingungen bei einer Zyklusdauer von 20 Stunden 78 Gew.% stabilisiertes Benzin -165° mit einem Aromatengehalt von 68-69 Gew.%, sowie ca. 5 Gew.% Redestillationsrückstand erhalten. Die Gesamtausbeute an flüssigem Anfall lag damit um ca. 3,5 % höher als bei früheren mit einem ähnlichen Bäspritsprodukt im 100 Liter-Ofen durchgeführten Versuchen (vgl. 7. DHD-Bericht v. 26.10.40 von Dr. Do).

Bei 20 atm Arbeitsdruck betrug bei etwa dem gleichen Aromatengehalt die Ausbeute an stabilisiertem Benzin 77 Gew.%, daneben fielen 8 % Redestillationsrückstand an.

Die Überladekurve eines bei 50 atm hergestellten DHD-Hochleistungskraftstoffes lag erwartungsgemäß um 2 1/2 atm über der Überladekurve des RLM-Vergleichskraftstoffes OV2b.

205821

Einleitung.

Die Verarbeitung von 5058/6434-Benzin Scholven in 40 ltr.-Ofen auf DHD-Benzin geschah hauptsächlich aus zwei Gründen: Einmal wurden einige Tonnen DHD-Hochleistungskraftstoff als Ausgangsmaterial für die Herstellung reiner DHD-Aromaten durch Extraktion benötigt. Zum anderen erschien es wünschenswert, noch einmal zu zeigen, daß aus Steinkohlensin nach dem DHD-Verfahren ein Hochleistungskraftstoff erzeugt werden kann, dessen Überladekurve im Minimum um 2 1/2 atm über der CV-b RLM-Überladekurve liegt. Die Versuche gaben Gelegenheit, den Einfluß der verschiedenen Reaktionsbedingungen, so vor allem den Einfluß des Druckes, der Gasmenge und der Temperaturverteilung auf die Gas- und Koksbildung, die Benzinqualität und den Redestillationsrückstand genauer zu untersuchen und auf diese Weise die günstigsten Bedingungen festzulegen.

Als Dehydrierkontakt wurde eine im Betrieb vor längerer Zeit (Sommer 1941) hergestellte Charge von K 7935 (aus Paß 1-5 und 12-17 vom Schüttgewicht 0,61 verwendet. Versuche in einem 1000 qcm-Ofen (503 I v. 27.12.41 bis 10.7.42) ergaben für diesen Kontakt im Vergleich zu K 7360 Ch. 6 folgende Noten 1):

Kontakt	Note für	
	Temperatur	Ausbeute
K 7360 Ch. 6	100	100
K 7935	ca. 90	ca. 75-80

- 1) 10 Punkte weniger in der Bewertung bedeuten: 10% höhere Temperatur bzw. 1 % schlechtere Ausbeute.

Vordestillation.

Ca. 8 Tonnen von 5058/6434-Abstreifer Scholven P 1400 (KW 514 885 v. 5.2.42; KW 508 579 v. 16.1.42) wurden durch Destillation in Leichtbenzin bis ca. 80°C, Schwerbenzin 80-175°C und Mittelöl >175°C zerlegt. Die folgende Tabelle enthält für die einzelnen Destillationen Bilanzen und Untersuchungen der Leicht- und Schwerbenzinfractionen. Bei den Bilanzen ist zu berücksichtigen, daß bei den einzelnen Destillationen ca. 2,4 bis 3,5 %¹⁾ leichte Anteile, überwiegend gelöstes Butan und Pentan, verloren gingen. Die Leichtbenzine enthielten nach der Destillation noch ca. 2,2 bis 2,4 %¹⁾ gelöstes Butan. Der Vergleich der Anilinpunkte der Schwerbenzinfractionen zeigt, daß das Verhältnis von 5058- zu 6434-Abstreifer im P 1400 aus dem KW 508 579 etwas größer ist als im P 1400 aus dem KW 514 885. Demnach ist zu erwarten, daß das Schwerbenzin aus dem Abstreifer des KW 508 579 bei der Dehydrierung eine etwas bessere Ausbeute, aber eine schlechtere Produktqualität ergibt als die übrigen Schwerbenzine. Zu erwähnen wäre noch, daß die Siedegrenzen des Schwerbenzins der Destillation vom 26.1. etwas niedriger liegen als die der übrigen Schwerbenzine. Dies hat eine niedrigere Produktionsausbeute und einen kleineren Redestillationsrückstand zur Folge.

Versuchsverlauf.

Nach einem Vorversuch wurden 14 Betriebsperioden von 14 bis 42 Stunden Dauer durchgeführt und Teilperioden von 16 Stunden (bzw. bei einigen Versuchen 12 und 24 Stunden) bilanziert. Summische Versuche wurden adiabatisch d.h. ohne Wärmezufuhr von Wärmeabfuhr nach außen gefahren. Die Ofeneingangstemperaturen wurden bei der Mehrzahl der Versuche von Ofen 1 nach Ofen 3 um 0,5 mV/Ofen ansteigend gestaffelt, da in früheren Versuchen diese Fahrweise als besonders vorteilhaft erkannt worden war. Bei den übrigen Versuchen wurden für alle 3 DHD-Ofen gleiche Eingangstemperaturen angegeben. Bei einigen Versuchen wurden die Temperaturangaben nur unvollkommen eingehalten. Der Arbeitsdruck betrug bei 7 Betriebsperioden ca. 30 atm, bei 6 Betriebsperioden ca. 20-25 atm und bei einer Betriebsperiode 34 atm. Die Gasmenge wurde von 1,0 bis 2,5 cbm/kg Einspritzung, der Durchsatz von 0,31 bis 0,43 kg/l x Std. variiert. Die Temperatur des Raffinationsofens schwankte zwischen ca. 245°C und 357°C. Im einzelnen sind die Versuchsbedingungen in Anlage 1 enthalten.

1) bezogen auf Gesamtbenzin.

Auffällig sind zunächst die im Vergleich zu den übrigen Versuchen niedrigen Produktmengen der Versuche 3 und 9 (4. und 5. Spalte der Tabelle). Sie liegen, wie aus Karvenblatt 5 hervorgeht, auf gleichem Aromatengehalt bezogen um 6-8 % niedriger als die Ausbeuten der übrigen Versuche. In Übereinstimmung damit war bei diesen zwei Versuchen der H_2 -Partialdruck des Kreislaufgases niedrig und die Koksbildung (vor allem bei Versuch 3) hoch. Dieses Ergebnis ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Versuche 3 und 9 mitteilig sehr ungleichmäßig gefahren wurden, wie der Vergleich des Verlaufs dieser Versuche mit dem Verlauf eines Versuchs mit guter Ausbeute (Versuch 4) zeigt (s. Karvenblatt 1 bis 3).

Nach früheren Versuchen mit rumänischem Schwerbenzin (vergl. Ber. Nr. 19171 v. 25.8.) hatte nicht nur die Gleichmäßigkeit der Fahrweise, sondern auch die Verteilung der Dehydrierreaktion auf die einzelnen Ofen einen Einfluß auf die Ausbeute und Koksbildung. In qualitativer Übereinstimmung damit liefert Versuch 10, bei dem 62 % der neugebildeten Aromaten $>100^\circ$ im Ofen 1 gebildet wurden, bei gleichem Durchsatz und praktisch gleicher Gasmenge eine um 1 bis 2 % (bezogen auf gleichen Aromatengehalt) geschätzte Ausbeute und eine doppelt so hohe Koksmenge wie die Versuche 4 und 10, bei denen nur 37 bzw. 42,6 % der neugebildeten Aromaten $>100^\circ$ im Ofen 1 entstehen.

Eine Verringerung des Durchsatzes von 0,4 auf 0,3 kg/l x Std. hat praktisch keinen Einfluß auf Ausbeute und Produkteigenschaften (Versuch 5). Möglicherweise kann die bei dem Durchsatz von 0,3 kg/l x Std. erzielte Ausbeute von 82,6 % an stabilisierten Abstreifer (bei 72 % Aromaten) eine Kleinigkeit durch Erniedrigung der Ringungstemperatur von Ofen 1 verbessert werden (Aromatenbildung $>100^\circ$ im Ofen 1 in % der gesamten Neubildung : 52,6).

Erwartungsgemäß nehmen mit steigendem Aromatengehalt in stabilisierten Abstreifer die Koksbildung, die Anteile $>100^\circ$ in stabilisierten Abstreifer und Benzol-165 $^\circ$, ferner der Dampfdruck und die Restbenzolektanzahl des stabilisierten Benzins zu, während sich die Menge an Redestillationsrückstand nur wenig ändert (Karvenblatt 5).

Ein Einfluß des Refraktionsofens auf die Jodzahl des Anfallproduktes ist bei einer Temperatur von 262 $^\circ$ C noch nicht festzustellen, erst bei Temperaturen von 305 $^\circ$ C bis 357 $^\circ$ C tritt eine Verbrennung der Jodzahl um ca. 3 Punkte ein.

Ergebnisse bei 20-25 atm Druck.

111

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigsten den Anlagen 1 bis 4 entnommenen Zahlen.

Tabelle

kg-Druck atm	14	17	14,5	12	14,6	14,5
Durchsatz kg/l z Std.	0,30	0,32	0,38	0,39	0,40	0,40
ohne Gas/kg Einspritzung	2,4	2,4	2,37	2,05	1,0	2,5
Zyklusdauer Std.	16	16	16	16	16	12
Temperaturen						
Eingang → Ausgang						
Ofen 1	527→454	525→463	501→463	517→476	528→485	510→454
" 2	530→519	528→527	503→485	515→493	533→522	513→474
" 3	528→527	527→525	515→508	517→517	533→530	520→501
Temperatur des Reffinat.-Ofens	246	248	308	305	253	305
% Ausbeute an stab. Abstreifer	83,8	84,7	89,4	86,8	84,8	88,4
% Ausbeuten an stab. Benzol -165°	75,5	77,9	—	79,7	77,9	—
% Koks	0,24	0,18	0,10	0,16	0,27	0,14
stab. Abstreifer % - 100°	31,5	34	31,0	32	36	22
% Aromaten	72,5	72,5	61,5	62,5	68	63,5
% Aromat. 100°/ Neubildung in %	%	%	%	%	%	%
nach Ofen 1	49 47,4	47 42	40 43,7	42 45,2	39,5 36,2	40 44,8
" Ofen 2	73 82,5	72 79,5	58 74	60,0 74,0	65,4 73	59,5 78,9
" Ofen 3	87 98,6	85,5 98	74 101	75 98,5	84 99,3	73 102
" Ofen 4	88 100	87 100	73,5 100	76,0 100	94,5 100	72 100
Jedzahl (n. Mann 38)						
nach Ofen 1	8,4	7,6	9,0	13,8	13,1	7
" 2	9,6	9,3	8,8	12,4	11,4	7,9
" 3	8,6	8,3	8,9	7,8	11,9	8,9
" 4	8,6	7,4	6,6	5,5	11,2	6,9
stab. Benzol -165° red.						
Dampfdruck	0,258	0,279	—	0,239	—	—
% - 100°	36,5	42,3	—	35	39,9	—
% Aromaten	70	72 ?	—	60	65,0	—
Reffinat						
O.S. Motor	68	68	—	66	70,0	—
Einspritzprod. W 1400 60-175°						
Reakt.-Daten	11.2.42	11.2.42	11.2.42	11.2.42	26.1.42	27.2.42
Bilanz nach Std.	3	4	4	4	3	4,5
Betriebsperiode	17/18.2.	15/16.2.	3/4.3.	1/2.3.	8/9.2.	14/15.3.
Versuchsnummer	7	6	12	11	2	15

Hinsichtlich Gleichmäßigkeit der Fahrweise und Verteilung der Dehydrierreaktion auf die einzelnen Ofen sind zwischen den einzelnen Versuchsperioden keine größeren Unterschiede vorhanden. Lediglich bei Versuch 2 wurde Ofen 1 merklich schwächer belastet als bei den übrigen Versuchen. Da jedoch bei diesem Versuch eine Destillationscharge mit niedrigeren Siedegrenzen als bei den übrigen Versuchen benutzt wurde, bei der von vornherein niedrigere Produktausbeuten zu erwarten sind, können keine Schlüsse bezüglich des Einflusses der Fahrweise auf die Ausbeute gezogen werden.

Die Koksbildung nimmt mit steigendem Aromatengehalt im Abstreifer zu. Bei Versuch 2 liegt die gebildete Koksmenge für den gleichen Aromatengehalt um 0,1 % (bez. auf Einspritzung) höher als bei den übrigen Versuchen. Dies ist wahrscheinlich auf die erheblich kleinere Kreislaufmenge dieser Versuchsperiode zurückzuführen (10 cbm/kg Öl gegenüber 2,1 - 2,5 cbm/kg Öl) (Kurvenblatt 6).

Die Gesetzmäßigkeiten zwischen Dehydrierungsgrad (gemessen durch den Aromatengehalt des stabilisierten Abstreifers) und Produktqualität (% - 1000 des stabilisierten Abstreifers und Benzins, Dampfdruck und Restbenzinoktanzahl des stabilisierten Benzins sowie Menge des Redestillationsrückstandes) sind die gleichen wie bei einem Arbeitsdruck von 50 atm (vgl. Kurvenblatt 6).

Die Jodzahl des Anfallproduktes wird trotz des geringen H_2 -Partialdruckes von 12 bis 17 atm durch den Raffinationsofen oberhalb einer Temperatur von etwa 300°C um etwa 2 bis 3 Punkte erniedrigt.

Vergleich der verschiedenen Arbeitsdrücke.

In der folgenden Tabelle sind mit Hilfe des Kurvenblattes 5, 6 und 7 für ein Anfallprodukt mit 70 % Aromaten extrapolierte Werte der 50 atm- und 20 atm-Versuche sowie eines 34 atm-Versuches einander gegenübergestellt. Außerdem sind zum Vergleich Werte, die mit einem ähnlichen Einspritzprodukt bei älteren Versuchen im 100 Ltr.-Ofen erhalten wurden, mitaufgeführt.

Tabelle

113

Zum Vergleich
Versuch im
Ofen 703 vom
26.10.1940

Druck atm	50	20-25	34	50
Durchsatz kg/l x Std.	0,40	0,40	0,40	0,50
ohne Gas/kg B.P.	1,5	1,5	1,5	0,9
Temperatur des Refinationsofens °C	310	310	310	315
Zyklusdauer	20	20	16	40
% Ausbeute an stab. Abstreifer 1)	83,0	85,0	84,5	81,4 (79,5)
% Ausbeute an stab. Benzin -165°C 1)	77,8	77,0	—	76,0
% Koks	ca. 0,10	ca. 0,25	ca. 0,15	0,1
stab. Abstreifer 1) % - 100°C	36,5	33,5	—	22,5
% Aromaten	70	70	70	64 (70)
Jodzahl Maxus 38	5	6	ca. 5,5	0,55
stab. Benzin -165°C 1)				
Dampfdruck atm b. 38°C	0,266	0,262	—	—
% - 100°C	40	39	—	—
% Aromaten	68,5	68	—	—
Restbenzin ON Motor 2)	68,5	68,5	—	—
Ausgangsmaterial Siedebereich/ % - 100°C Anilinpunkt	80-175°C / ca. 12 41,0			110°-180°/- 40,0

- 1) incl. Gasbenzin .
2) C_4 und aromatenfrei gerechnet.
3) auf B.P. mit Ap. 41,4 umgeschätzt.

114

Bemerkung wurden bei 20-25 atm um etwa 0,5 bzw. 2 % bessere Ausbeuten an stabilisierten Abstreifer als bei 34 bzw. 50 atm erhalten. Die Ausbeuten an stabilisiertem Benzin sind jedoch infolge der höheren Redestillationsverluste bei 20 atm um fast 15 % niedriger als bei 50 atm. Die Korrelation stimmt in Übereinstimmung mit früheren Versuchen mit zunehmendem Druck stark zu. Die Qualität der stabilisierten Benzine ist praktisch druckunabhängig.

Der Vergleich der ersten und letzten Spalte zeigt, daß bei gleichem Druck die Ausbeute im 3-fach unterteilten 40 Ltr.-Ofen 601 um ca. 5,5 % besser sind als bei einem älteren Versuch im 100 Ltr.-Ofen ohne Zwischenaufheizung. Bei diesem Resultat ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Kontaktbelastung (Durchsatz x Zyklusdauer) bei dem älteren Versuch im 703 ca. 2 1/2 mal so groß war wie bei den jetzigen Versuchen im 601.

Qualität des fertigen BND-Rechleistungsstoffes
(nach Zurechnung der leichten Anteile).

Ein Anfallprodukt 1) einer Betriebsperiode, die bei 30 atm Arbeitsdruck durchgeführt wurde (Versuch Nr. 4 vom 12./13.2.) wurde sowohl im Anfallverhältnis (etwa 80:20) als auch auf etwa 50 Vol.-% Aromaten (Verhältnis 74:26) mit leichten Anteilen -80°C gewaschen, stabilisiert und redestilliert.

Eine genaue Untersuchung des Benzins ist in den Anlagen 5a und 5b enthalten. Die wichtigsten Analysendaten sind in der folgenden Tabelle wiederholt.

1) ohne Gasbenzin.

Tabelle.

115

Anfall-Ofen 601 12./13.2. Leichtbenzin P 1400 - 80°C	80 : 20	74 : 26
END - Benzin stab. + redestilliert		
Spez. Gewicht/15°	0,787	0,775
Anilinpunkt	-0,5 bar.	1,5
Dampfdruck b. 38°C	ca. 0,38 at 1	0,427
Siedebeginn	49	47
% - 100°C	50	56
% - 150°C	94	95
Endpunkt	165 / 98,5	165 / 98,8
Gew.% Aromaten	61	56,5
O.Z. Motor-Methode	82	80,9
" " + 0,12% Pb	95	95,5
Restbenzin		
% - 100°C	87	86
Anilinpunkt	59	58,5
O.Z. Motor-Methode	72,5	73,5
O.Z. für 0 % Aromaten	72,2	73
Überladung	in Min. 2 1/2 atm über GV ₂ RLM	in Min. 2 1/2 atm über GV ₂ RLM

In Übereinstimmung mit früheren Versuchen liegt die Überladekurve der beiden Benzine im Minimum um 2 1/2 atm über der Überladekurve des GV₂ RLM - Vergleichskraftstoffes.

Gemessen mit:

Dr. Senath
" Reits
" Hirschberger
D'Ch. Kays.

ges. Nommensacher

1) berechnet nach dem Wert für das END-Benzin mit 50 Vol.% Aromaten eine Dampfdruckbestimmung von 0,430 atm scheint falsch zu sein.

116

Anlage 1: Versuchsbedingungen und Bilanzen.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	
Datum der gesamten Versuchsperiode	31.1.21 ^h 1.2.11 ^h	31.1.21 ^h 9.2.21 ^h	31.1.21 ^h 10.2.21 ^h	31.1.21 ^h 13.2.21 ^h	31.1.21 ^h 14.2.21 ^h	31.1.21 ^h 16.2.21 ^h	17
Betriebsstunden	14	19	25	21,5	29,5	20	18
Datum der Bilanz. Teilperiode	31.1.21 ^h 1.2.11 ^h	31.1.21 ^h 9.2.21 ^h	31.1.21 ^h 10.2.21 ^h	31.1.21 ^h 13.2.21 ^h	31.1.21 ^h 14.2.21 ^h	31.1.21 ^h 16.2.21 ^h	17
Betriebsstunden	12	16	16	16	24	16	18
Gesamtbetriebsstun- den mit Reinsein	36	83	109	150	156	175	
Zahl der Regenera- tionen	1	6	7	8	9	10	
Temperaturen							
Ofen 1							
Eingang	508	528	537	520	524	525	
Ausgang	485	483	518	476	454	463	
Mittel	496	505	527	494	492	488	
Ofen 2							
Eingang	522	533	540	525	524	528	
Ausgang	512	522	540	512	534	527	
Mittel	517	527	540	518	529	527	
Ofen 3							
Eingang	530	533	544	535	522	527	
Ausgang	532	530	547	572	532	525	
Mittel	531	531	545	553	527	526	
Ofen 4							
Eingang	246	253	357,1	322	282	248	
Ausgang	52	83	55	54	95	27	
Mittel	20,5	14,6	151	22,8	26,3	17	
Dichte kg/l 25°C.	0,43	0,40	0,40	0,42	0,31	0,32	
aus Gas/kg Einspr.	—	1,0	1,82	1,70	1,81	2,4	
Schmelzwärme/kg	14	16	16	16	24	16	
Angebote in Gew.-%							
für Verlust = 0							
Produkt C ₄ -Frol (davon	—	84,8	76,6	82,4	82,6	84,7	
C ₄ aus Gas)	—	(0,4)	(2,5)	(1,8)	(1,7)	(0,9)	
H ₂	—	1,0	0,3	0,6	0,9	1,3	
C ₁ - C ₄	—	13,9	22,6	16,9	16,4	13,8	
Koks (90% C)	—	0,27	0,5	0,08	0,06	0,18	
Bilanz	—	98,91	98,61	96,11	93,61	101,61	
ein Versuchsrunge/t							
Einspritzung	121	185	124	168	173	232	
Gas in %	55	63,6	271	42,2	47,8	62,0	
ein Produktgas/t							
Einspritzung	—	—	—	—	—	—	
kg gelöstes Gas/t	32	51,5	36	24	24,2	27,7	
Einspritzung							
Einspritzprodukt	P 1400 80 - 175°					P 1400	80
	V. 26.1.42						

1) Produktgas wurde geschätzt, da Leitung undicht war.

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
15.2.20 18.2.20 20	17.2.20 18.2.20 19	24.2.20 25.2.20 42	25.2.20 26.2.20 20	27.2.20 28.2.20 20	1.3.20 2.3.20 20	3.3.20 4.3.20 20	4.3.20 5.3.20 20	13.3.20 14.3.20 16	14.3.20 15.3.20 16.3
15.2.20 16.2.20 16	17.2.20 18.2.20 16	24.2.20 25.2.20 16	25.2.20 26.2.20 16	27.2.20 28.2.20 16	1.3.20 2.3.20 16	3.3.20 4.3.20 16	4.3.20 5.3.20 16	13.3.20 14.3.20 12	14.3.20 15.3.20 12
175	195	264	280	308	328	348	368	455	472
10	11	14	14	15	16	17	18	22	23
325	327	324	322	308	317	301	490	519	510
463	464	500	516	468	476	463	451	463	454
488	492	503	522	494	495	481	470	481	471
528	530	522	530	507	515	505	496	513	513
527	529	513	523	503	495	485	476	490	474
520	518	519	525	501	505	493	485	500	492
527	528	522	530	508	517	515	505	524	520
527	527	527	530	507	515	508	508	518	501
527	527	524	529	507	503	510	505	520	518
527	527	515	522	503	505	508	508	520	505
527	527	51	52	50	54	52	51.0	54	51.0
527	527	14	15.6	21	12	14.5	21.5	25	14.5
0.30	0.30		0.41	0.41	0.39	0.38	0.39	0.40	0.40
2.4	2.4		1.94	1.60	2.05	2.57	1.69	1.9	2.5
16	16	16	16	16	16	16	16	25	12
84.7 (0.9)	83.8 (0.8)	--	77.3 (3.7)	83.7 (1.7)	86.8 (0.9)	89.4 (0.4)	86.6 (1.3)	87.8 (1.1)	88.4 (0.4)
1.3	1.3	--	0.5	0.7	0.8	1.2	0.6	1.3	1.4
13.8	14.5	--	22.0	15.4	12.1	9.3	12.7	10.8	10.1
0.18	0.24	--	0.18	0.19	0.16	0.1	0.07	0.09	0.14
101.6	96.7	--	100.4	99.1	99.9	99.1	99.8	100.4	103.3
238	268		192	190	213	211	178	231	269
62.0	66.2		30.21	41	49.8	66	42.4	67.6	69.2
--	--		93	58.5	23.7	13.8	47.5	29.0	11.4
27.7	26.3		21.0	16.9	18.3	23	9.4	23.3	7.7
80 - 175° v. 11.2.42					P 1400 80-175° v. 18.2.42				
								P 1400 80-175° v. 27.2.42	

117

Anlage 2: Produktuntersuchungen.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7
Datum	31.1./2.8	6.8./9.8	9./10.8.	12./13.8.	13./14.8	15./16.8	17.
Produkteigenschaften							
Spez. Gewicht/20°	0,796	0,792	0,797	0,809	0,805	0,806	0,
Anilinpunkt I	-4,0 ber	-8,0 ber	-3,0 ber	-13,3 ber	-12,3 ber	-11,2 ber	-7,
" II	60,0	59	57	60,8	61,1	60,1	6
" -100°	25,5	22,8	24,5	19,7	16,3	20,7	3
A.Z. I >100°	-32 ber	-32,8 ber	-21 ber	-36,1 ber	-37,5 b	-36,5 b	-8,
A.Z. II >100°	62,1	—	57	60,2	(61,1)	61,2	6
Wiedergeb. °	38	40	40	41	43	40	3
" - 70°	10	8,5	6,5	8	8	8,5	3
" - 100°	44,57(42)	37,0	35,0	37	38	36	3
" - 120°	66,5	58,0	56,0	59,5	60	56	3
" - 140°	89	82,5	80,0	85,5	85,5	85	7
" - 160°	92	88,0	88,0	90,0	90,0	88	7
Wiedergeb. °/s	192/98,5	220/97,8	240/97	217/98,8	210/97	212/97	220
" Aromaten 2)	64	67,0	64	71	71	70	7
" Aromaten >100°)	22-23,5	22-24,5	79,5	66,5	88	87	8
Sediment n. Name 30	(200)	(524)	6,6	890	7,0	7,6	8
-100°: 25 Wasser	—	88	—	—	88	stab.	8
" " " "	—	—	—	—	—	88	—
Anfall nach S. 21.1:							
Spez. Gew./20°	0,774	0,785	0,790	0,790	0,799	0,792	0,
Anilinp. -100°	37,6	34,0	31,0	33,2	29,0	28,4	31
" " " "	25,0	19,5 b.	18,6	18,1	3	9,4	6
" " " "	25,8	34	34,4	35,4	36,2	35,7	59
" Aromaten >100°)	31	39,5	45	44,9	38	47	49
Wiedergeb. °	46	59	69	74	79	87	74
" - 100°	24	24	31	18	19,0	20	17
Wied. n. Name 30	1,0	15,1	—	12,3	8,2	7,6	8
Anfall nach S. 21.1:							
Spez. Gew./20°	0,790	0,796	0,812	0,804	0,807	0,808	0,
Anilinp. -100°	26,9	30,0	19,1	25,4	22,9	23,4	23
" " " "	-10 b.	-10 b.	-2,8 b.	-2,3 b.	-14,3 b.	-10,3 b.	-14
" " " "	59	57,8	55,7	59,1	60,8	58,7	59
" Aromaten >100°)	72	69,4	69	70	76	72	7
Wiedergeb. °	55	47	65	68	59	65	5
" - 100°	42	28	22	26	27	21,5	2
Wied. n. Name 30	0,7	11,4	—	12,4	7,6	9,5	8
Anfall nach S. 21.1:							
Spez. Gew./20°	0,812	0,808	0,832	0,825	0,821	0,816	0,
Anilinp. -100°	18,5	25,5	3,1	10,9	+14,1	+18,4	14
" " " "	20,7	-25 b.	-24,5 b.	-30,2 b.	-29,3 b.	-27,5 b.	-27
" " " "	68,8	69	24,5	62	61,5	60,2	62
" Aromaten >100°)	84	64	65,5	69	88	85,9	8
Wiedergeb. °	87	60	71	63	59	55	5
" - 100°	33,5	35	15	23,5	28,5	27	2
Wied. n. Name 30	0,7	11,9	—	9,2	6,2	8,5	8

1) ohne G₂ des Produktgases, aber incl. gelösten G₂O₄.
 2) Die Aromatenbestimmung mußte s.Z. nach einer Korrektionskurve korrigiert werden.

4	5	6	7	10	11	13
13.2.	13./14.2.	15./16.2.	17./18.2.	27./28.2.	1./2.3.	4./5.3.
165°0	165°0	165°0	167°0	165°0	168°0	165°0
11,8 8,2	94,3 3,7	91,9 8,1	90,3 9,7	95,1 4,9	95,2 4,8	95,1 4,9
-- 0,812 b/58	0,237 0,810 -18,8 b/61	0,259 0,808 -15,9 b/60,5	0,239 0,813 -14,6 b/59,8	0,185 0,802 -3,6 b/59,2	0,212 0,803 -3,6 b/57,1	0,211 0,799 -0,1 b/58,8
62 39 92,5 97,0 165/0,8	62 39 92,5 97,0 165/0,8	57 41,5 94,0 98,0 163/1,0	62 35,5 91,0 96,0 167/0,8	66 38,8 91,0 96,0 165/0,5	64 33,0 85,0 92,0 168/0,8	63 35 91 95,5 166/0,8
6,0 0,0 2,0 8,0	-- 72,5 1,5 95 84 94	17,0 8,0 73,0 2,0 95,5 84,0 94,0	18,5 9,5 71,0 1,0 104 85,7 91,6	23,0 15,0 63,5 0,5 92,5 79,5 92,8	21,0 16,0 62,0 1,0 91,2 79,0 91,2	24,0 14,0 61,0 1,0 -- 79,5 89,0
0,689 8 1 8 9 6,5 2,5 /4,0	0,692 37 37 40,5 81,5 90,0 93,0 156/2,5	0,685 38,5 32 40,0 79,5 86,5 92,0 158 /4,5	0,700 36,7 41 36 79 88 95 163/2,5	0,706 37,8 40 20 74,5 87,0 95,0 159/1,2	0,717 34,8 40 15,5 66,5 82,5 92,0 163/1,5	0,714 36,6 42 15 66,5 83,5 94,5 161/0,9
7,0 9,0 3,0 11,0 0,8	66,5 87,5 3,0 1,0 70,2 73,0	65,0 31,0 3,0 1,0 70,2 73,5	63 32 4 1 69,4 73,6	63,0 35,0 2,0 -- 66,5 85,5 71,5	55,5 48,0 4,0 0,5 67 87,5 75	58,5 38,0 3,0 0,5 65,5 79,5
er. 72-300 5,0 55,0 92,0			0,957 -43,4 ber. 180-330 -- 58,5 90	0,929 -53,5 ber. 178-325 3,0 69,0 95,0	0,942 -52,9 ber. 182-344 -- 50,5 90,0	0,911 -47,9 ber. 175-306 12 78 96,5

119

Anlage 4.

Ausbeute, Aromatengehalt und δ - 100°C des stabilisierten Abst.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7
Datum	31./2.2.	8./9.2.	9./10.2.	12./13.2.	13./14.2.	19./16.2.	17./18.2.
Bezogen auf Einspritzung:							
Gen. δ stab. Abstreifer		84,8	76,6	82,4	82,6	84,7	83
(incl. δ_5 in Gas)							
Gen. δ Benzol		77,9	—	75,0	78,0	77,9	79
δ - 100°C							
Gen. δ Restbestand		6,9	—	6,6	4,6	6,8	8
δ - 100°C							
von stabilisierten Abstreifer							
δ - 100°C		36,0	36,5	36,5	37,5	34	31
δ Aromaten		68,0	63,5	72,0	72,0	72,5	71
von stab. Benzol							
δ - 100°C							
Dampfdruck		—	—	—	0,275	0,279	0,2
δ - 100°C		39,5	—	40,5	40,5	42,3	36
δ Aromaten		63,0	—	70,5	71,0	72	70
Restbenzol							
O.S. Motor		70,0	—	69,0	69,5	68	68
Einspritzprodukt		P 1400 80-175°C v. 26.1.42		P 1400 80-175°C v. 11.2.42			

- 1) mit 0 δ Aromaten und δ Gasverlust (C_4 -frei gerechnet)
- OK. Maschwerke: für Aromaten 90
für C_4 112
für C_5 85

1942.4.

des
 12. und 13.2.42. (berechnet).
 12. und 13.2.42. (berechnet).

6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
19./12.42	20./12.42	21./12.42	22./12.42	23./12.42	24./12.42	25./12.42	26./12.42	27./12.42	28./12.42
84,7	85,2	87,2	88,7	89,8	90,3	90,6	91,0	91,4	91,8
79,9	80,0	80,1	80,2	80,3	80,4	80,5	80,6	80,7	80,8
8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
54	51,5	49,5	48	47	46	45	44	43	42
72,5	71,5	70,5	69,5	68,5	67,5	66,5	65,5	64,5	63,5
0,279	0,258	—	0,222	0,239	—	0,239	—	—	—
42,5	36,5	—	40	35	—	36	—	—	—
72,9	70	—	62	60	—	60	—	—	—
58	68	—	66,5	66	—	65	—	—	—
175°	P 1400 80 - 175°						P 1400 80-175°		
12	v. 18.2.42						v. 27.2.42		

Anlage 5a.

Stoff 601, Tag 12./13.2. Produkt-Anfall v. 12./13.2.42 Kont. 7955
 + P 1400 - 80°
 80:20° red. u. stabilisiert

SO ₂ -Extraktion		Überladung 6384 H	
3 x 100 g SO ₂	1 x 100 g Propan	Temp. -78	
Rostbrennin-Untersuchung			
Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat (Rostbrennin)	Extrakt
Gewichte %	entwässert 95,6	37,0	61,0 %
Spez. Gewicht	0,787/15	0,685/15	0,671/15
Anfall I	-0,5 ber.	+ 59,0	
Anfall II	+40,0	+ 60,3	
Feigzahl	3120 H		
A.P. I - 100	+ 23,0	—	
A.P. II >100	36,5 ber.		
Dampfdruck	ca. 0,38 at (ber. nach Anlage 5b) ²⁾		
Temper. Kurve	49°	37°	
- 40	— %	0,5 %	
- 50	— %	11,0 %	
- 60	4,0 %	38,0 %	
- 70	15,0 %	57,5 %	
- 80	28,5 %	74,0 %	
- 90	39,0 %	81,5 %	
- 100	50,0 %	87,0 %	
- 110	59,5 %	90,0 %	
- 120	59,5 %	92,0 %	
- 130	60,0 %	94,0 %	
- 140	60,0 %	95,5 %	
- 150	94,0 %	96,5 %	
- 160	97,0 %	— %	
Temper. / %	162°/98,5	155/98,0	
Druck	1,0	1,0	
Fluss	0,5	1,0	
Extraktions	25,0	65,5	
Extraktions	12,5	32,0	
Extraktions	61,0	1,5	
Extraktions	1,5	1,0	
Klappwerte	(6384 H)	(6402 H)	
Extr.	92		
+ Fe	102		
Extr.	82	72,5	
Extr. + Fe	95	93	

1) ohne Anfallverhältnisse.

2) Eine Dampfdruckbedingung von 0,430 ist sicher falsch.

Anlage 1b.

Osom 601 Tag 12./13.2. Produkt-Anfall v. 12./13.2.42 Kont. 7935
 + P 1400 - 80%
 (74:26) ved. u. stabilisiert

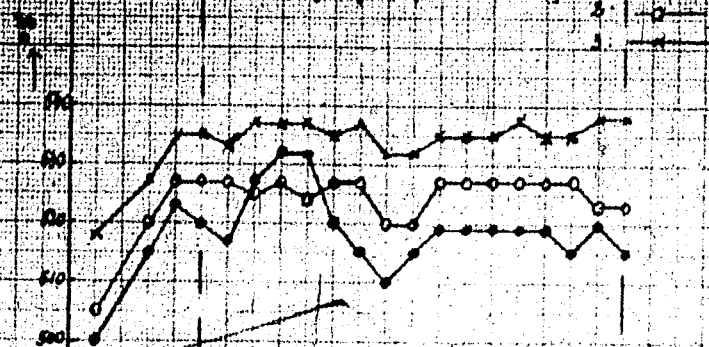
SO ₂ -Extraktion		Überladung 6482 H	
3 x 100 % SO ₂	1 x 100 % Propan	Temp. - 78°	
Restbrenzin-Untersuchung.			
Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat (Restbrenzin)	Extrakt
Gewicht %		44,5 %	54,2 %
Spez. Gewicht	0,775/15	0,685/15	0,872/15
Anilinp. I	+ 1,5	+ 58,5	- 60,5
Anilinp. II	+ 60,0	+ 60,1	
Jodzahl	(3170 H)		
Brennfähigkeit	0,427 atm		
ACTH. Harze	47°	41°	Redbielniak-Dest.
- 40	— %	— %	Vorlauf - 1,8 %
- 50	0,5 %	10,5 %	Benzol - 13,4 %
- 60	8,0 %	41,0 %	Extrakt. - 3,2 %
- 70	24,0 %	61,5 %	Toluol - 35,4 %
- 80	36,5 %	74,0 %	Extrakt. - 2,2 %
- 90	46,5 %	82,0 %	Xylol - 29,2 %
- 100	56,0 %	86,0 %	hSh. Arom. = 14,5 %
- 110	64,0 %	89,0 %	Vorlauf - 0,5 %
- 120	72,5 %	91,0 %	
- 130	83,0 %	92,5 %	
- 140	89,5 %	94,0 %	
- 150	95,0 %	95,0 %	
- 160	97,0 %	— %	
Endg. %	165/98,8	157/97,0	
Werkstoff	1,0	1,0	
Verlust	0,2	2,0	
Paraffine	28,0	65,0	
Naphthene	14,0	32,0	
Aromaten	56,5	2,0	
Ung. kV	1,5	1,0	
Klopfferte	(6482 H)	(6516 H)	
Net.	80,9	73,5	
+ Pb	95,5	93,6	
Elementaranalyse	(3170 H)		
O ₂ -Brenntest	ohne Abfall		
Quantest vor	1,1 mg		
" nach	7,4 mg		
Ca-Schale	4,7 mg		

Trennungst. 1922

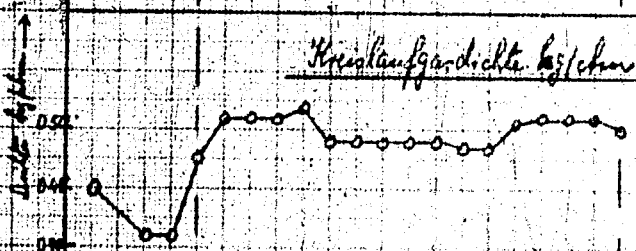
Umsatz auf dem deutschen Markt
 Lagerbestand 30.11.22: 10.000 kg
 1.1.23: 10.000 kg
 31.12.23: 10.000 kg

Bilanz-Tilgung

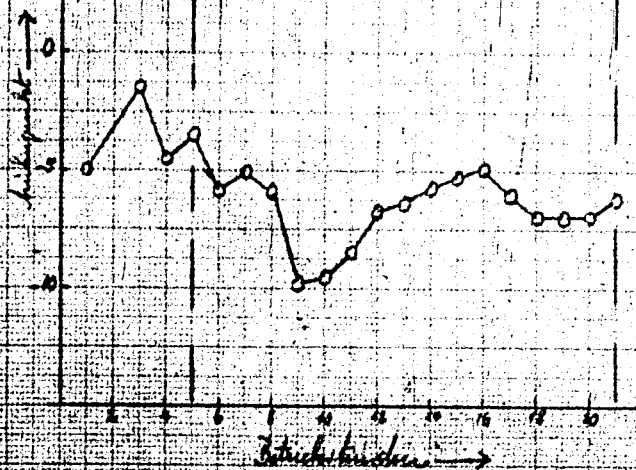
Abgangsgüter: 10.000 kg



Kreislaufgedichte: kg/chm



Niedrigpunkt des Unfallproduktions



Wochenbericht 1. Quartal

Kumulation

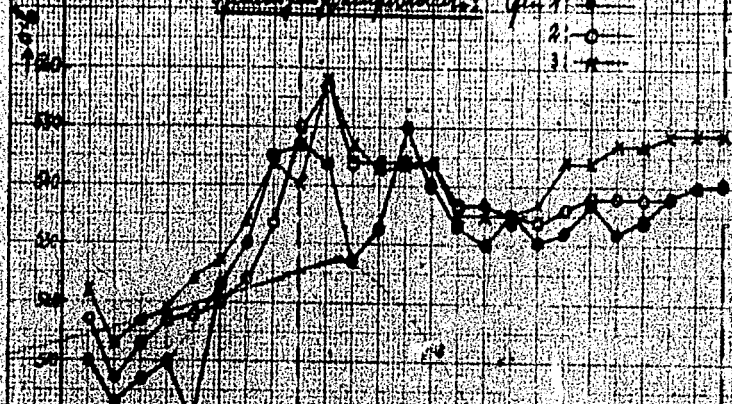
Wochenbericht 1. Quartal 1934

Wochenbericht 1. Quartal 1934

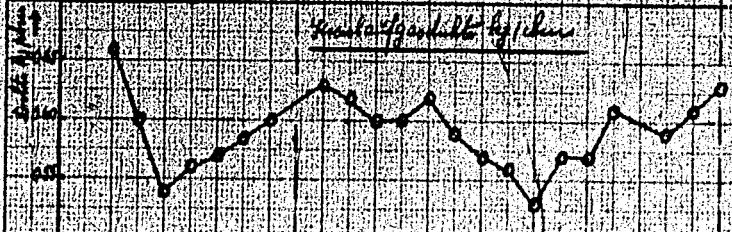
123

Wochenbericht 1. Quartal

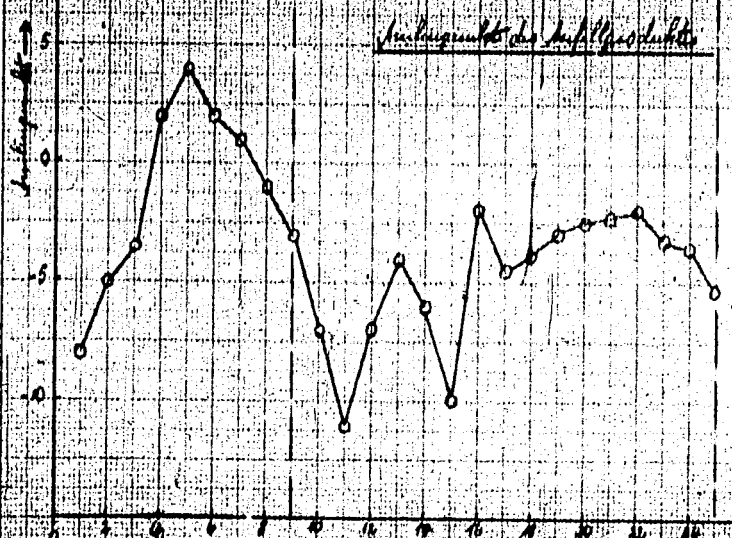
Wochenbericht 1. Quartal



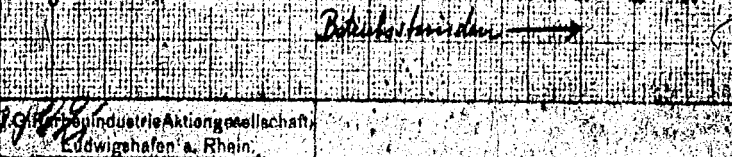
Wochenbericht 1. Quartal



Wochenbericht 1. Quartal



Wochenbericht 1. Quartal



Industrie-Aktionsgesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhain.

From Union of Germany 22.08.1924

Exhibit 2

Longitude: 151° 16' 24" - Between 170° 175' from F. Island

Number: 0304/1994 Date: 15/11/2004

Received: 111 July 1974

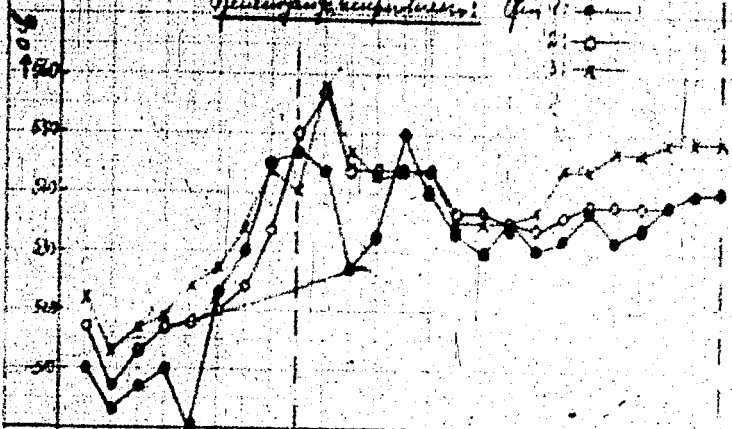
124

Belangrijke Tuitjesvode

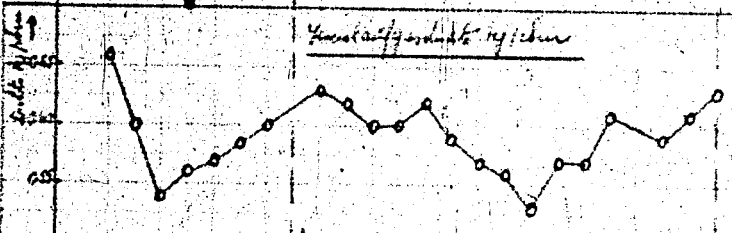
Heating temperature: 400°C

21

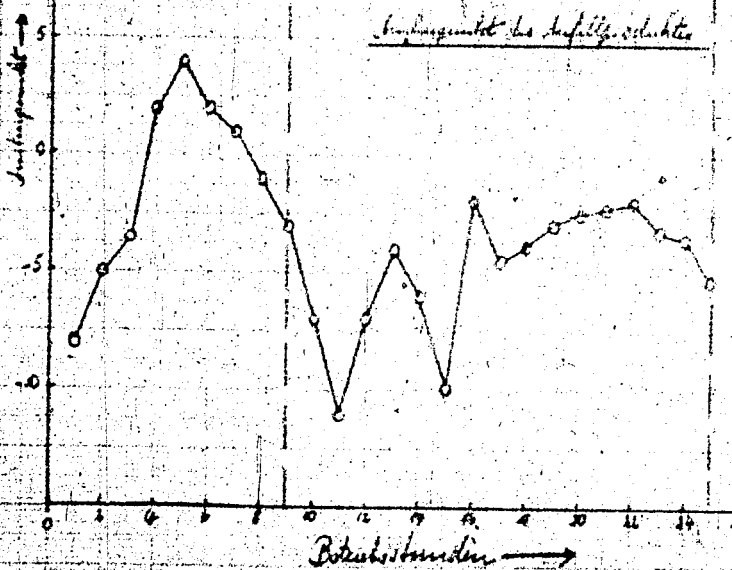
31-10-1964

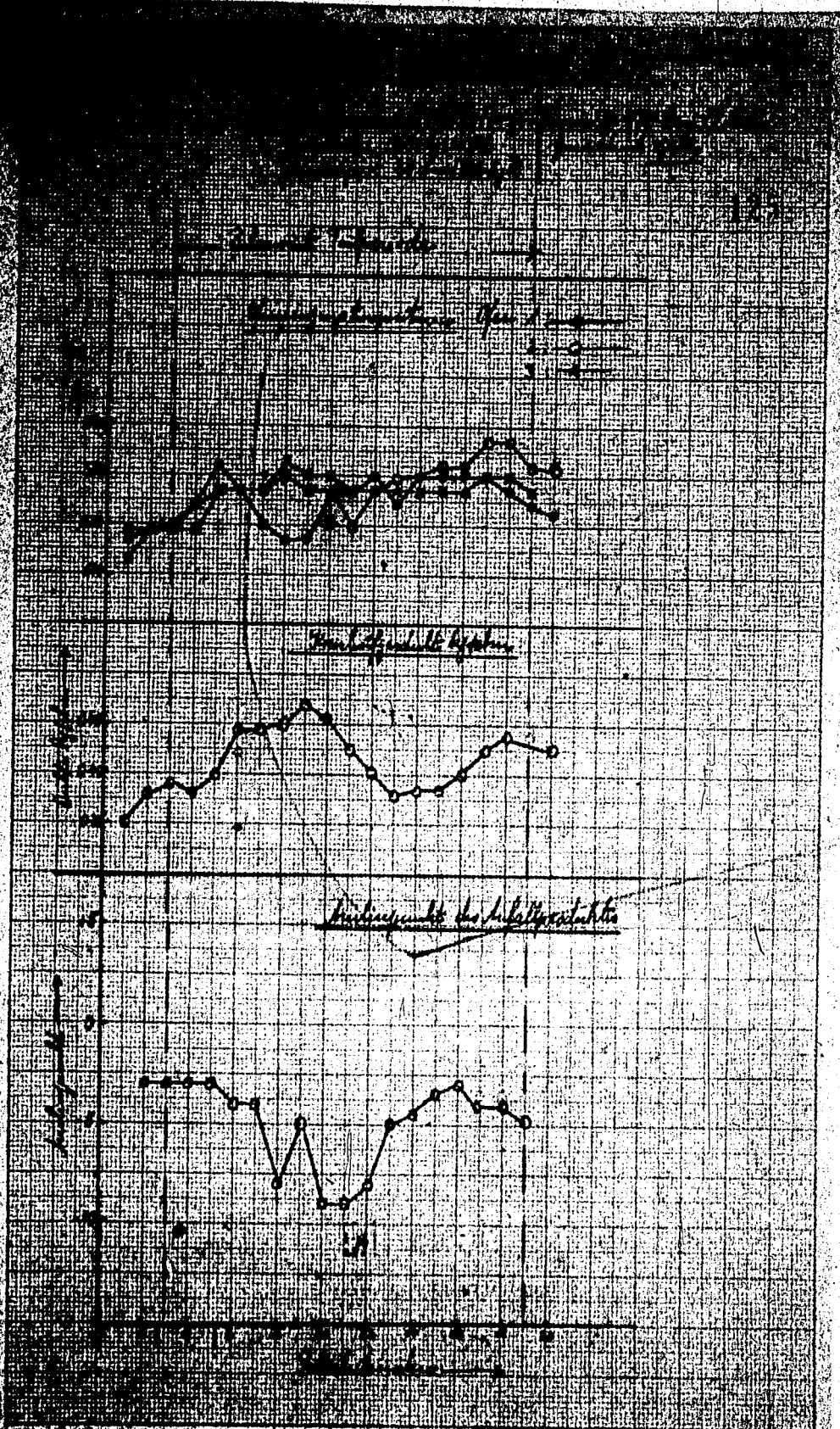


Yours truly and gratefully
 J. Edgar Hoover

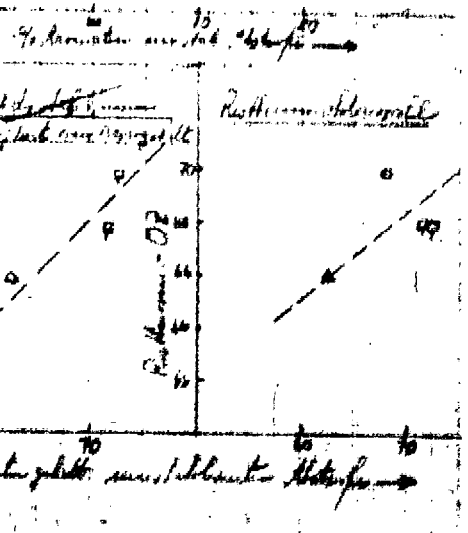
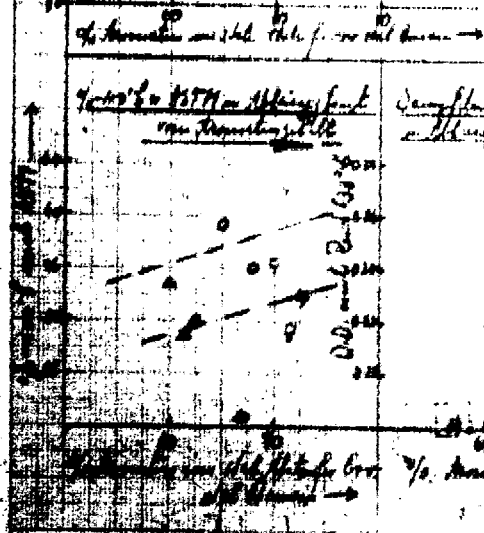
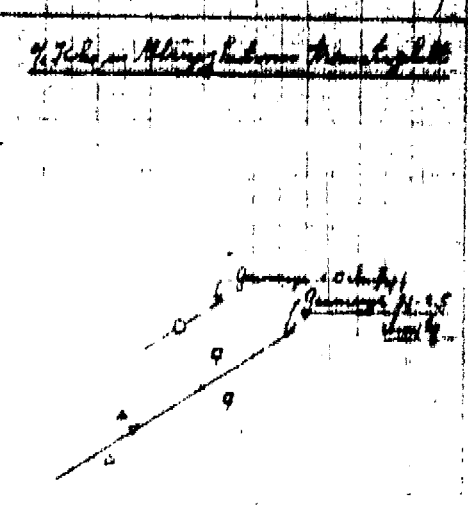
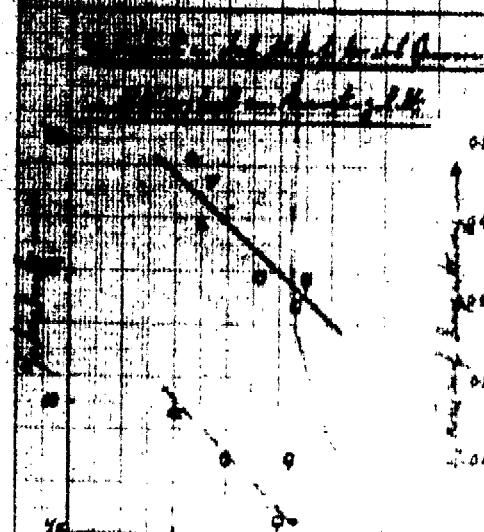


beimengen mit dem Aufguss. schmecken

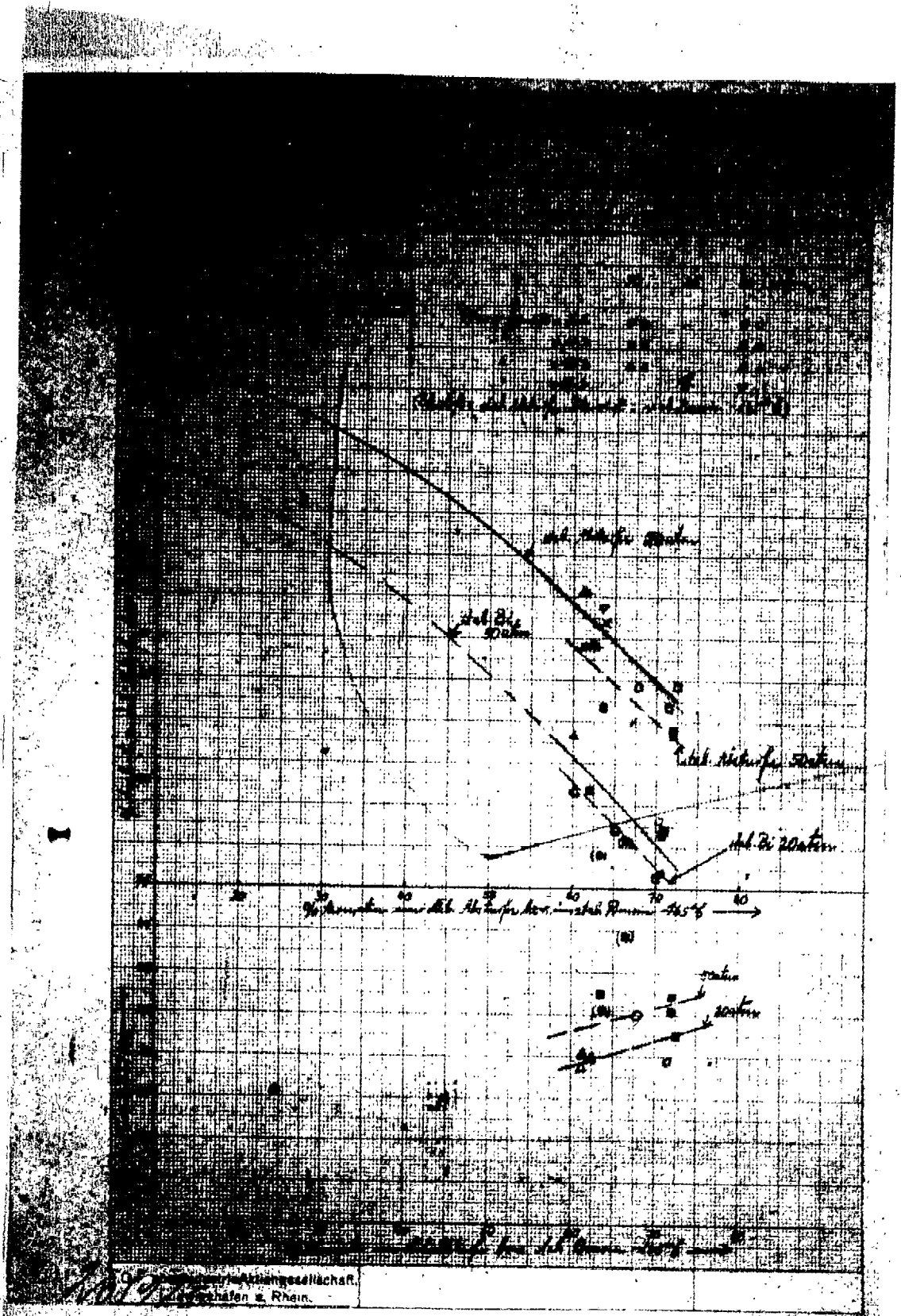




1. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 2. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 3. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 4. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 5. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 6. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 7. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 8. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 9. $\frac{1}{2}$ Teil des ...
 10. $\frac{1}{2}$ Teil des ...



2012
 ...
 ...



- Frame Nos. 129 - 133

⑨ Über Havariebestandteile in Gussphasen.Zusammenfassung.

Es werden die Eigenschaften aller bisher in grostechnischen und halbttechnischen Maßstab aufgetretenen hochaschehaltigen Absetzungen in Gussphasen sowie die dazugehörigen Kohleaschen einander gegenübergestellt und verglichen.

Dabei ergibt sich, dass Absetzungen sehr verschiedener Art auftreten können, die jedoch alle auf eine gemeinsame Grundursache, nämlich auf einen bestimmten Mindestgehalt der verwendeten Kohlen an Kalkalien und Alkalien eingedrückt in Alkalität zurückgeführt werden können. Verschiedene Arten von Absetzungen treten auf, je nachdem die Kalkalien und Alkalien (an Kohlensäure oder Chlor gebunden) als Haupt- oder Nebenbestandteile der Absetzungen auftreten.

Die Untersuchungsergebnisse und Befunde sind in einer Übersichtstabelle aufgeführt.

Auswertung der Tabelle.

Aus der Tabelle ergibt eine deutliche Gruppierung die Absetzungen

1. Leuna-Rheinbraun
2. Pulitz-Ludwigshafen (Heißölversuch).
3. Absetzungen Scholven
4. Ludwigshafen Extraktionsversuch.

Gruppe I: Leuna-Rheinbraun

Gemeinsames: Art der Absetzung (geschichtete Kugeln)
Mikroskopischer Befund,
Mikroskopischer Befund,
Kohlensäure ist wesentlicher Bestandteil,
Aluminium wesentlicher Bestandteil,
CaO, Hauptbestandteil,
Chlorgehalt gering, vor und nach dem Versetzen gleich (erhöhter infolge des geringen SiO_2 -Gehaltes).

Unterschiede: Bei Rheinbraun wurden zusätzlich zu den Havariekugeln noch grobes wohl ausgebildete Aragonitkristalle festgestellt.
Eisengehalt bei Rheinbraun doppelt so hoch wie bei Leuna (infolge höheren Eisengehaltes der Kohleasche)
Alkali: Der Alkaligehalt des Rheinbraunkaviers ist viel höher als der Alkaligehalt des Leunakaviers, in besonders wenn wie bei der Analyse vom 1.7.42 die Ei

1) wie aus wässriger Lösung entstanden

-2-

Gussmasse mit analysiert wird.

Die in Rheinbraun in der Asche gefundene Schwefelkonzentration liegt um eine Größenordnung höher als bei Leunakaviers. Dabei ist besonders zu bemerken, dass bei Rheinbraunkaviers der SO_2 -Gehalt dem SO_2 -Gehalt der Kohleasche entspricht, während bei Leuna-Kaviers nur ein kleiner Bruchteil des SO_2 -Gehaltes der Kohleasche in Kaviers wiederzuer scheint.

Gruppe II: Pulitz-Ludwigshafen (Heißölversuch).

Gemeinsames: Art der Absetzung, in Pulitz bessere Ausbildung der Körner (keine geschichteten Kugeln)
Mikroskopischer Befund im wesentlichen gleich.
 SiO_2 bei beiden ein Hauptbestandteil.
Aluminium bei beiden Hauptbestandteil.
CaO als Nebenbestandteil.
CO, praktisch nicht vorhanden.
Alkalien: bedeutende Mengen, starke Anreicherung gegenüber Kohleasche,
O: starke Anreicherung gegenüber Kohle, beim Versetzen verschwindet das Chlor.

Unterschiede: Entsprechend der Verschiedenheit der eingesetzten Kohlen (Pulitz: gekübbte Kohle, Ludwigshafen gewaschene Kohle) ist im Guss Pulitz fast das Doppelte an Kieselsäure vorhanden wie in der Kohleasche, in Guss Leuna jedoch nur etwa die Hälfte wie in der Kohleasche.

Eisen: In Pulitz Eisengehalt des Gusses gleich Eisengehalt der Kohleasche. Ludwigshafen Heißölversuch: Anreicherung des Eisens entsprechend der im Katalysator eingesetzten Menge.
 SO_2 -Gehalt bei Pulitz gering, bei Ludwigshafen Heißölversuch genau so hoch wie in der Kohleasche.

Gruppe III: Absetzungen Scholven

Art der Absetzung: kompakte Massen in Schichtform, stark hygroskopisch.
Mikroskopisch: Von Koks durchsetzte Salzschichten.
 SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 nur 15-20 g der Gesamtabsetzung.
Hauptbestandteil: Kalkalien und Alkalien in Chloridform, ca. 5 PbO.
Praktisch kein CO₂-Gehalt. Hygroskopizität durch Ca Cl₂.

Gruppe IV: Ludwigshafen Extraktionsversuch

Art der Absetzung: ähnlich Ludwigshafen Heißölversuch.
Mikroskopischer Befund: Unterteilung in Kern und Rinde, beide teilweise gleich dick.

SiO_2 , Hauptbestandteil 35-50 g. Eisenmenge entspricht Eisen in Kohleasche. Aluminium starke Abnahme gegen Kohleasche. CaO-Gehalt ungefähr entsprechend dem CaO in der Kohleasche.
Hoher Alkaligehalt ähnlich Ludwigshafen Heißöl und Pulitz.

-3-

- 3 -

Schwefelgehalt sehr gering.

CaO im etwas geringeren Maße als dem CaO -Äquivalent entspricht. Menge etwa dem Gehalt der Kohlenasche entsprechend.

Kaviarbildung aus Kalkkohlen:

Bei allen bisher betrachteten Kaviarbildungen ist eine gemeinsame Eigenschaft vorhanden: Es treten als Hauptbestandteil in mehr oder minder grosser Menge Erkalikalien oder Alkalien auf. Beim Braunkohlenscheitler sind es Erkalikalien, welche in der Kohle an Huminstoffen gebunden waren, was sich bei der Kohleanalyse in der Alkalitätbestimmung bemerkbar macht. Bei den Steinkohlen sind in der Kohle die organisch gebundenen Alkali- und Erkalikalienmengen kleiner, weil in den älteren Kohlen weniger Huminstoffe als viel- mehr Harze vorliegen. Gleichzeitig haben die Steinkohlen geringere Alkalität bezogen auf gleiche Aschenmengen. Die Alkalität auf die Aschenbasis umgerechnet ist deshalb vermutlich in Parallele zu setzen zu dem in der Kohle organisch gebundenen Kasein. Die grösstenteils gefahrenen Kohlen geben in dieser Hinsicht folgendes Bild:

	g Asche	Alkalität g Na_2CO_3 /kg TK	Alkalität, bezo- gen auf 1 g Asche	
Rheinische Braunkohle	3,9	39,9	6,8	Kaviar- bildung
Leunakohle	15,0	87,0	5,8	
Oberschlesische Kohle	4,9	17,7	3,6	
Schälvenener Hydrierkohle 1941	4,0	11,5	2,9	Keine Kaviar- bildung
Schälvenener Hydrierkohle 1938	4,6	9,0	2,0	
Gelsenburger Hydrierkohle	2,5	4,75	1,9	

Die bisher festgestellte Kaviarbildung war bei Rheinischer Braunkohle am stärksten, es folgt darauf die Leunakohle. Von den Steinkohlen ist die ober-schlesische Kohle am jüngsten bei Ver-arbeitung dieser Kohle trat sowohl in Pulver, wie auch beim Heissöl-Verfahren leidenschaftliche Kaviarbildung im Masse von ca. 0,823 g/Kohle auf. Der Extraktionsversuch leidenschaftlicher mit derselben Kohle zeigt auch geringe Andeutungen von Kaviarbildung. Dabei ist zu bemerken, dass beim Heissölverfahren im FeSO_4 , Bayermasse und Sulfidgrün als Katalysatoren dienten, während beim Extraktionsversuch nur FeSO_4 als Katalysator zur Verwendung gelangte. Trotz der fehlenden Alkali-angabe durch Bayermasse und Sulfidgrün trat auch beim Extraktions-Verfahren Kaviar auf, was darauf hindeutet, dass die anorganischen Bestandteile der Kohle (neben SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 hauptsächlich Alkali und Erkalikalien) selbst für die Kaviarbildung verantwortlich zu machen sind. Bei der Schälvenener Kohle von 1938, welche weniger CaO und geringere Alkalität hatte wie die neuere Kohle, wurde keine Kaviarbildung festgestellt, wohl aber bei der Kohle, welche

1) 1938: Alkalität 8,9 g, CaO in Asche 3,36 g; 1941: 11,25g Alkali-
tät, 7,96 g CaO in Asche.

sonderings dort gefahren wird. Schliesslich hat die Gelsenbergkohle, die die geringste Alkalität der zum Vergleich gestellten Kohlen hat, noch keine Kaviar-Erscheinungen gezeigt.

Es scheint also so zu sein, dass von einer gewissen Alkalität der Kohle an, eine Tendenz zur Kaviarbildung vorhanden ist. Stellen, wie z.B. bei Braunkohle, die organisch gebundenen Erdsalzen die Hauptmenge der Asche dar, so tritt das Erdsalz selbst als Hauptbestandteil des Kaviars auf. Bei der Steinkohle hingegen sind die sich im Kaviar anreichernden Alkalien nicht erster Hauptbestandteil, sondern der Grosseil der Kaviarsubstanz wird von SiO_2 , Al_2O_3 , und Fe_2O_3 aus der Kohle gestellt. Die Alkalien treten offenbar neben Koks in Form von Salzen als Bindemittel auf. Im Fall der Zugabe von alkalischen Katalysatoren (Bayermasse, Sulfigran) wird ausserdem Chlor aus der Kohle in Kaviar angereichert.¹⁾ Beim Extraktionsversuch mit Kaviar fehlt das Chlor in grösseren Mengen, dafür tritt an der Stelle von SO_2 Kohlensäure auf.

Bei Steinkohlakaviar macht der Schelvenner Kaviar eine Ausnahme. Während bei den sonstigen Steinkohleabsetzungen SiO_2 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 zusammen 70-85 % der Kaviarsubstanz ausmachen, ist bei Schelven der entsprechende Anteil nur 18-20 %. Dafür machen ähnlich der Braunkohle Erdsalzen und Alkalien 30-35 % aus, daneben aus dem Katalysator ca. 5 % PbO . Diese Kationen sind fast ausschliesslich als Chloride vorhanden (NH_4Cl als Katalysator).

ges. Rank
ges. Leonhardt
ges. Wittmann.

1) Beim Heisölgrössversuch Ia blieben etwa 10 % des mit der Kohle eingebrachten Chlors in Kaviar zurück.

133

Abst

	Lange Grobstechnik	Rheinbraun Grobstechnik		
Art der Kohle	mitteld. Braunkohle Klise	rheinische Braunkohle	Hydr. (jung)	
Katalysatoren	Eiseneiseners	Bayermasse elem. Schwefel	Eisen, Eisen, Ammon	
Druck	200 atm	700 atm	300 atm	
Art der Absteuung	Kugeln	Kugeln und Kristalle in engem Verband, Kugeln 2-5 mm	Komp.	
Ort der Absteuung	Ofen I	Ofen I - III	Ofen	
Menge der Absteuung				
Mikroskopischer Befund	ausgeprägte Schalenbildung, in der Mitte 1 oder 2 Bildungskerne, schwarz	ausgeprägte Schalenbildung, in der Mitte 1 oder 2 Bildungskerne, schwarz	Schale schwarz stark	
Mikroskop. Befund	Kalk und tonhaltige Schalen mit kokeartigen und Öl- und Asphalt-haltigen Schichten wechselnd; Kern ist Sand.	Kalk und tonhaltige Schalen mit kokeartigen und Öl- und Asphalt-haltigen Schichten wechselnd; Kern ist Sand und Koks.	Wechselnd Kalk Koks	
Mineralog. Befund		Ca CO ₃ , Aragonit, Kristalle wie aus wässriger Lösung entstanden		
ANALYSE	Absteuung	Kohle	Absteuung Probe I 25.8.42 Probe II 1.7.42. Kohle Probe	
% Brennstoffwert	98,5	14,97	97,26 97,2 5,88	0,67
% Asche 1. Festen			4,16 1,57	
% Sulfid S			9,92 8,48	
% Ges. S			0,78	0,11
% Cl			25,2 14,65	
H ₂ O				
Aschenanalyse:				
% H ₂ O	2,0	20,96	0,34 0 7,28	6,56
% Fe ₂ O ₃	6,0	0,40	13,80 7,56 17,80	5,4
% Al ₂ O ₃	3,2	7,31	2,52 1,0 4,21	7,8
% CaO	47,2	28,82	38,0 55,1 49,88	12,35
% MgO	1,5	4,83	0,61 0,39 5,15	2,2
% Na ₂ O + K ₂ O	0,4	0,58	2,73 8,5 0,50	14,55
% P ₂ O ₅			0,78 0,96	5,31
% SiO ₂	0,8	0,09	23,74 8,51 12,36	38,4
% CO ₂	35,5	35,64	20,4 17,6	0,44
Alkalität g H ₂ SO ₄ / kg II.		85,0		
Schmelzpunkt		1500		

1) I Siebrückstand aus Anreibeöl
II Versuchsform im Siebrückstand aus Absteuung

1) I Siebrückstand aus Anreiböl
 II Versuchsform im Rheinstollen aus Absteuung

Art der Absteuung	Kugeln	Kugeln und Kristalle in engem Verband, Kugeln 2-5 mm	Komp
Ort der Absteuung	Ofen I	Ofen I - III	Ofen

- 1) I Siebrückstand aus Anreibebül
 II Verstopfungen im Nagenkühler vor Abscheider
 III Absetzung aus Linse Heissabscheider unten.
 IV Absetzung Heissabscheider unten.

Art der Absetzung	Regeln	Kugeln und Kristalle in engen Verbund, Regeln 2-3 mm	Ofen
Wie der Absetz	Ofen I	Ofen I - XII	Ofen
Menge der Absetz			
Hydrokryptischer Befund	ausgeprägte Schalenbildung, in der Mitte 1 oder 2 Bil-dungshörner, schwarz	ausgeprägte Schalenbildung, in der Mitte 1 oder 2 Bil-dungshörner, schwarz	Schalenbildung
Mikroskop.Befund	Kalk und tonhaltige Schalen mit kokeartigen und Öl- und Asphalt-haltigen Schichten wechselnd; Kern ist Sand.	Kalk und tonhaltige Schalen mit kokeartigen und Öl- und Asphalt-haltigen Schichten wechselnd; Kern ist Sand und Koks.	Wechselnd
Mineralog.Befund		Ca CO ₃ , Aragonit, Kristalle wie aus wässriger Lösung entstanden	

Analysen	Absetzung	Kohle	Absetzung Probe I 25.6.42	Probe II 1.7.42.	Kohle	Probe I
% Benzolfestes						
% Asche i.Festen	98,5	14,97	97,26	97,2	5,88	
% Sulfid S			4,16	1,57		0,6
% Ges. S			9,92	3,48		
% Cl			0,78		0,11	
% CO ₂			25,2	14,65		
Ascheanalyse:						
% H ₂ O	2,0	20,96	0,34	0	7,28	6,5
% Fe ₂ O ₃	6,0	0,40	13,80	7,36	17,80	5,4
% Al ₂ O ₃	3,2	7,31	2,52	1,0	4,21	7,6
% CaO	47,2	28,81	38,0	55,1	49,88	12,9
% H ₂ O	1,5	4,83	0,61	0,39	5,13	2,3
% Na ₂ O + K ₂ O	0,4	0,58	2,75	8,5	0,50	14,5
% PbO						5,3
% Cl			0,78	0,96		38,4
% P ₂ O ₅		0,09			0,07	
% SO ₂	0,8	35,66	33,74	8,51	12,96	
% TiO ₂		1,35			0,90	
% CO ₂	35,5		20,4	17,6		0,4
Alkalität g H ₂ SO ₄ / kg Tr.		83,0			39,9	
Schmelzpunkt		1300			1312	

- 1) I Siebrückstand aus Anreibebül
 II Verstopfungen im Nagenkühler vor Abscheider
 III Absetzung aus Linse Heissabscheider unten.
 IV Absetzung Heissabscheider unten.
 2) alle Zahlen auf Originalprobe bezogen.

Absetzungen im Rührschiffchen

in Grostechnik	Schalen Grostechnik	Pulvis Grostechnik	Ind
Braunkohle	Hydrirkohle Schalen (junge Rührkohle)	Hydrirkohle Pulvis Oberschles. Steinkohle Benthon + Primitivgrube geklärt	Ober Benth
	Sinnvollste Kleinstschicht Anzeigekriterium	1,2 % Fe ₂ O ₃ + 7 H ₂ O 1,5 % Asche 0,3 % Na ₂ S	1,2 % 1,5 % 0,3 %
	300 atm	700 atm	
Kugeln in engen Verbund, Regeln 2-3 mm	Kompakte Massen in Schichten Ofen II	flache, abgerundete Körner 1 - 3 mm Ofen I	abger (wen) Ofen
Schalenbildung, in der Mitte 1 oder 2 Bildungshörner, schwarz	Schichtenbildung grauer und schwarzer Schichten, keine Schalen, stark hydrokryptisch.	ca. 0,026 % Kohle	ca. 0
tonhaltige Schalen mit kokeartigen und Öl- und Asphalt-haltigen Schichten Kern ist Sand und Koks.	Wechselnd von Koks durchsetzte Schichten, selten reine Koks.	keine ausgesprochene Schalenbildung, schwarze mittelmässige Körner	keine
		von dichten Kokingen umgeben, gleichmässige, wie Koks aussehende, schwarze Masse, Aussehung geschichtet. Nach Veraschung graue kompakte Masse mit Fe ₂ O ₃ durchsetzt.	schwarze Masse graue
Mineralog. Befund			

Kohle	Absetzung Probe I	Probe II	Probe III	Kohle	Absetzung In Pulvis analysiert	In Pulvis analysiert	Kohle	Absetzung
5,88	0,67	0,83	0,77	4,90	93,2	91,1	4,85	87
0,11				0,2	3,2			96
14,65					4,85			4
					2,66			5
					0,44			6
0	6,56	5,92	4,49	36,0	37,35	38,1	20,92	16
7,36	5,4	5,81	5,10	19,5	11,15	16,8	17,2	21
1,0	7,6	7,69	7,66	28,2	36,14	24,0	24,0	20
55,1	12,95	14,3	16,0	8,0	3,18	3,12	19,98	4
0,39	2,2	0,64	1,17	2,2	Spur	4,87	8,38	0
8,5	14,55	21,4	10,36	2,0	8,78	6,04	1,18	9
	5,51	4,96	4,47					
0,96	38,4	37,4	39,9		0,5			8
8,51				0,5				
17,6	0,44			1,1	0	3,54	15,5	11
						1,63	0,7	
				11,5			17,7	
				1224				

300 atm	700 atm
Kugeln in engen Verbund, Regeln 2-3 mm	flache, abgerundete Körner 1 - 3 mm Ofen I
Ofen II	

300 atm		700 atm	
Stelle in Regeln 2-3 mm	Impakte Massen in Schichten offen II	flache, abgerundete Körner 1 - 3 mm Offen I	abg (wa Ofa
te Schalenbildung, tte 1 oder 2 Mil- e, schwarz	Schichtenbildung grauer und schwarzer Tümpung, keine Schalen, stark hygroskopisch.	ca. 0,026 % Kohle	ca.
tonhaltige Schalen artigen und Öl- und altigen Schichten ; Kern ist Sand und	Wechselnd von Koks durchsetzte Salzschieben, selten reine Koksadern.	keine ausgesprochene Schalen- bildung, schwarze mattglänzende Körner	kei
agonit, Kristalle hässlicher Lösung		von dichten Kokerring umgeben, gleichmässige, wie Koks aussehende, schwarze Masse, Aussehung ge- schichtet. Nach Veraschung graue kompakte Masse mit Fe ₂ O ₃ durch- setzt.	sch Sal gra

Kohle	Abwertung			Kohle
	Probe I	Probe II	Probe III	
Probe II 1.7.42.				
5,88	0,67	0,83	0,77	4,00
0,11				0,2
7,28	6,56	5,92	4,49	36,0
17,80	5,4	5,81	5,10	15,5
4,21	7,8	7,69	7,66	26,2
49,88	12,95	14,5	16,0	8,0
5,13	2,2	0,64	1,17	2,2
0,50	14,55	21,4	10,36	2,0
	5,51	4,96	4,47	
	38,4	37,4	39,9	
0,96				0,3
8,51	0,07			8,4
17,6	12,36			1,1
	0,50			
	0,44			
39,9				11,3
1312				1224

Kohle	Abwertung		Kohle	Ab
	In Ia analysiert	In Füllte analysiert		
4,85	93,2	91,1		
	3,2			
	4,85			
	2,66			
	0,44			
20,92	37,35	38,1		
13,2	11,16	16,8		
26,2	36,14	24,0		
15,90	3,18	3,12		
8,56	Spur	4,67		
1,18	8,78	6,04		
	0,5			
	0			
15,5		3,34		
0,7		1,01		
17,7				

4/33

	Ludwigshafen Heissöl-grossversuch	Ludwigshafen Extraktion
	Oberschles. Steinkohle Beuthen + Meinitz 1 : 1 gewaschen	Oberschles. Steinkohle Beuthen + Meinitz 2 : 2 gewaschen
	1,2 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,5 % Bayermasse 0,3 % Na_2S	1,2 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
	700 atm	700 atm
te Körner	abgerundete Körner bis 4 mm gross (weniger gut ausgebildet wie im Holländ.) ca. 0,025 % / Kohle	verschiedene Stellen siehe 1)
ene Schalen- mittelmassende	keine Schalenbildung	keine Schalenbildung
ing uneben, Koks ausschende, Kesselring ge- waschen, graue mit Fe_2O_3 durch-	schwarze, lockere Masse, von weißen Salzen durchsetzt, nach Veraschen grauweisse Masse.	abgerundete, flache und kugelige Teilchen von ca. 0,5 - 1 mm Durch- messer, die aus einer dicken schwar- zen Rinde und einem grauweissen Kern bestehen (Kern teilweise ebenso dick wie Rinde) Ferner sind Sandkörner von derselben Grösse und Koks vor- handen.

	Kohle	Absetzung	Kohle	Kohle + Kat. errechnet	Bayermasse	I	Absetzung II	III	IV 1)
1,1	4,85	87 96,1 4,93 5,72 6,56	4,9			92,1 1,02 1,39 Spur 7,63	0,9 4,22 0,25 2,4	2,46 4,1 0,78 4,0	3,8 1,6 0,2 6,6
8,1 6,8 4,0 3,12 4,87 6,04	20,92 13,2 21,6 19,90 8,36 1,18	16,72 21,80 30,80 4,23 0,49 9,43	32,63 10,36 28,11 9,47 4,94 1,71	23,6 19,8 23,4 6,6 3,4 5,8	8,57 40,58 23,71 1,68 0,78 7,84	50,3 8,0 10,0 14,1 0,1 6,55	40,0 11,4 14,5 12,3 0,6 8,1	35,2 15,2 15,4 9,6 1,2 8,3	36,2 13,3 11,1 10,4 Spur 12,5
		Spur				Spur	0,30	0,71	0,2
3,34 1,02	15,5 0,7	11,4	0,89 10,25 1,27	0,7 11,6 2,2	0,89 0,18 5,80 2,74	3,18 4,84	10,2 0,35	10,8 0,2	12,6 0,3
	17,7		17,7 1228°						

	700 atm	700 atm
	abgerundete Körner bis 4 mm gross (weniger gut ausgebildet wie in Ofen 1)	verschiedene Stellen siehe 1)
	ca. 0,025 % / Kohle	
keine Schalen- bildung	keine Schalenbildung	keine Schalenbildung
schwarze, lockere Masse, von weißen Nälsen durchsetzt, nach Veraschen grauweisse Masse.	abgerundete, flache und kugelige Teilchen von ca. 0,5 - 1 mm Durch- messer, die aus einer dicken schwar- zen Rinde und einem grauweißen Kern bestehen (Kern teilweise ebenso dick wie Rinde) Ferner sind Sandkörner von derselben Grösse und Koks vor- handen.	

Kohle	Absteigung	Kohle	Kohle + Kat. errechnet	Bayernname	I	II	III	IV 1)
1	87							
1	4,85	96,1	4,9		92,1			
		4,93			1,02	0,9	2,46	3,8
		5,72			1,39	4,22	4,1	1,6
		6,56	0,01		Spur	0,25	0,78	0,2
					7,63	2,4	4,0	6,6
1	20,92	16,72	32,65	23,6	8,57	50,3	40,0	35,2
1	15,2	21,80	10,36	19,6	40,38	8,0	11,4	15,2
1	23,6	30,80	28,11	23,4	23,71	10,0	14,5	15,4
1	15,88	4,23	9,47	6,6	1,68	14,1	12,3	9,6
1	8,36	0,49	4,94	3,4	0,78	0,1	0,6	1,2
1	1,18	9,43	1,71	5,8	7,84	6,55	8,1	8,3
		Spur						
			0,89	0,7	0,99	Spur	0,30	0,71
54	15,5	11,4	10,25	11,6	0,18	3,18	10,2	10,8
52	0,7		1,27	2,2	3,90			
	17,7		17,7		2,74	4,84	0,35	0,2
			1228°					

TITEL PAGE

10. Über den Einfluss von Temperatur und Durchsatz bei der 600 atü-Aromatisierung von Steinkohlensulfid mit Terranakontakt.

Frankfurt a. M. 1942

Schdruckversuche

Im 558.

29. Juni 1942, Tro/18.

134

10

Über den Einfluss von Temperatur und Durchsatz bei der 600 atü-Aromatisierung von Steinkohlensulfid mit Terranakontakt.

Zusammenfassung.

- Bei der Aromatisierung von Steinkohlensulfid mit dem Kontakt 7501 (Terrana mit MoS) wurde
 - bei gleichbleibendem Durchsatz von 1,0 die Temperatur zwischen 24 MV (460°) und 27 MV (510°) variiert, und
 - bei konstanter Temperatur von 26,0 MV der Durchsatz zwischen 0,8 und 2,0 variiert.
 Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen sind tabellarisch zusammengefasst und kurvenmässig dargestellt.
- Mit steigender Temperatur konnte festgestellt werden:
 - ein Ansteigen der Benzinkonzentration von 48 % bei 24 MV auf 90 % bei 27 MV und der bis 100° siedenden Anteile im Benzin von 40 % auf 68 %;
 - eine Zunahme der Aromaten im Benzin von 23 % auf 38 %, insbesondere im Gebiet von 493° bis 510° C;
 - eine starke Abnahme des B-Mittelöl-Anilinpunktes von +28° auf -13°;
 - eine Zunahme der Vergasung, wobei die Vergasungskurve im Gebiet von 493 bis 510° steil ansteigt und den Wert von 59 % erreicht;
 - eine Abnahme des Butangehaltes in der Vergasung von 50 auf 20 % und des Isobutangehaltes im Gesamtbutan von 47 auf 25 %;
- Mit steigendem Durchsatz wurde beobachtet:
 - eine Abnahme der Benzinkonzentration von 80 % bei Durchsatz 0,8 auf 42 % bei Durchsatz 2,0, und der bis 100° siedenden Anteile im Benzin von 65 auf 38 %;
 - eine Zunahme der Aromaten im Benzin von 25 auf 35 % bei gleichzeitiger Abnahme des B-Mittelöl-Anilinpunktes von +6 auf -9°;
 - eine Abnahme der Vergasung von 25 % auf ca. 16 %;
 - ein Ansteigen der Benzinjodzahl von 3,8 auf 5,7 und des Mittelöl-Phenolgehaltes von 0,25 auf 1,0 %;
 - ein Ansteigen des Siedepunktes vom B-Mittelöl von 294° auf 320°.

Gemeinsam mit Dr. v. Fünser
Dr. Peters " Fürst
" Grassl " Dehn
" Günther " Meier
" Rötter "

gez. Trofimow.

20400

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden mit redestillierten Steinkohleverflüssigungsmittel 81 Scholven (P 1271) durchgeführt. Der Schwefelkohlenstoffzusatz betrug 0,5 %. Bei der Prüfung des Temperatureinflusses wurde mit eigener Rückführung im Verhältnis 4 : 1 gefahren, während beim Versuch mit veränderlichen Durchsatz eine Sammelrückführung von einem 250 at-Aromatisierungsversuch mit Anilinpunkt -15 und Verhältnis 2 : 1 angewandt wurde.

In den einzelnen Versuchsreihen wurden die jeweiligen Temperatur- bzw. Durchsatzänderungen nach je 3-5 Tagen vorgenommen.

Der Versuchsverlauf ist in den Abb. 1 und 4 dargestellt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst, während die Abb. 2, 3, 5, 6 und 7 den Einfluss von Temperatur und Durchsatz bei der Aromatisierung veranschaulichen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

A) Der Temperatureinfluss.

Die Benzinkonzentration nahm besonders im Gebiet von 24,0 bis 25,5 MV, d.h. von 450 - 485 stark zu, bei weiterer Temperaturerhöhung zeigte die Kurve eine geringe Steigung. Die 160°-Benzinleistung erreicht im Temperaturgebiet von 475 bis 492 ihren Höchstwert von 0,59. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt die Leistung und beträgt bei 510° nur noch 0,35. Die bis 100° siedenden Anteile im Benzin zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Benzinsbildung.

Temperatur MV	24,0	25,0	26,0	27,0
Benzin -160° im Anfall	40	72	86	90
160° Benzinleistung	0,44	0,59	0,59	0,35
% -100° im Benzin	40	53	58	68

Eine starke Zunahme der Aromatenkonzentration im Benzin wurde erst im Temperaturgebiet von 485 bis 510° beobachtet. Parallel mit der Zunahme von Aromaten steigt die Vergasungskurve im selben Temperaturgebiet steil an. Die Klopffwerte der Benzine zeigen eine lineare Zunahme mit steigendem Aromatengehalt im Benzin. Der Anilinpunkt von B-Mittel 81 hat bei 460° den Wert von +28°, nimmt linear mit der Temperatur ab, und erreicht bei 27 MV den Wert von -13°.

Temperatur MV	24	25	26	27
Gew. % Aromaten im Benzin	23	25	32	38
Anilinpunkt von B-Mittel 81	+28	+20	+4	-13
V/V + B1	12,5	17,8	24,6	59,4
Oktanzahl Motor-Meth.	74	75	77,5	80,5
+ 0,12 Pb	87	89	92,5	96

Die Zusammensetzung der Vergasung besteht im niederen Temperaturgebiet von 460 - 475° zu 50 % aus Butan. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt der Butangehalt und hat bei 510° den Wert von 20 %. Der Anteil an Isobutan in Butan beträgt bei 460° 47 % und nimmt mit steigender Temperatur fast linear auf 25 % ab.

Temperatur °K	24	25	26	27
V V + Bi	12,5	17,8	24,6	55,4
Σ-Butan	50	51	41	20
Isobutan in Σ-Butan	47	35	28	25

Die Jodzahl vom Benzin zeigt eine geringe Änderung mit der Temperatur. Sie hat bei 460° den Wert von 3,8 und erreicht bei 510° den Wert von 4,8.

B) Durchsatzseinfluss.

Die Menge an Benzin bis 160° im Anfall betrug bei Durchsatz 0,8 % und nahm mit steigendem Durchsatz bis Durchsatz 1,5 steil ab. Bei weiterer Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 war die Abnahme geringer, die Benzinkonzentration verringerte sich nur um 7 % (von 49 % auf 42 %). Eine ähnliche Abnahme erleiden die bis 100° siedenden Anteile im Benzin, wobei die Kurve weniger steil verläuft als die Benzinkonzentrationskurve und mehr einen linearen Verlauf hat. Die Benzingleistung steigt von 0,45 bei Durchsatz 0,8 auf 0,68 bei Durchsatz 1,5 an. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 bewirkt eine Vergrößerung der Leistung nur um 5 Einheiten.

Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
spez. Gewicht vom Anfall	0,774	0,792	0,802	0,836	0,843
165°-Benzinkonzentration	80	73	66	49	42
165°-Benzingleistung	0,45	0,51	0,55	0,68	0,73
% -100° in Benzin	65	61	54	49	38

Die Vergasung nimmt mit steigendem Durchsatz ab. Die Zusammensetzung der Vergasung ist nicht ermittelt worden. Das bei Durchsatz 0,8 erhaltene Benzin enthält 25 % Aromaten, bei Durchsatz 1,2 erreicht der Aromatengehalt den Wert von 33, eine weitere Erhöhung des Durchsatzes bringt keine nennenswerte Zunahme der Aromaten. Die Klopfwerte der Benzine zeigen nur eine unwesentliche Zunahme mit dem Durchsatz, obgleich die Benzine mit steigendem Durchsatz aromatenreicher werden. Es muss aber dabei berücksichtigt werden, dass die leichtsiedenden Anteile im Benzin mit dem Durchsatz stark abnehmen, und daher die Oktanzahlen im ganzen Durchsatzbereich nur geringe Schwankungen zeigen. Die bei höheren Durchsätzen erhaltenen Benzine besitzen eine deutlich geringere Bleiempfindlichkeit gegenüber den bei Durchsatz 0,8 - 1,2 erhaltenen Benzinen.

Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Gew. % Aromaten im Benzin	25	30	33	39	33
% -100 im Benzin	65	61	54	49	39
Oktanzahl Motor	76,5	76,5	77,5	76,5	77,5
+ 0,12 Blei	-	32,0	32,0	90,0	88,5

Die Jodzahl von Benzin weist eine geringe Änderung mit dem Durchsatz auf. Sie hat bei Durchsatz 0,8 den Wert von 3,8 und erreicht bei Durchsatz 2,0 den Wert von 5,7. Es ist zu bemerken, dass der Phenolgehalt im B-Mittelöl mit dem Durchsatz höher wird. Bei Durchsätzen bis 1,2 hat das Mittelöl 0,2 bis 0,5 % Phenole, dagegen bei Durchsatz 2,0 schon 1,6 %. Ferner wurde beobachtet, dass der Siedepunkt des B-Mittelöls mit dem Durchsatz ansteigt und fast denselben Wert erreicht wie der Siedepunkt des Ausgangsöls.

Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Benzin Jodzahl	3,8	4,1	4,4	5,0	5,7
Phenole in B-Mittelöl	0,25	0,44	0,52	0,67	1,6
Siedepunkt vom B-Mittelöl	290	304	295	315	320

Tabelle 1.

Einspritz-Produkt		Steinkohlverflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) vom 5.7.41.			
spez. Gewicht		0,970			
Anilinpunkt		-23			
Siedegrenzen		184/333			
Phenolgehalt		18,5			
Kontakt No.		7 5 0 1			
Druck at		600			
Temperatur MV	24	25	26	27	
Durchsatz			1,0		
Gas : Öl			2,0		
spez. Gewicht	0,812	0,780	0,760	0,786	
Benzinkonzentration	48	72	86	90	
Leistung	0,44	0,59	0,59	0,35	
% Vergasung / B+V	12,5	17,8	24,6	59,4	
20	50	51	41	20	
104	47	35	28	35	
Benzin spez. Gewicht	0,770	0,755	0,756	0,765	
Anilinpunkt I/II	30/51	30/52	26/55	12/48	
Jodzahl	3,0	4,0	5,5	4,0	
Siedebeginn	39	33	40	39	
% - 70	6	15	14	15	
% - 100	40	53	58	68	
% - 150	94	96	94	97	
% - 160	-	-	97	-	
Endpunkt	163	162	164	156	
Zusammensetzung					
Paraffine	27,0	30,0	32	16	
Naphthene	49,0	44	34	46	
Aromaten	23,0	25	32	36	
Ungesättigte	1,0	1	2	0	
O.Z. Mot.	74,0	75	77,5	80,5	
Mot.+0,12 Blei	87,0	89	92,5	96	
Mittelöl spez. Gewicht	0,854	0,855	0,872	0,897	
Phenole	0,06	-	-	0,02	
Anilinpunkt	+28	+20	+4	-13	
Endpunkt	298	292	300	-	
Ofen / Datum	327/20.8.41	327/23.8.41	327/27.8.41	327/29.8.41	
Betriebsstunden	146	218	314	362	
Ofenblatt			4 2 0 5		

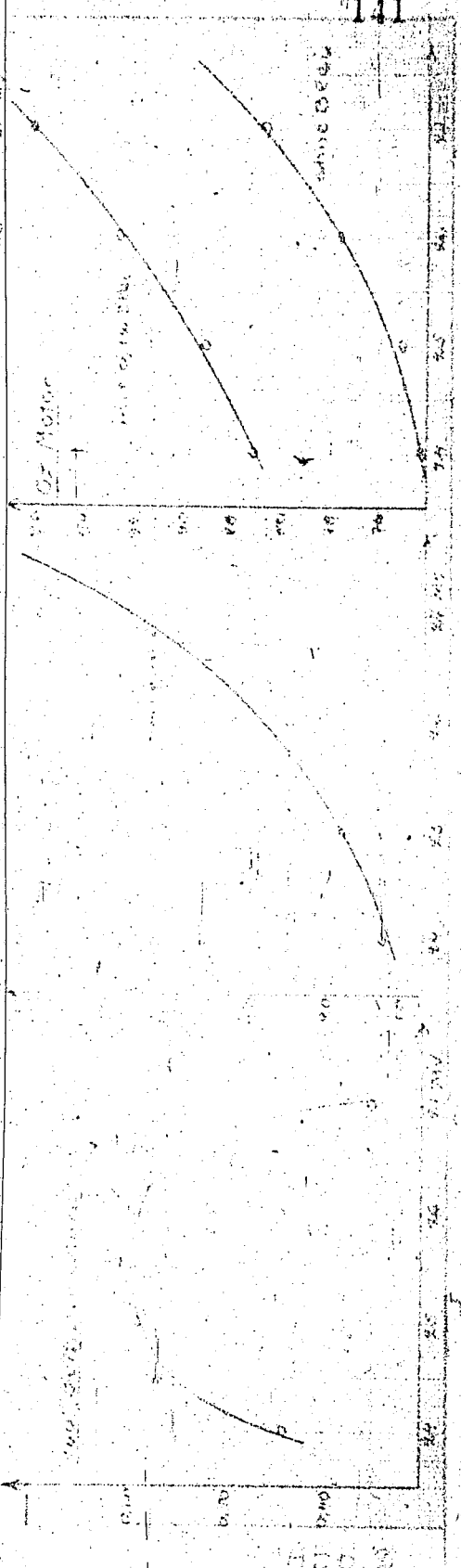
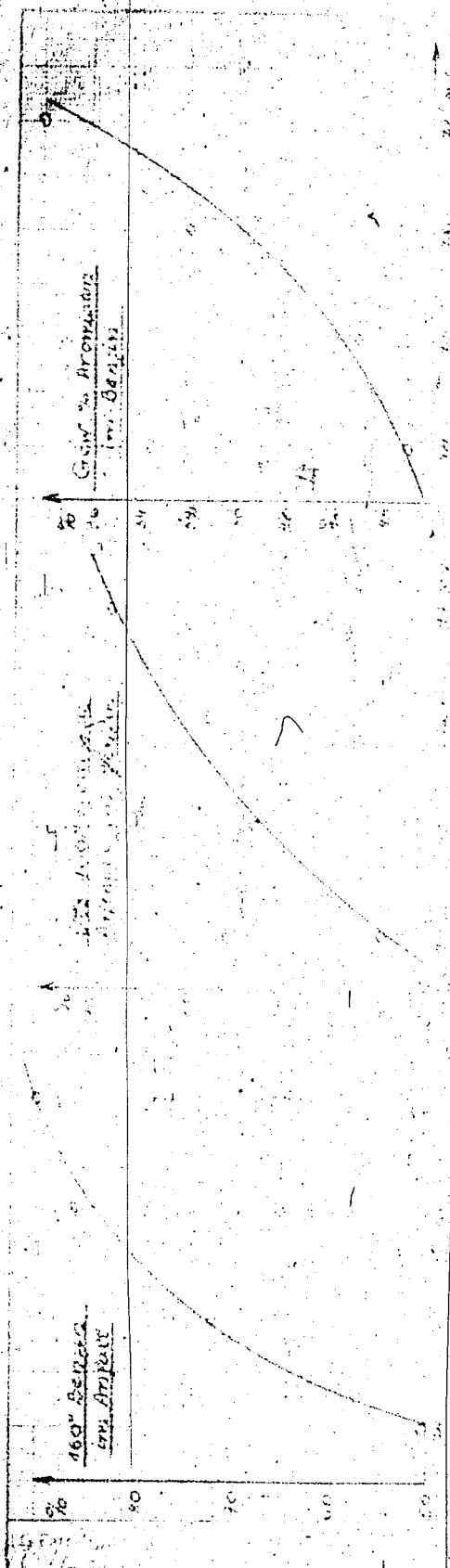
Tabelle 2.

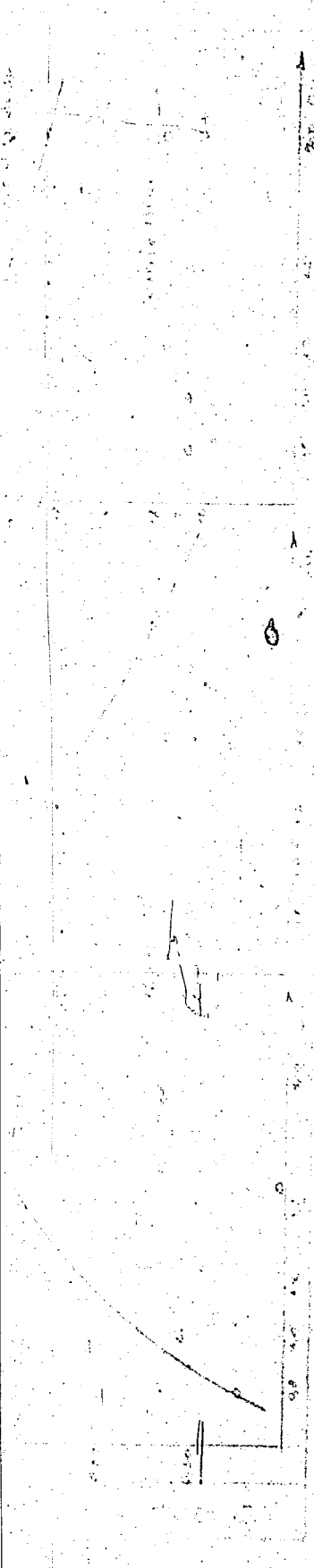
Einspritz-Produkt:		Steinkohlverflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) vom 29.7.41			
spez. Gewicht		0,971			
Anilinpunkt		-15			
Siedegrenzen		189/330			
Phenolgehalt		16			
Kontakt No.		7 5 0 1			
Druck at		600			
Temperatur MV		26,0			
Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Gas : Öl			2,0		
spez. Gewicht	0,774	0,792	0,802	0,836	0,843
Benzinkonzentration	80	73	66	49	42
Leistung	0,45	0,51	0,65	0,68	0,73
% Vergasung / B+V	24,6	22,5	14,7	15,3	19,4
Benzin spez. Gewicht	0,754	0,760	0,764	0,774	0,773
Anilinpunkt I/II	27/50	24/51	21/51	14/51	16/49
Jodzahl	3,8	4,1	4,4	5,0	5,7
Siedebeginn	38	38	40	38	50
% - 70	13	15	9	8	5
% - 100	65	61	54	49	38
% - 150	96	97	95	94	90
% - 160	-	-	-	-	95
Endpunkt	154/97	162/98	155/97	164	165
Zusammensetzung					
Paraffine	25	25	23	21	19
Naphthene	49	44	42	38	45
Aromaten	25	30	33	39	35
Ungesättigte	1	1	1	2	1
Oktanzahl Mot.	76,5	76,5	77,5	76,5	77,5
Mot.+ 0,12 Blei	-	92,0	92,0	90,0	88,5
Mittelöl spez. Gewicht	0,872	0,878	0,880	0,898	0,902
Phenole	0,25	0,44	0,53	0,67	1,6
Anilinpunkt	+6	+1	-4	-9	-9
Endpunkt	294	304	295	315	320
Ofen / Datum	327/	328/	328/	328/	328/
Betriebsstunden	19.41	19.41	19.41	19.41	19.41
Ofenblatt	70	120	190	240	280
			4 2 4 0		

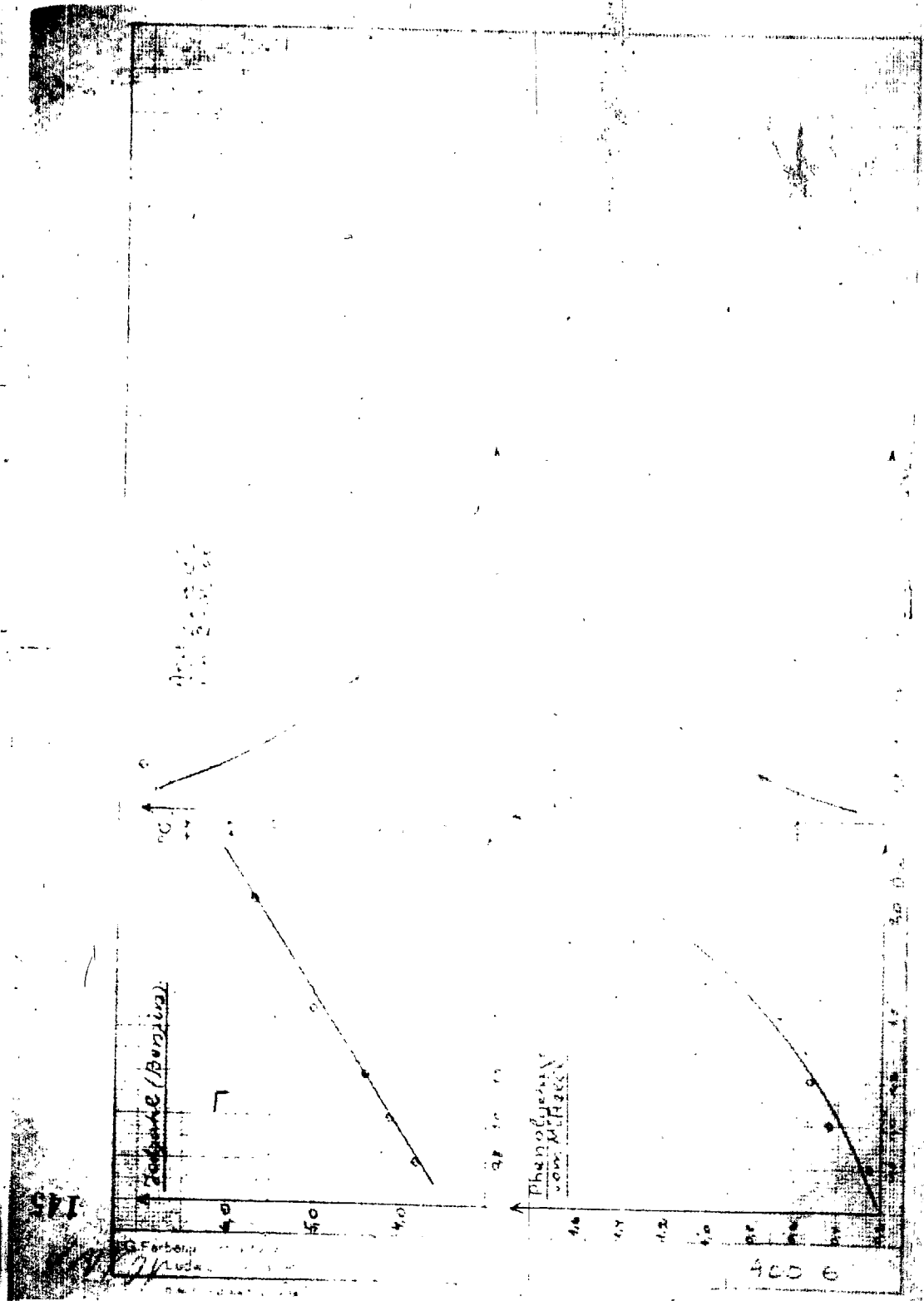
6-1-8

Arrows

140

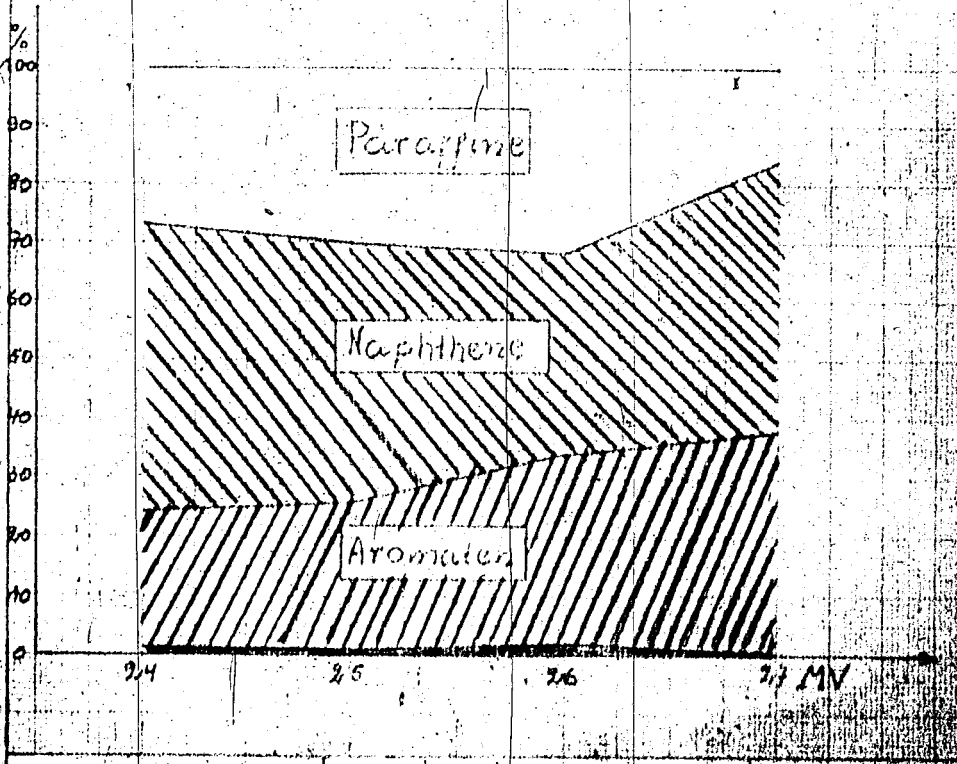






Benzinzusammensetzung in Abhängigkeit von Durchsatz und Temperatur.

146



11-15-1944

11. Dear Sir, I have the honor to

1950

Page No. 24

26.6.1942/Ko

11

Über den Kontakt 7846 W 250.

Nachdem 7846 (Al_2O_3 - MoO_3 - NiO) im halbertechnischen Versuch in Lu bei der Vorhydrierung gute Ergebnisse gezeigt hat, wurde dieser Kontakt in Scholven eingebaut und mußte nach 2-3 Wochen wegen vollständigem Versagen der Kammer ausgebaut werden. Da die Kammer verschiedene techn. Mängel aufwies konnte die Ursache des Versagens nicht einwandfrei festgestellt werden. Die Nachprüfung in der Kleinapparatur ergab, dass 7846 in der ursprünglichen Form (ungeschwefelt) zwar in der Kleinapparatur genügend, im technischen Betrieb aber noch nicht ausreichend aktiv ist. Der Grund liegt darin, dass in den Kleinversuchen der Kontakt beim Anfahren sich genügend schnell schwefelt und in seiner Aktivität zunimmt, im technischen Betrieb aber auf seiner ursprünglich ungenügenden Aktivität stehen bleibt. Für den nächsten Versuch der in Leuna anlies, wurde der Kontakt 7846 deswegen in geschwefelter Form eingesetzt. Dieser Kontakt lief darauf in Leuna ca. 8 Monate und zeigt jetzt Abklingen im A.P. bei noch guter Raffination der Phenole und N-Basen.

Nachdem die Notwendigkeit der Schwefelung von 7846 erkannt wurde, sind wir sofort an den Ersatz von Mo durch W herangegangen. Da beim Arbeiten mit W in Mengen, die dem Mo-Gehalt Äquivalent sind, die Tränkung der akt. Tonerde mit Ammoniumwolframat zu technischen Schwierigkeiten geführt hat, (grosse Mengen an Abfallkörnung, die schon beim 7846 die Herstellung des Kontaktes aus Oppauer Tonerde in Frage stellten), wurde der 7846 W 250 auf der Sulfattonerde entwickelt. Diese Tonerde lässt sich bedeutend besser verformen und ergibt einen Kontakt mit einwandfreier Festigkeit. Bei der ersten technischen Herstellung von 7846 W 250 für die Großapparatur Lu war die gepillte und aktivierte Tonerde mit WO_3 als Ammoniumwolframat und Ni als Nickelacetat getränkt worden. Der in der Tränkapparatur getrocknete Kontakt, wurde darauf im senkrechten elektr. Ofen geschwefelt. Diese Behandlung ist an eine gewisse Temperatur und Verweilzeit gebunden, sodass bei niedrigerer Temperatur oder verkürzter Verweilzeit Kontaktpartien anfallen, die geringere

204/61

Aktivität aufweisen (niedrigerer A.P. des Anfalls). Nach der Schwefelung wird der Kontakt von halben Pillen und Staub abgesiebt. Der Abfall konnte nach dem Mahlen nochmals gepillt werden und ergab nach nochmaligem Behandeln im senkrechten Ofen einen in der Aktivität und Festigkeit einwandfreien Kontakt. Die zweite Nachbehandlung im senkrechten Ofen ist durchaus notwendig, da der nochmals gepillte Kontakt sonst bei Berührung mit Wasser zerfällt, oder zu mindestens stark in der Festigkeit nachlässt.

Da bei der technischen Herstellung das einwandfreie Absieben von halben Pillen nicht ohne weiteres gelungen ist und der Kontakt immer wieder halbe Pillen aufwies, wurde dazu übergegangen den ganzen Anfall (ganze und halbe Pillen) nach der ersten Schwefelung zu mahlen, nochmals zu pillen und im senkrechten Ofen nachzubehandeln. Bei dieser Arbeitsweise fällt ein gleichmäßig aussehender Kontakt mit glänzender schwarzer Oberfläche an. Der nur einmal gepillte Kontakt hatte durch die Trüfung der fertigen Pillen nur eine matte schwarze Oberfläche.

Was die absolute Festigkeit des K. 7846 W 250 betrifft, so darf seine Festigkeit nicht mit der Festigkeit von 5058 verglichen werden. Ersten hat der Kontakt 7846 W 250 ein Rohüttgewicht von ca. 1,0 gegenüber 2,5 - 2,7 von 5058, zweitens nimmt die Festigkeit durch die Nachbehandlung entsprechend dem Kontakt 6434 noch zu. Es ist deswegen richtiger die Festigkeit von 7846 W 250 eher mit der des K. 6434 zu vergleichen, da die beiden Kontakte ausser W_2 ähnliche Träger oder richtiger gesagt aktive Komponenten (Al-Silicat und akt. Tonerde) enthalten. In beiliegenden Tabellen sind die Festigkeiten von 5058, 6434, 7846 W 250 und 7935 (= 7360 L auf Sulfattonerde) angeführt. Für 5058 ist die mittlere Festigkeit von 250-270 kg/cm² die normale, die normale Abnahme der Festigkeit bei 5058 beträgt ca. 15-30 %, bei manchen technischen Ausbauten ist die Abnahme der Festigkeit noch größer. Die normale mittlere Festigkeit von 6434 liegt bei ca. 200-220 kg/cm², schwankt aber in weiteren Grenzen als bei 5058; Kontaktpartien mit bedeutend geringerer Festigkeit zeigten beim Großbetrieb keinen Anlass zu Beschwerden. Der ausgebaute Kontakt 6434 zeigt manchmal eine ziemlich starke Abnahme, manchmal aber auch eine merkliche Erhöhung der Festigkeit, was mit dem Abbinden des silicatischen Trägers bei hohen Temperaturen in Zusammenhang steht. Die mittlere Druckfestigkeit von 7846 W 250 liegt ebenfalls bei

200-230 kg/cm² und schwankt zwischen 160-350 kg/cm² von einigen wenigen Fällen der besonders hohen (über 500 kg/cm²) und abnorm niedrigen Werten (von 115-120 kg/cm²) abgesehen. Die Abnahme der mittleren Festigkeit bei den Versuchen der Kleinapparatur ist beträchtlich (von 326 kg/cm² auf ca. 200 kg/cm²). Auch der Einbau der Kammer 501 zeigte eine Abnahme der mittleren Festigkeit um 33%. Ob diese Abnahme auch bei dem 2-mal gepillten ^{Kontakt} auftritt müssen die ersten Ausbaubefunde in Leuna und Pulitz zeigen. Vergleicht man dazu die Festigkeit von 7935 (akt. Tonerde + MoO_3), so liegt im allgemeinen die Festigkeit dieses Kontaktes etwas über der von 7846 W 250 und zwar bei 230-250 kg/cm². Der gebrauchte 7935 nimmt ebenfalls in der Festigkeit um 30-40 % ab, was wahrscheinlich durch das öftere Regenerieren im DHD-Ofen im Zusammenhang steht. Wenn nicht mit HF, Wasser oder schweren Ölen bei hohen Temperaturen über den Kontakt gefahren wurde, konnte bis jetzt kein Kontaktzerfall beobachtet werden. In diesem Zusammenhang muß die Eigenart der Tonerdekontakte, besonders des 7935, erwähnt werden, die darin besteht, dass die Druckfestigkeit durchaus nicht die Festigkeit gegen das Brechen anzeigt. Ein Kontakt mit einer Druckfestigkeit von 300-350 kg/cm² kann manchmal leichter in den Fingern zerbrochen werden als einer mit der Festigkeit von 200 kg/cm². Es muss allgemein bei der Beurteilung der Festigkeit von tonerdehaltigem Kontakt berücksichtigt werden, dass zum Unterschied von der 5058-Pille, die durch Pressen von 5058-Pulver unter hohem Druck entsteht und keine Nachbehandlung erleidet, bei 7935 und auch bei 7846 W 250 noch eine thermische Nachbehandlung folgt, welche die Pille erst dauerhaft verfestigt. Diese Nachbehandlung bewirkt wohl ähnlich wie bei 6434 ein Aneinanderhaften oder event. Zusammenbacken der sonst nur locker zusammenhaltenden Teilchen. Erst durch diese Nachbehandlung wird die Pille wasserfest. Das Zustandekommen der Festigkeit der Pille von 5058 oder 6718 ist somit ganz verschieden von dem Zustandekommen des Gerüsts einer 6434-7846 W 250 - oder 7935 Pille.

Hinsichtlich dem Unterschied in der chemischen Kontaktwirkung von 7846 W 250 gegenüber dem 5058 ist zu sagen, dass 7846 W 250 bei höherer Temperatur (21,5-22 MV) zur vollen Auswirkung kommt. Erst bei dieser Temperatur beteiligt sich auch die Tonerde an der Reaktion und wirkt als eine Kontaktkomponente. Bei tieferen Temperaturen bleibt sie aber nur als Träger für W_2 an der Reaktion unbeteiligt. Die Raffinationswirkung des 7846 W 250 gegenüber den Phenolen und N-Basen ist sehr gut, dagegen wird gar keine Aufspaltung und eine gegenüber 5058

geringere Aufhydrierung der höheren Kohlenwasserstofffraktionen (Hydrierwerke Pölitz) beobachtet, sodass die im Einspritzprodukt anwesenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe ungespalten und nicht aufhydriert durchgehen und bei der folgenden Benzminierung über 6434 den Kontakt schädigen. In Lu wurde festgestellt, (Gruppe Dr. Peters) dass die im Anfall des 7846 W 250 erscheinenden Benzanteile nur aus der Aufhydrierung von Phenolen und N-Basen abstammen und nicht durch Spaltung entstehen. Diese Verminderung der Spaltung von WS_2 durch Tonerde liegt wohl in der Wirkung der basischen Komponente auf Spaltwirkung von WS_2 , die ja wie bekannt durch die basische Reaktion stark zurückgedrängt wird (Na-Spuren oder auch Ni-Zusatz bei 6718). Dagegen begünstigen saure Träger sehr stark die spaltende Wirkung von WS_2 (K.6434). In diesem Falle werden aber nur saubere Produkte (frei von Phenolen und Basen) gut gespalten. Will man im Falle der Vorhydrierung hauptsächlich raffinieren und nur wenig spalten oder aufhydrieren (vorwiegend in den höheren Fraktionen), so muß ein Mittelweg gegangen werden und nach einem schwach sauren Träger gesucht werden. Es wird z.B. versucht anstatt reiner Tonerde, Tonerde + MgO -behandelte mit Flußsäure angereicherte Bleicherde, Tonerde + $AlPO_4$, $AlPO_4$, Mg -Silicat (da weniger spaltend in den unteren Fraktionen als 6752) + Tonerde anzuwenden um bei gleicher Raffination einen in den oberen Fraktionen stärker spaltenden oder wenigstens stärker hydrierenden Kontakt zu finden.

ges. v. Püner

Festigkeiten 7846 W 250

Pass Nr.	klein	mittel	groß
1-15	160	246	425
16-31	116	170	263
1-30 Abfall	209	274	310
31-76	243	287	382
58-86	198	174	222
77-116 Abfall	266	328	425
117-156	263	354	530
87-121	159	210	338
157-196	202	232	318
197-236	160	218	297
237-261	228	283	424
262-301	117	195	222
302-373	169	216	275
374-413	148	206	275
414-453	159	222	318
454-493	253	301	328
494-513	170	201	273
514-553	170	181	307
554-593	212	304	371
594-633	222	273	360
634-673	180	241	318

K. 501

Einbau			
19.9.41	190	260	320
Ausbau			
21.11.41	120	175	218

10 mm Pillen

Journ.Nr.	Ofen Nr.	Einbau	Ausbau	Ausbaufestigkeit:		
				klein	mittel	groß
4812	322	19.2.41	25.2.41	141	176,2	235
"	15	11.2.42	3.3.42	117,5	192,7	246,7
<u>10 Pillen:</u>	323	27.2.42	14.3.42	164,5	225,6	258,5
"	15	2.3.42	8.3.42	188	204,4	281
4812 - Einbau				211,5	326,6	428

Druck - FestigkeitenK. 5058

Fass Nr.	klein	mittel	groß
703-742	160	243	370
743-782	223	289	329
783-822	180	269	350
823-862	212	276	360
863-902	202	270	340
903-942	191	258	318
943-982	222	251	297
983-1022	185	246	329
1023-1062	191	291	307
1063-1102	224	282	350

K. 501

Einbau			
31.8.38	233	260	291
Ausbau			
16.1.39	132	150	164
Einbau (starke Abn.d.Festigk.)			
18.8.37	265	291	318
Ausbau			
17.12.37	220	265	360

(normal)

K. 6434

Fass Nr.	klein	mittel	groß
7526-7565	95,3	129	180
7566-7605	138	227	307
7606-7645	140	222	265
7646-7692	90,6	107,8	117
7693-7717	106	125	159
7718-7757	74,2	106	127
7758-7797	106	178	244
7798-7837	106	132	180
7838-7877	138	194	233
7878-7917	159	200	255
7918-7950	201	289	382
7951-7967	212	277	371

K. 501

Einbau			
14.10.40	244	294	415
Ausbau			
19.2.41	240	340	425
Einbau			
2.2.39	230	320	370
Ausbau			
15.12.39	190	220	300

K. 7932

Fass Nr.	klein	mittel	groß
1-13	201	290	445
15-29	170	316	435
30-69	190	310	455
70-109	212	327	415
110-121	275	312	392
122-134	148	216	286
135-177	160	210	255
178-217	106	216	318
218-257	201	237	274
258-297	159	219	371
298-337	190	256	424
338-377	201	279	339
378-417	211	276	371
418-457	148	232	371

K. 504

Einbau			
17.7.41	169	275	424
Ausbau			
10.9.41	180	280	315

(7 kg Staub unter 2 mm,
590 kg Füllen)

TITLE PAGE

12. Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂ nach der
Schauverfahrensweise mit Eisenkontakt.
Hydrocarbon synthesis from CO and H₂ with an
iron contact, according to the emulsion
method. 23.6.42.

Frage Nos. 153 - 155

153

Recherchversuche
Nr 338.

23. Juni 1942. Mi/Le.

(12)

Kohlenwasserstoffsynthese aus CO und H₂
Nach der Schauverfahrensweise mit Eisenkontakt.

Verwertung und Weiterverarbeitung der Produkte.

Der nachfolgenden Tabelle ist eine Produktausammensetzung zu
Grunde gelegt, wie sie in einem sechswöchigen Versuch in einem 1,5-cm-
Ofen bei 350° und 20 atm mit einem Gasgemisch CO:H₂ = 55:45 und einer
Tageleistung von 0,3 erhalten wurde. In Kleinversuchen wurde viel-
fach ein höherer Prozentgehalt an höhersiedenden Produkten erzielt,
z.B. ein Paraffingehalt bis 40 %.

Da das Gasol (C₆, C₇) zu 80 % ungesättigt ist, lässt sich C₇ zur
Herstellung von Isopropyläther oder Kybol, C₄ für technisches Iso-
oktan verwenden. Der iso-Gehalt von C₄ liegt bei ca. 15 %.

Das Benzin bis 200° hat über Tonerde raffiniert eine Res.O.3.
von 70, das Dieselöl 200 - 325° eine Cetanzahl von 66,5 bei einem
Stockpunkt von -15°, wird es bei 350° abgeschnitten, so ist die Cetan-
zahl 70, der Stockpunkt -9°.

Durch katalytisches Kracken des Mittelöls wird ein Benzin bis
165° der M.O. 84 und 99 (mit 0,12 % Pb) bei einer Ausbeute von
ca. 40 % erhalten. Die Fraktion des Krackbensins bis 75° lässt sich
mit Isobutan leicht alkylieren. Die bis 165° siedende Fraktion des
Alkylats fällt in einer Ausbeute von 20 % an bezogen auf das ur-
sprüngliche Krackbensin, und ist ein 2-Benzin mit M.O. 86,5 bzw.
109 mit 0,12 % Pb.

Das Paraffin hat infolge eines Sauerstoffgehaltes von einigen
Prozent eine gelbliche Farbe. Durch leichte Hydrierung wird es rein
weiß und gewinnt an Härte. Ausserdem steigt sein Schmelzpunkt. Es
besteht zu 1/3 bis 1/2 aus einem tiefer-schmelzenden Anteil, der Rest
ist hochschmelzend mit einem Erstarrungspunkt von 90° und höher.

Das Paraffin lässt sich leicht zu olefinreichem Mittelöl kracken.
Den hochschmelzenden Teil kann man auch durch leichtes Ankracken
in leichtschmelzendes Paraffin überführen, wie es die Paraffinoxida-
tion verlangt. Zweckmässig hydriert man im letzteren Fall noch das
anfallende Produkt.

Die im Produktwasser gelösten Alkohole bestehen aus Äthanol nebe
Propanol und einer kleinen Menge Butanol. Ausserdem ist eine kleine
Menge Säuren, Essig- und Propionsäure, vorhanden.

Weiterverarbeitung zu Alkoholen.

Der Flüssiganfall hat zwar 10-15 % Alkohole. Dieser Anteil ist
aber für die meisten Zwecke zu klein. Benzin und Mittelöl lassen sich
aber zufolge ihres hohen Olefingehalts, der zwischen 80 und 90 %
liegt, leicht zu Alkoholen oxieren. Die im Backsektor benötigten Alko-
hole C₆ bis C₇ werden durch Oxieren der Benzinfraction 50-100° er-
halten und zwar die Alkohole C₆ und C₇ aus der Fraktion von 50-100°

- 2 -

in einer Ausbeute von 65 % und die Alkohole C_8 bis C_{12} aus der Fraktion 100-150° ebenfalls in einer Ausbeute von 65 %. Daneben werden in beiden Fällen noch rd. 20 % einer höherliegenden Alkoholfraktion erhalten, für die noch eine Verwendung gesucht wird.

Verarbeitung auf Sulfonate.

Das Mittelöl von 200 - 350° mit einem Olefingehalt von rd. 60 % wird nach einer vorhergegangenen Raffination mit verdünnter Schwefelsäure sulfiert, wobei etwa 40 % Olefinsulfonate erhalten werden. Das Restöl wird hydriert und mit Benzol zu Phenylmethylsulfonat chlorsulfuriert. An Stelle des Originalmittelöls lässt sich auch das durch Eracken des Paraffins mit 70 % Ausbeute erhaltene Mittelöl mit einem Olefingehalt von 70 % verwenden.

Verarbeitung auf Fettsäuren.

Nach dem Rappverfahren lassen sich nach dem gegenwärtigen Stand 40 - 50 % des Mittelöls in Fettsäuren überführen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Verarbeitung zu Schmierölen.

40 % des Mittelöls lassen sich mittels $AlCl_3$ zu einer leichten Komponente von Flugzeugmotorenöl mit Vj. 85 verarbeiten. Chlorierung und nachfolgende Kondensation des Paraffins gibt ein Heissdampfzylinderöl mit 50 - 55 % Ausbeute.

Verarbeitung zu Lederölen.

Durch Oxydation des Mittelöls mit Luft lässt sich bei 100 % Ausbeute ein wertvolles Lederöl herstellen.

Tabelle des Produktanfalls

Vergasung:	5 %
Gasol (80% ungesättigt):	10 %
Alkohole (C_2, C_3, C_4) im Produktwasser:	6 %
Öl- und Paraffinanfall:	79 %

(In der folgenden Tabelle sind Öl- und Paraffinanfall = 100 %)

	Anfall %	g/100g $CO-H_2$	1. Fall	2. Fall
Benzin bis $50^\circ C$	2	3	Benzin raff. 47% (70 g) Research- Oktan- zahl 70	oxieren: 14% Alkohole C_6, C_7 und 5 % Alkohole um C_8
" 50-100 $^\circ C$	22	33		oxieren: 10% Alkohole C_8 bis C_{11} und 3 % Alkohole um C_{12}
" 100-150 $^\circ C$	16	24		
" 150-200 $^\circ C$	10	15		
Mittelöl 200-350 $^\circ C$	30	45	Dieselöl Oktanahl 70	sulfieren: 18% Olefinsulfonat + 32% Phenylmepasin- sulfonat
Paraffin 350 $^\circ C$	20	30	-	teilweise gespalten und hydriert; 16 % zur Paraffinoxylat

Alkohole und der Produktverwertung.

5 %	10 g/Meism CO-H ₂ bei 90 % Umsatz
10 %	19 g/ " " " " "
6 %	11 g/ " " " " "
79 %	150 g/ " " " " "

Anfall = 100 gesetzt. Sämtliche angegebenen Prozentsahlen beziehen sich hierauf).

2. Fall	3. Fall	4. Fall	5. Fall
14% Alkohole und G ₂ O	-	-	-
10% Alkohole und G ₂ O	-	-	-
Alkohol	Repperverfahren: 15 % Pettskuren	oxydiert zu 30 % Lederöl	(AlCl ₃) 12 % leichte Komponente v. Flugzeugmotoröl
Alkohol	gekraucht zu 15 % Mittelöl (mit 70 % Olefingehalt)	-	chloriert und kondensiert 10 % Heissdampfzylinderöl

TITLE PAGE

13. Bemerkungen zu der Arbeit: "Untersuchung über die Hydrierung einer kolloidalen Lösung von Kohle", v. Prof. Jose M. Pertierre. 11.6.1942.

Remarks on the report: "Investigation of the hydrogenation of a colloidal coal solution", by Prof. Jose M. Pertierre.

Frame Nos. 156 - 158

Hochdruckversuche
zu 558

11. Juni 1942 Rtz/Ed

(13)

Bemerkungen zu der Arbeit

Untersuchung über die Hydrierung einer kolloidalen Lösung von Kohle
von Prof. Jose M. Pertierre.

(Kohleforschungsinstitut der Universität Oviedo, Spanien.)

Die Arbeit ist eine Zusammenfassung einer Reihe von Untersuchungen des Autors. Erwähnt wird eine Untersuchung über die Hydrierung kolloidaler Lösungen von Braunkohle in Anthracenöl bei 200 atm mit Nickel als Katalysator, in einer kontinuierlichen Apparatur bei 470°C, wobei die gelöste Kohle ohne Bildung eines festen Kohlenrückstandes an den Wänden des Reaktionsraumes unter Entstehung einer kleineren Gasmenge (11,5%) restlos verflüssigt wurde (ohne Analysendaten).

Ältere Versuche über die teilweise Elimination des Sauerstoffs aus einer Gaskohle durch Druckheizung mit Wasserstoff ohne Disproportionierung sowie über die Herabsetzung des Erweichungspunktes von Kohle durch partielle Hydrierung werden angeführt.

Weiter werden Versuche zur Extraktion einer Kohlekohle mit 26 % flüchtigen mitgeteilt. Durch mehrstufiges Kochen mit Anthracenöl unter Rückfluß in 60-Atmosphäre (drucklos) konnten maximal 42,6 % in Lösung gekocht werden, in Autoklaven mit 100 atm H₂-Fulldruck (Enddruck ca 270 atm)

in 1 Std. bei 355	- 362°	69,1 %
30 Min.	380 - 390°	77,4 %
1 Std.	390 - 400°	94,7 %
"	400 - 410°	86,9 %

Bei 390-395° gingen in entsprechenden Autoklavenversuchen mit Tetralin 62, mit Phenolen (aus Erteer) 55,5 % und mit einer Tetralin-Phenolmischung (1:1) 84,5 % = Lösung; die Mischung hatte also ein erheblich besseres Lösungsvermögen als die reinen Komponenten.

An Tetralin-Phenol-Mischungen werden Messungen von Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung und Immersionswärme beim Einbringen trockener Kohle gemessen. Es ergibt sich dabei ein gewisser Zusammenhang zwischen letzteren beiden Größen, indem ein Minimum der Oberflächenspannung (bei der Mischung 1:1) ein Maximum der Immersionswärme entspricht.

Die Bedingungen unter denen eine Flüssigkeit eine Oberfläche benetzt und das an ihr adsorbierte Gas verdrängt, werden unter Betrachtung der Oberflächenenergien diskutiert. Die Benetzungsfähigkeit hängt von den 3 Oberflächenspannungen an den Grenzflächen Kohle-Luft, Flüssigkeit-Luft und Kohle-Flüssigkeit ab, von denen nur die 2. direkt gemessen werden kann. Die 3. kann aus der Adhäsion der Flüssigkeit an der Kohle abgeleitet werden.

Verfasser beschreibt eingehender Messungen der Flüssigkeitsadhäsion an Kohle in einer Anordnung, die einer von Bartell und Osterhof (5. Colloid Symposium Monograph, 113, 1927) angegebenen ähnelt

und in welcher der zur Verdrängung einer Flüssigkeit (Benzol) von der Kohleoberfläche durch Wasser aufzuwendende Druck bestimmt wird. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Stahlzylinder, in dem sich die getrocknete, gepulverte und durch Anwendung hydraulischen Druckes stark komprimierte Kohle befindet, und dessen Boden mit Kapillaren verbunden sind. Die Kapillarewirkung der Zwischenräume zwischen den Kohleteilchen wird bei den Messungen dadurch eliminiert, daß zuvor der aufzuwendende Stickstoffgedruck gemessen wird, bei welchem die Wanderung der verwendeten Flüssigkeit durch die Kohleschicht infolge der Kapillarkräfte zum Stillstand kommt.

Die Adhäsion ist ein Maß zur Beurteilung der relativen Stabilitäten von Kohlesuspensionen in verschiedenen Dispersierungsmitteln und zwar ist die Stabilität um so höher, je größer die Adhäsion unter sonst gleichen Bedingungen ist. Aus der Adhäsion läßt sich ferner unter Heranziehung der Immersionswärme nach theoretischen Formeln von Williams (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 38 (1918) 24) und Markins und Wrig (J. Amer. Chem. Soc. 47 (21) 1757) die spezifische (innere und äußere) Oberfläche des Kohlepulvers ableiten. Verfasser vergleicht einen so erhaltenen Wert von $4,7 \cdot 10^6$ cm²/g mit einem aus der Entwässerung von feuchter Braunkohle im Vakuumexsikkator abgeleiteten Wert von $5,02 \cdot 10^6$. Letztere Bestimmung beruht auf einer Diskussion des Gewichtsverlustes der Kohle in Abhängigkeit von der Zeit. Der nichtentfernbarer Wasseranteil wird als in den inneren Kapillaren von geringem Durchmesser in monomolekularer Schicht befindlich angesehen und liefert so den obigen Wert für die innere Oberfläche.

Es werden ferner pyknometrische Messungen zur Bestimmung der Dichte von Kohleproben unter Verwendung von Alkoholen, Toluol und Anthracenöl als Pyknometerflüssigkeit durchgeführt, wobei sich ergibt, daß bei Alkoholen selbst nach 300 Stdn. noch keine Gewichtskonstanz erreicht wird, d.h. das Eindringen der Flüssigkeit in die inneren Kapillaren noch nicht beendet ist, und daß durch Temperaturerhöhung oder Anwendung von Hochvakuum (0,01 mm) das Eindringen wesentlich beschleunigt werden kann.

Messungen der Immersionswärme von Koks- und Anthracenkohle in verschiedenen Flüssigkeiten (Wasser, Alkoholen, Pyridin, Aceton, Anthracenöl, Meisöl) ergeben Werte zwischen 30 und 5 cal/g trockene Kohle, wobei der Wert für Wasser am größten, für Meisöl am kleinsten ist. Da es sich bei der Immersionswärme nur um eine Eigenschaft der äußeren Oberfläche handelt, bräute weitergehendes Pulverisieren der Kohleprobe keine Änderung der Immersionswärme.

Zur Ermittlung der chemischen Struktur der kolloidal gelösten Kohle werden folgende Versuche angestellt: Ein Tetralin-Phenol Extrakt aus Koks- und Anthracenkohle (s.o.) wird mit Äthyläther ausgeflockt. Das ausgeflockte und mit Äther gewaschene Produkt enthält 83,4 % C und 7,0 % H gegenüber 82,0 % C und 5,0 % H der Ausgangskohle und liefert durch Oxydation mit alkalischen Permanganat nach Bone Benzolpolycarbonsäuren in 45,8 % Ausbeute. Die Oxydation des Rückstandes einer Benzolextraktion ergibt 40,7 % Benzolcarbonsäuren. Verglichen mit Ergebnissen von Bone (Proc. Roy. Soc. A, 127 (1930) 480) zeigt dies, daß in Gegen-

- 3 -

wart eines hohen H₂-Druckes bei der Extraktion die Bildung neuer und höherkondensierter Systeme von stark aromatischer Natur vermieden werden kann, da ja die Anzahl der Benzolringe in den beiden obigen Reaktionsprodukten praktisch als gleich angesehen werden kann. Nach dem Ausfrieren mit Äther konnten in den Tetralin-Phenol-Lösungen unter dem Ultramikroskop keine kolloidalen Teilchen mehr nachgewiesen werden.

gez. Reits.

TITLE PAGE

14. Alkylierung ungesättigter Benzine.
Alkylation of unsaturated gasoline. 8.6.1942.

Frame Nos. 159 - 164

Erfindungsgegenstand
Nr. 598.

6. Juni 1942. Buo/La.

159

(14)

Alkylierung ungesättigter Benzine.

Auf der letzten Kohlenwasserstoffbesprechung in La Haux u.a. die Ergebnisse der Alkylierung von ungesättigten Benzinen spez. Crackbenzinen zur Sprache. Bei dieser Gelegenheit wurde bekannt, dass sowohl im Op als auch im Leum und bei der Ruhrbenzine dieses Gebiet bearbeitet wird. Sowohl von der letzteren als auch dem Oppener Ruhrbenzin (Dr. Klein) wurden Benzine von sehr bemerkenswerter Klartätigkeit erzielt. Die Tatsache, dass die Alkylierung von ungesättigten Benzinen an Stelle von Butylbenzol ziemlich vernachlässigt werden ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Verarbeitung von höheren Olefinen spez. von thermisch geschrumpften Benzinen infolge seines Gehaltes an Molekulin einem ziemlich hohen Störverlust mit sich bringt, dass ferner Mangel für die Abwasserabgabe, im Bedarfsfalle als ausgewaschene Mischungsbestandteile in Frage kommenden Anteile keine Verwendung besteht, und dass es schließlich auch weniger an der Basis für Butylbenzol als für Butan fehlt. Da bisher nur Fischer-Benzin bzw. thermisch geschrumpfte Fischer- und Erdöl-Benzin nach dieser Methode verarbeitet wurde, erschien es lohnend, auch Michael-Benzin bzw. katalytisch geschrumpfte Michael- und Erdöl-Benzin alkylierend zu behandeln, soweit die letzten Erfahrungen einen wesentlichen geringeren Gehalt an Molekulin aufweisen. Im Gegensatz zur C₄-Alkylierung erfordert die Behandlung höherer Olefine einen hohen Butan-Überschuss (mehr als 3-fach) längere Reaktionszeiten, innigere Durchmischung mit der Säure und die Anwendung grösserer Störmengen. Die Einhaltung dieser Bedingungen war in der zur Verfügung stehenden behelfsmässigen Apparatur nicht in der Weise möglich, wie es wünschenswert gewesen wäre; die Vorrichtung einer allen Ansprüchen genügenden Vorrichtung ist jedoch in Angriff genommen.

Vorgeht wurde so verfahren, dass die erforderlichen Mengen Schwefelsäure und Isobutan in einem Autoklaven mit schnelllaufenden Rührer eingefüllt, das Benzin aus einem Vorratsgefäss über ein Tropf-Schneeglas mittels Stickstoff innerhalb 1/2 Std. allmählich in das kräftig gerührte Gemisch von 90 %iger Schwefelsäure und Isobutan eingebracht und dieses danach noch 1 1/2 - 3 Std. mit dem letzteren in inniger Durchmischung gehalten wurde. Die wesentlichen Voraussetzungen der Benzol-Alkylierung, mehr als fünffacher Butan-Überschuss, die Einhaltung einer Temperatur von 0 - 10°C, die Anwendung eines Benzins : Säureverhältnisses von 1 : 2 bis 1 : 3, die innige Durchmischung der Komponenten und eine lange Verweilzeit, waren schon aus der Literatur bekannt und von Dr. Klein, Op. bestätigt worden.

Auf diese Weise wurden folgende Benzine alkyliert:

1. Primär-Benzin Michael -150° abgetroppt, über Benzin raffiniert
2. " " " -100°
3. Crackbenzin aus Michael-Mittelöl 1 Std.-Periode,
4. " " " Reithrock-Erdöl.

Das Ergebnis der Alkylierung und die Untersuchung des Alkylates geht aus der beiliegenden Zusammenstellung hervor. Bemerkenswert war die gute Alkylatabeute bei der Verarbeitung der 100°-Fraktion von

160

- 2 -

Über Benzin raffinierten Primärbenzin. Die Jodzahlen und die Örtzahlen, insbesondere die ohne Blei, liessen allerdings noch zu wünschen übrig, aber es besteht die Hoffnung, dass sie bei Anwendung eines weit grösseren Isobutan-Überschusses als bisher besser werden, insbesondere die Bleisempfindlichkeit.

Über die Alkylierung der Crackbenzine (3,4) ist das Wesentliche schon in dem Bericht von Dr. Free enthalten.

Vers. Nr.	1074 I	1074 II	1074 III	1074 IV	1074 V
Temp. 0°/2 Std.	10°/2 Std.	0°/2 Std.	16°/2 Std.	0°/2 Std.	0°/2 Std.
Angew. Schwefelsäure	750 ccm	750 ccm	750 ccm	750 ccm	750 ccm
Isobutan	2010 ccm	2010 ccm	2100 ccm	2100 ccm	2100 ccm
Benzin-Fraktion -75°	840 g	840 g	840 g	840 g	840 g
Gebr. Schwefelsäure	800 ccm/1.72	810 ccm/1.69	810 ccm/1.74	810 ccm/1.74	810 ccm/1.73
Gesamtalkohol	1020 g	1020 g	990 g	870 g	930 g
Zerlegung					
Fraktion-Gesamtsin					
- 75°	310 g	340 g			
- 160°					
- 200°	440 g	435 g			
> 200°	240 g	190 g			
Benzin-Fraktion	-200	-200			
Antilimpunkt I	71.6	72.8			
Jedesch	20.2	16.7			
Motor/Motor + Pb	83.1/98.3	82.1/93.0			
Stückbeginn	C. 720	3.720			
- 60°	80°/75° get.	80°/75° get.			
- 80°					
- 100°					
- 120°					
- 140°					
- 160°					
- 180°					
- 200°					
Endpunkt	22.5 %	22.5 %			
Verlust	67	52			
Endpunkt	91.5	80			
Endpunkt	91.5	34.0			
Endpunkt	91.5	98.0			
Endpunkt	91.5	0.5			
Endpunkt	200°	200°			

Alkylierung einer -150° Kuckbensin-Fraktion aus Michael-Mittel 51.

Vers.Nr.	1071	1071 I	1071 V
Temp./Vers.Dauer	0-5°C/2 Std.	0-5°C/ 2 Std.	0°C/ 2 Std.
Angew.Schwefelsäure	750 ccm	750 ccm	750 ccm
98%ig			
" Isobutan	1500 "	1500 "	2010 "
Benzin-Fraktion -150°	840 g	840 g	840 g
gebr.Schwefelsäure	850g/1,43	820g/1,62	840g/1,69
Alkylat-Ausbeute	895g/0,716	840g/0,718	840g/0,716
Sortierung			
Fraktionen: Gasbenzin			
-75°			
-165°			
-200°	64,4 %	64,3 %	63,5 %
>200°	34,8 %	35,7 %	36,5 %
Benzin-Fraktion	-200°	-200°	-200°
d ₄ 5	0,716°	0,709	0,710
Anilinpunkt I	67	68,4	69,2
Siedehahl	52,5	56,5	59,6
Motor/Motor + Pb	73,2/87,4	73,8/91,2	72,5
Siedebeginn	50	40	60
-60°	4 Vol.-%	6 Vol.-%	-
-80°	14 "	14,5 "	9,5 Vol.-%
-100°	35 "	32,5 "	24,5 "
-120°	65,5 "	57,5 "	50,5 "
-140°	88,0 "	74,5 "	72,0 "
-160°	93,5 "	85,0 "	82,5 "
-180°	95,5 "	91,0 "	89,5 "
-200°	-	93,5 "	92 "
Hickstand	98,5 "	95,5 "	94 "
Verl. Endpunkt	1,5/170°	4,5/190°	6/190°

I

Alkylierung verschiedener raff. Michael-Benzin bis 100° C. Autovak.

Vers.-Nr.	Benzin mit kalter 70-facher H_2SO_4 raffiniert				Benzin durch Verdampfen über Benzit (920°)			
	1070	1070 I	1070 II	1070 IV	1070 V	1070 VI		
Temp./Reichthumzeit	15° 3/2 Std.	5° 0/2 Std.	20° 0/2 Std.	0-5° 0/2 Std.	0-5° 0/2 Std.	0-5° 0/2 Std.		
Stark/Schwach einges.	1500 cm	1500 cm	1500 cm	1500 cm	1500 cm	1500 cm		
Benzen	840 g	840 g	840 g	840 g	840 g	840 g		
Benzen -100° eingew.	960 cm/1.54	940 cm/1.56	930 cm/1.52	820 g/1.75	840 g/1.75	840 g/1.75		
Stark nach Behandlung	1520 g	1100 g	980 g	1520 g/0.892	1710 g/0.890	1590 g/0.890		
Benzen-Ausbeute	7.9 %	8.1 %	6.6 %	13.4 %	13.4 %	13.4 %		
Fraktion: Gasbenzin								
" - 75°								
" - 165°								
" - 200°								
" > 200°								
Benzin-Fraktion	-200°	-200°	-200°	-165°	-165°	-165°		
Ausbeute I	0.720	0.694	0.710	0.692	0.692	0.692		
Jedmal	68.8	67.2	69.9	68.2	68.2	68.2		
Motor/Motor + Pb	58.5	56.1	56.5	46.0	46.0	46.0		
Stoßbeginn	68.2/50.0	67.1/53.8	60.3/79.3	68.5/57.5	68.5/57.5	68.5/57.5		
80°	50	50	50	45	40	40		
100°	5.0 Vol.-%	63.5 Vol.-%	21.5 Vol.-%	5.0 Vol.-%	8.5 Vol.-%	8.5 Vol.-%		
120°	20.0	84.5	47.0	26.0	30.0	30.0		
140°	56.5	93.0	65.5	50.0	50.0	50.0		
160°	83.0	97.0	88.5	73.5	61.5	61.5		
180°	93.5		93.0	84.5	73.5	73.5		
200°			93.0	94.5	84.5	84.5		
220°				95.5	92.5	92.5		
Verl.								
E.F.								

Alkylierung von Erdöl-Kerosin (Fraktion -100°)

Vers.Nr.	1077 Reithrock
Temp./Vers.Dauer	0-5° / 2 Std.
Angew.Schwefelsäure	750 ccm
98%ig	
Isobutan	2100°
Benzin -100	840 g
Gebrauchte Schwefel-	
säure	790 ccm/1,77
Gesamtalkylat	840 g
Verlegung	
Fraktion:Kerosin	15,6 %
-100°	65,2 %
>100°	15,6 %
Benzin-Fraktion	100°
Anfangspunkt I(u.II)	60,4 (65)
Oktanzahl Motor/	
Motor + Pb	78,2 / 97
4,5	0,694
Siedebeginn	40,0
- 60°	10,5 Vol.-%
- 80°	51,5 "
- 100°	81,5 "
- 120°	91,0 "
- 140°	94 "
- 160°	-
- 165°	-
Rückstand	96,0
Verlust	4,0
Endpunkt	140° ?
Dampfdruck	0,48
Zodzahl	11,6

TITLE PAGE

15. Verarbeitung von Synthese-Mittelöl (Dr. Michael) durch
Katalytisches Cracken und Alkylierung.
The processing of synthesis middle oil (Dr. Michael)
by catalytic cracking and alkylating. 3.6.1942.

Frame Nos. 165 - 171

Hochdruckversuche
Nr 938.

165
8. Juni 1942. Pz/Ls.

(15)

Vorbereitung von Synthesemittelöl (Dr. Michael)
durch katalytisches Cracken und Alkylierung.

Zusammenfassung.

Mittelöle der CO-H-Synthese (Dr. Michael) lassen sich durch katalytisches Cracken leicht und mit hoher Ausbeute in stark ungesättigtes Benzol b-Mittelöl mit höherem Anilinpunkt als das Ausgangsöl, flüssiges mit über 50 % Olefinen, wenig Treckengas und Koks umwandeln.

Die Vergasungs- und Kohverluste, bezogen auf Benzol +150° + Gas + Koks betragen nur 27,2 % (bei Verarbeitung von Kogasing 36,5 %).

Durch anschließende Alkylierung des ungesättigten Crackbenzins wurden, bezogen auf das Ausgangsmittelöl, 17,3 % bzw. 11,1 % eines Alkylbenzins (S + 165°) erhalten, das bei Sed-Fällen von 100° eine Oktanzahl von 83,2, mit 0,12 % Pb von 102 hatte.

Durch die Kombination : Katalytisches Cracken + Alkylierung konnten aus dem Mittelöl 97,9 bzw. 99,4 % flüssige Reaktionsprodukte erhalten werden.

Bei verbesserten Alkylierungsbedingungen wurden Ausbeute und Qualität der Alkylate noch wesentlich besser werden.

20152

- 2 -

Ausführung.

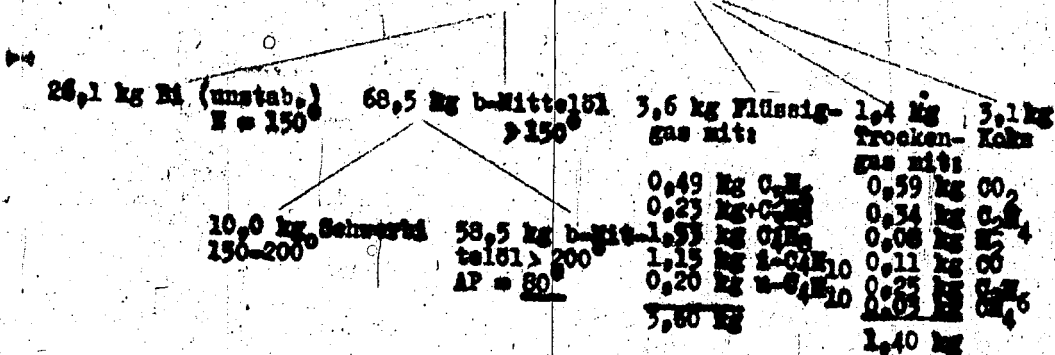
Ein Mittelöl der CO-M.-Synthese (Dr. Michael) im Siedebereich von ca. 200-350°C wurde durch katalytisches Cracken über Al-Silikat (K 6732) in möglichst olefinreiches Benzin, Restmittelöl, Gas und Koks umgewandelt.

Dabei wurden folgende Ausbeuten erhalten:

Schema 1.

100 kg Mittelöl (200-350°)
AP = 24°

Kat.-Cracken (K 6732)
(420°, Dm = 1 Vol./Vol./Std; 1 Std)



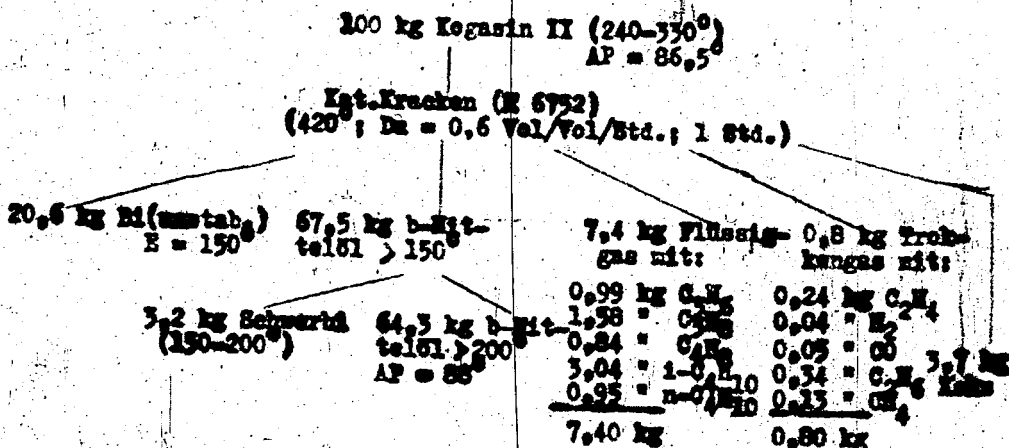
Beim Aufarbeiten auf Benzin mit E = 165° bzw. E = 180° erhält man:
50.1 kg Ri (E = 165°) und 61.8 kg b-Mittelöl >165° oder
34.9 kg Ri (E = 180°) und 57.0 kg b-Mittelöl >180°.

Die Gas- und Koksanteile bleiben unverändert.

(2) Zusammensetzung und Eigenschaften der Benzine und b-Mittelöle enthält die Tabelle 1. Im Falle des 150er Benzins ist das b-Mittelöl noch in Schwerbenzin (150-200°) und eine Mittelölfraction >200° zerlegt worden.

Alle unter den angewandten Crackbedingungen erhaltenen Benzine haben hohe Jod-Zahlen, die zwischen 160 und 205 liegen und die Olefin-gehalte von etwa 67 - 81 % entsprechen. Als L-Benzine kommen sie schon aus diesen Grunde nicht in Betracht, zumal auch die Oktanzahl der mit 0.12 % Pb veretzten Benzine unter 87 bleibt.

Schema 1a.



Da die Produktverteilung im Gegensatz zur Verarbeitung von Fischer-Syntheseprodukten sehr günstig ist (Schema 1a) (Koks + Gas/Benzin (-150) + Koks + Gas ist nur 27,2 %), und da ferner stark olefinische Crackgase mit hohem i-Butangehalt anfallen, sollte versucht werden, aus dem Crackbenzin durch Alkylierung ein den Anforderungen an 150° Benzol entsprechendes k-Benzin herzustellen, das durch Zemischnung der aus dem Crackgasen durch Alkylierung oder selektive Polymerisation gewinnbaren hochklopfenden Anteile weiter verbessert werden könnte.

Die Alkylierungen, die von Herrn Dr. Baerens angestellt wurden (s. unvollständiger Sonderbericht) zeigen, dass es im Prinzip möglich ist, das Crackbenzin durch Alkylierung weiterzuverarbeiten. Die hierbei bis lang erzielte Ausbeute und die Qualität der Alkylate lässt noch zu wünschen übrig. Es ist aber sicher, dass bei Änderung der Arbeitsweise, insbesondere bei größerem i-Butanüberschuss die Alkylatausbeuten besser und die Qualität der Alkylate, besonders im Hinblick auf die Jodzahl, befriedigend wird.

Als Ausgangsmaterial für die Alkylierung wurde zuerst (Schema 2) das instabilisierte Crackbenzin mit E = 150° verwendet.

Bei 0° wurden bei einem Benzol-i-Butanverhältnis von 1:1,07 bis 1:1,72 (gewichtsmäßig) entsprechend einem Olefin- : i-Butanverhältnis (Jod-Zahl = 184) von 1:1,47 bis 1:2,36 mit 2,25 Gew.-Teilen 98%iger H₂SO₄ pro Gew.-Teil Olefin, Ausbeuten an Alkylat + nichtumgesetztem Benzin in Höhe von 75 bis 106 % bezogen auf eingesetztes Benzin erhalten.

Diese Ausbeuten sind verglichen mit denen der Butyl- und Butan-Alkylierung (ca. 20 % auf Olefin) und der von anderen Seiten (Olefin-Alkylierung) genannten der Crackbenzin-Alkylierung (ca. 150 % auf Olefin) niedrig.

Wie aus den hohen Jod-Zahlen der Alkylatbenzine (E = 200°) (Schemas 29,5 und 36,5 hervorgeht, ist neben der Alkylierung in beträchtlichem Maße eine Polymerisation der Olefine eingetreten, was, wie schon angedeutet wurde, wohl auf nicht genügend hohes i-Butanüber-

seiner Durchführung ist.

In allen Fällen sind aber die Knochensäure durch die Alkylierung soweit verestert worden, dass das 200er Benzol nach Zusatz von 0,12 % Pb Oktanzahl zwischen 87,4 und 92,8 lag.

Bei richtiger Ausführung der Alkylierung steht zu erwarten, dass Alkylate mit Jod-Zahl 0 und noch höherer Oktanzahl bei grösserer Ansätze an Alkyliol erhalten wurden. Ebenso dürfte das Verhältnis Alkyliolbenzol -200°/Alkyliol 200°, das hier etwa 0,975 ist, sich dem Verhältnis des Benzolanteils -200°/Benzol, da die Benzol nicht mehr auf Polymerisation kammen, mehr als 4 C-Atome enthaltenen Ölfraction, mit dem 1-Buten Alkyliol bilden, die niedriger stehen als die jetzt gebildeten Polymerisate.

Bei Alkylierung des Gesamtbenzols ($N = 150^\circ$) ist es schwierig, wenn nicht unmöglich, das Alkyliol von dem nicht alkylierbaren Benzolanteil zu trennen, da sich diese Anteile, soweit sie bis 150° stehen, in Mischverhalten überschneiden. Vom Alkyliol abtrennbar sind nur die letzten Anteile mit weniger als 8 C-Atomen.

Es ist aber wahrscheinlich, dass der nicht alkylierbare Benzolanteil, der in Alkyliolbenzol verbleibt, dessen Qualität verschlechtert. In dies festzustellen, wurde von Knochensäure nur die bis 75° siedende Fraktion, die etwa die Kohlenwasserstoffe C_6 bis C_8 umfasst, mit 1-Buten alkyliert. Das hierbei entstehende Alkyliol kann als niedrigeren Kohlenwasserstoff nur Oktan mit einem Siedepunkt von etwa 120° enthalten. Durch Entfernung der bis 75° siedenden Anteile aus dem Alkyliol erhält man dann ein Reaktionsprodukt, das frei vom ursprünglichen Knochensäureanteile, also reines Alkyliol ist.

Bei Alkylierung einer solchen (Schem 3) bis 75° siedenden Knochensäurefraktion mit Jod-Zahl 231 wurden Gesamtalkylatbenzolen im Misch von 116 bis 122 % bewegen auf eingestuftes Knochensäure ($N = 75^\circ$) erhalten.

Die bis 75° abdestillierten Alkyliolbenzolanteile ($N = 200^\circ$) hatten Jod-Zahlen zwischen 16,7 und 67,5, enthielten also ebenfalls noch erhebliche Mengen Polymerisationsprodukte.

Die Oktanzahl von 3 Versuchen betrug 83,7 bzw. 82,1 bzw. 83,4 mit 0,12 % Pb 98,3 bzw. 99 bzw. 96.

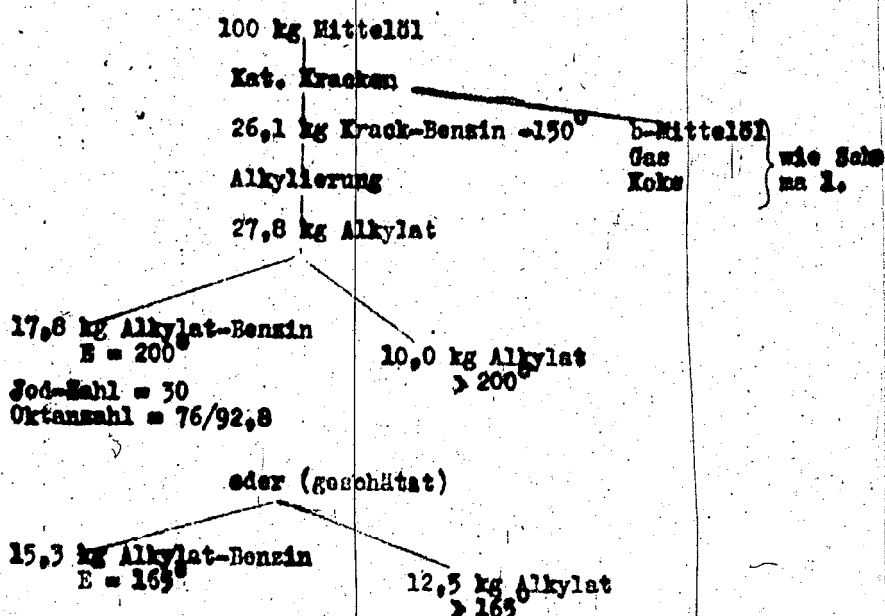
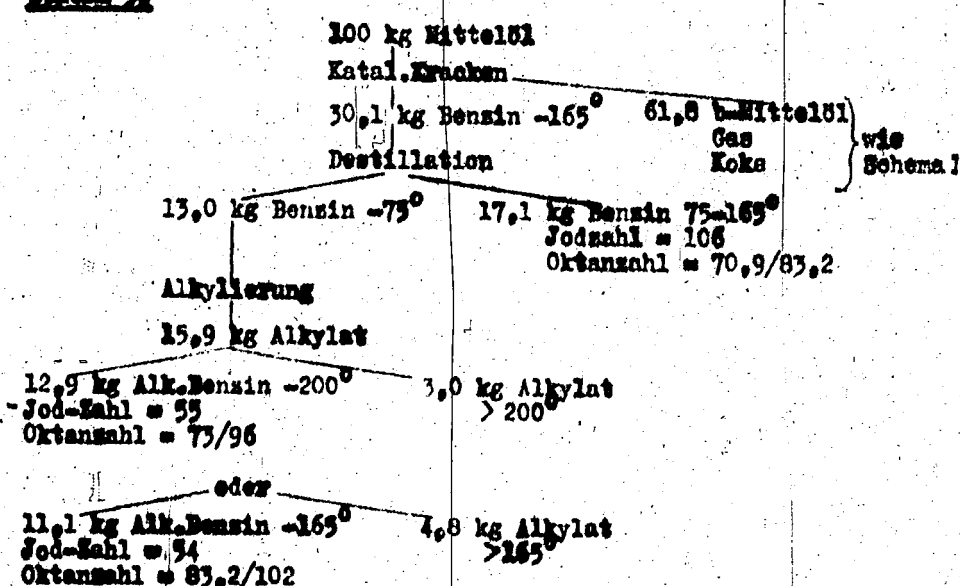
Der abdestillierte Vorlauf mit $N = 75$ hat Jod-Zahl 70,4 (ca. 9 % Ölfraction) und Oktanzahl = 82,1 (mit 0,12 % Pb = 104).

Der aus dem nicht abdestillierten Gesamtalkyliol herausgeschchnittene 1-Benzolanteil mit $N = 200^\circ$ hat bei einer Jod-Zahl von 54,1 eine Oktanzahl von 83,8 (mit 0,12 % Pb = 102).

Es lohnt für die Alkylierung verwendet von 75° - 200° siedende Knochensäure hat bei einer Jod-Zahl = 106 die Oktanzahl = 70,9, mit 0,12 % Pb = 83,2.

Bei bestmöglicher Verarbeitung des Synthesemittels durch katalytisches Knochensäure + Alkylierung wurden folgende Ansätze an Mischprodukten erhalten:

- 5 -

Schema 2.Schema 3.

- 6 -

Die Gesamtausbeute an flüssigen Produkten beträgt unter Ein-schluss des aus den Krackgasen durch Alkylierung gewinnbaren i-Oktans:

	nach Schema 2	nach Schema 3
i-Benzin -165°	13,5 %	11,1 %
Antibenzin 75-165°	-	17,1 %
O-Alkylat (i-Oktan)	3,1 %	3,1 %
Krack-b-Mittelöl	68,5 %	61,8 %
Alkylat > 165°	12,5 %	4,8 %
	99,4 %	97,9 %

Dazu kommt noch 0,49 % Propylen und 0,34 % Äthylen, die auf Schmieröl verarbeitet werden könnten.

In ganzen genommen ist die Ausbeute an verwertbaren flüssigen Produkten mit 97,9 bzw. 99,4 Gew. % sehr hoch. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, dass die Alkylierungsergebnisse weit besser ausfallen müssen als bei dieser ersten orientierenden Versuchsausführung.

Da das Krack-b-Mittelöl einen bedeutend höheren Anilinpunkt als das Synthesemittelöl hat (80° C gegen 54°!) ist anzunehmen, daß es mindestens noch einmal mit guter Ausbeute katalytisch gekrackt werden kann. Das > 165° siedende Alkylat wird sich ebenfalls durch katalytisches Kracken gut verarbeiten lassen.

Unter Mitarbeit von:
 Dr. Fürst
 Dr. Meier
 Dr. Dehn.

ges. Pres.

Tabelle 1.

Katalytische Erzeugung von Synthesemittelöl 200-350° (Dr. Michael) und
Kogasin II (240-350°)

Reaktionsbedingungen: Katalysator: 6752; Temp. = 420°; Dm = 1 Vol./Vol./Std.;
 Dauer: 1 Std. (5 Itr.-Ofen)

	2	3	4	5	6	7
% Benzol - (°C)	24,5 (-150°)	28,5 (-165°)	33,5 (-180°)		420°; Dm = 1 Vol./Vol./Std.; Dauer: 1 Std. (5 Itr.-Ofen)	
% Benzol (°C)	10,5 (180-200°)	-	-	Kogasin II (P 1295)		
% Mittelsöl	55,7	61,4	57,0	Kogasin II (P 1295)		
% C ₂ O	4,6	5,0	5,9			
% C ₃ H ₈	1,4	1,9	0,8			
% Koks	3,2	3,2	3,0			
Benzol-Konzentr.	-150° 27,1%	(-165°) 32,0 %	(-180°) 36,6 %		-150° 21,5%	
Benzol-Leistung	-150° 0,28	0,22	0,245		-150° 0,08	
Koks/Gas/Benzol	-150° 27,2%	26,1 %	22,5 %		-150° 36,9%	
Koks/Gas	-200° 20,7%				-200° 33,4%	
Benzol - °C (unstab.)	(150°)	(-165°)	(-180°)		(-150°)	
Spez. Gewicht	0,684	0,685	0,700	0,800	0,684	0,778
Anilinspunkt I/II	40,5°/79,0°	43,5°/-	38,5°/-	38,0°/-	31,0°/-	36,5°/-
Reinheit	28,5	28,5	28,5	19,2	25,0	24,0
- 70°	42,5	40,0	33,5	200° 1,3	64,0	250° 7,5
- 100°	72,5	66,0	58,0	225° 11,0	85,0	275° 32,5
- 120°	86,5	79,0	69,5	250° 32,5	92,5	300° 67,5
- 150°	98,0	94,5	86,5	275° 54,0	-	325° 92,5
Endpunkt	154°	167°	188°	300° 75,0	248°	350° 98,5
Seitzahl	205	160	185	325° 81,5	105	RM = 1,5
Ordnungszahl (H)	77,4	78,5	78,7	350° 98,5	75,3	
+ 0,12 % Fe	86,2	86,0	86,5	RM = 1,5	87,2	
Benzol (°C)	(150-200°)				(150-200°)	
Spez. Gewicht	0,775				0,784	
Anilinspunkt I/II	48,5°/77,0°				43,5°/-	
Reinheit	154°				150°	
- 70°	67,0				58,0	
- 100°	72,0				227°	
- 120°	86,0				34,6	
- 150°	98,0				38,0	
Seitzahl	110				-	
Ordnungszahl (H)	71,2					
+ 0,12 % Fe	71,4					
Mittelsöl						
Spez. Gewicht	0,800	0,799	0,800		0,776	
Anilinspunkt	80,0°	76,5°	78,5°		80,0°	
Reinheit	25,0	20,0	21,0		25,0	
- 70°	70,5	75,0	75,0		90,0	
- 100°	86,0	78,0	78,0		95,0	
- 120°	98,0					
Seitzahl	11,5					
Verf. No.	4974/29	4492/450	2630		4497/98	

TITLE PAGE

16. Darstellung der drei-Isomeren Äthylcyclohexyl, Diäthylcyclohexen sowie des Äthylcyclohexens.
Production of three isomers, ethyltoluene,
diethyl cyclohexane, as well as ethyl cyclohexane.
4.8.1942.

Frame Nos. 172 - 174

16

Darstellung der dreisomeren Äthyltoluole, Dimethylcyclohexane
sowie des Äthylcyclohexans.

Für die laufende Kontrolle der Produktion von DHD und G.V.23.-Benzin ist es erforderlich, neben den genauen physikalischen Eigenschaften auch die chemische Zusammensetzung in den verschiedenen Teilen der Siedekurve zu kennen. Zu diesem Zweck wurden durch fraktionierte Destillation in Spezialkolonnen 1.-Fraktionen genommen in denen durch Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Daten die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffindividuen ermittelt wurden. Wenn die Emission-Spektren der in diesen Benzinen vorkommenden charakteristischen Kohlenwasserstoff-Individuen bekannt sind, ist durch eine solche spektralanalytische Untersuchung eine schnelle und genaue Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der jeweils anfallenden Produktion möglich. Da die Angaben über die Eigenschaften einiger Kohlenwasserstoffe, speziell die der Äthyltoluole in der Literatur unvollständig waren, mußten diese durch Synthese rein dargestellt werden. An reinen Ausgangsstoffen standen nur die Toluidine zur Verfügung. Diese wurden nach Sandmeyer in die Bromtoluole übergeführt.

o Bromtoluol wurde (nach Bigelow Org. Syntheses 130) durch Lösen von Toluidin in 40 %iger Bromwasserstoffsäure, Diazotieren mit Natriumnitrit unterhalb 10°, vorsichtigem Erhitzen der Diazolösung in Gegenwart von Kupferpulver und Abtreiben des Bromtols durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Ausbeute an reinem bei 182-182,5° siedendem o Bromtoluol ca. 30-35 %.

Das p-Isomere wurde durch Eintropfen (und gleichzeitiges Destillieren) des in schwefelsaurer Lösung diazotierten p-Toluidins in eine Mischung von Cupfersulfat, Cu-Spänen, Natriumbromid und verdünnter Schwefelsäure erhalten, die durch Einblasen von Wasserdampf zum Sieden erhitzt wurde. Die Ausbeute an reinem bei 184-185° siedendem p-Bromtoluol war etwa 60 %.

Das m-Bromtoluol ließ sich weder nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren aus einem m-Toluidin-Präparat, welches ca. 10% der anderen Isomeren enthält, in mehr als 15 % Ausbeute gewinnen. Am besten bewährte sich noch die zuerst beschriebene Methode. Die fast ausschließlich als Vorlauf anfallenden Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Alle drei Bromtoluole wurden bis auf 1° genau fraktioniert und zwecks Entfernung von Toluidin mit konz. Salzsäure gründlich gewaschen. Äthyltoluol: Die Darstellung der isomeren Äthyltoluole durch Einwirkung des Gemisches von Äthylbromid und Bromtoluol auf Na-Draht oder Pulver unter Äther nach Pittig gelingt nur mit sehr geringer Ausbeute, wobei die Herstellung des m-Homologen besonders schlecht verläuft. Es wurde versucht, durch Anwendung eines Überschusses von Bromäthyl oder auch durch die Einhaltung niedriger Temperaturen bzw. das Arbeiten bei mäßigem Sieden u.a. Änderungen der üblichen Versuchsbedingungen die Ausbeuten zu erhöhen, jedoch so gut wie ohne Erfolg. In allgemeinen wurde so gearbeitet, daß das auf 0° gekühlte äquimolekulare Gemisch von Bromtoluol und Äthylbromid innerhalb einer Viertelstunde in den auf gleiche Temperatur gehaltenen und gut wirkenden Rückflußkühler versehenen Kolben eingetropft

- 2 -

173

- 2 -

der mit Na-Schnitteln unter Äther gefüllt war. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird nach dem meist augenblicklichen Einsetzen der Umsetzung durch Kühlen mit Methanol und CO₂ auf 10° bzw. 30-36° gehalten. Durch Stehenlassen über Nacht und kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Nalabscheidung vervollständigt und daraufhin der Äther zusammen mit dem gebildeten Kohlenwasserstoff durch allmähliches Erhitzen des Kolbens auf 180° im Ölbad abdestilliert. Das Destillat wurde dann in einer Spezialkolonne fraktioniert. Die sehr beträchtliche Menge an Nebenprodukten geht ausschließlich als Vorlauf über, das unter diesen Bedingungen zu erwartende Biphenylhomolog mußte als Destillationarückstand anfallen, wurde jedoch nie beobachtet. Die chemische Zusammensetzung des Vorlaufes wurde nicht aufgetrag. Die Ausbeute an innerhalb von 2° übergehendem Äthyltoluol betrug schließlich beim p-Isomeren 35 %, beim o-Äthyltoluol ca. 25 %, beim m-Äthyltoluol 10-15 %, bezogen auf Bromtoluol. Diese Fraktionen wurden endlich noch über Na-Pulver in der Podbielniak-Kolonne zwecks Entfernung von Brom-Verbindungen destilliert.

Dimethylcyclohexane und Äthylcyclohexane: Die drei Isomeren des Dimethylcyclohexans wurden durch Hydrieren der reinen Xylol-Isomeren an Kontakt 6718 bei 13,5 MPa gewonnen. In der Tabelle sind die physikalischen Daten der beiden optischen Isomeren, die der Literatur entnommen sind, jeweils denen des Gemisches dazwischen, wie es von uns erhalten und serlegt wurde, und den Daten des als Ausgangsstoff benutzten Xylol-Isomeren gegenübergestellt. In analoger Weise wurde auch das Äthylcyclohexan durch Hydrieren an selben Kontakt gewonnen.

gez. Bueren.

Dimethylcyclohexan.

Versuch	d/20	Siedepunkt	n/D 20	d/20	Siedepunkt	n/D 20
1076	0,776	120-122	1,4249	0,776	124°/-	1,4270
Ortho	0,784	123-124	1,4261	0,7963	127 -	1,436
1076 b	0,766	118	1,4179	0,762	119	1,4248
Meta	0,766	118-119	1,4192	0,7735	121	1,4259
1076 a	0,772	118	1,4201	0,7655	119	1,4205
para	0,770	118-120	1,4216	0,7671	121	1,4226

INDEX

17. Der Einfluss des Terrains auf
die Verteilung der Bevölkerung
und die Verteilung der Bevölkerung
The influence of terrain
on the distribution of population
Terrain and population
The influence of terrain

and the distribution of
the population. (Hansen)

" in the 'distribution'
of the population
The influence of terrain
on the distribution of population

Frank N. S. 1911

17

Der Einfluß des Durchsatzes beim Benzinieren von Bruchsaler Gasöl mit
HP-behandeltem Terrana.
(Kracken und Hydrieren 11. Mitteilung).

Zusammenfassung.

Beim Benzinieren von redestilliertem Bruchsaler Gasöl (P 1203) über dem Kontakt 6109 (HP-behandeltes Terrana) in einem 200 ccm Ofen wurde ohne Regeneration des Kontaktes bei konstanter Temperatur von 21,0 MV d.h. 408° der Durchsatz zwischen 0,5 und 2,0 variiert.

Mit steigendem Durchsatz wurde eine Abnahme der Benzinkonzentration von 54% bei Durchsatz 0,5 auf 20% bei Durchsatz 2,0, und der bis 100° siedenden Anteile im Benzin von 58% auf 31% beobachtet. Die Benzinleistung erreichte schon bei Durchsatz 1,0 seinen Endwert von 0,36-0,38. Die Vergasung zeigte eine Zunahme mit dem Durchsatz von 18% auf 23%, jedoch ist die Zusammensetzung der Vergasung unabhängig von dem Durchsatz. Die Benzinoktanzahl nimmt mit steigendem Durchsatz von 71 auf 61 ab. Diese Abnahme der Benzinoktanzahl mit steigendem Durchsatz wird durch die Abnahme der leichtsiedenden Anteile im Benzin und der Aromaten in den höher siedenden Fraktionen erklärt. Bei niedrigem Durchsatz enthält das Benzin mehr höher siedende Aromaten als beim hohen Durchsatz. Die Gesamtbenzinzusammensetzung ändert sich unwesentlich mit dem Durchsatz.

Mit steigendem Durchsatz wird ein Ansteigen der Benzinoktanzahl beobachtet.

Das bei Durchsatz 0,5 erhaltene Restbenzin bis 155° hat bei 60% bis 100° siedenden Anteilen eine Oktanzahl nach Motor Methode von 67,5

Bei der Benzinierung mit Durchsatz 0,5 wird bei etwas geringerer Leistung aber niedriger Vergasung ein Benzin erhalten, das annähernd dieselben Eigenschaften aufweist wie das beim Benzinieren bei denselben Bedingungen in 42 Stunden Cycles erhaltene Benzin.

Hinsichtlich der Benzinkonzentration, der Vergasung und der Benzineigenschaften werden mit Kontakt 6109 nur bei dem geringen Durchsatz von 0,5 und um 1,5 MV höherer Temperatur von 21,0 MV dieselben Ergebnisse erzielt wie bei der 6434-Benzinierung. Bei Durchsatz 2,0 wird mit 6109 nur 38% der 6434-Benzinkonzentration erreicht. Das Benzin hat eine schlechtere Qualität als das 6434-Benzin.

Gemeinsam mit:

gez. Trofimow

Dr. Peters, Dr. v. Fünser,
" Grassl, " Günther,
" Rotter

Die Untersuchungen wurden durchgeführt von:

Dr. Fürst,
" Dohn,
" Meier,
Dr. Ch. Lajus

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden bei 250 atm bei 21,0 MV (408°C) und Gas x2 mit redestilliertem Bruchsalz Gas 81 (P1203) ohne Schwefelung des Einfüllproduktes und ohne Regeneration des Kontaktes durchgeführt. Die jeweiligen Durchsätze betrugen 0,5, 1,0 und 2,0. Die Dauer der einzelnen Versuchsabschnitte betrug bei Durchsatz 0,5 - 700 Betriebsstunden, bei Durchsatz 1,0 - 156 Betriebsstunden und bei Durchsatz 2,0 - 150 Betriebsstunden. Eine geringe Einbuße an Kontaktaktivität wurde nur beim Fahren mit Durchsatz 0,5 beobachtet, nach 700 Betriebsstunden besaß der Kontakt hinsichtlich der Spaltung noch 90% seiner ursprünglichen Aktivität. Beim Benzinieren mit höherem Durchsatz wurde während der ganzen Versuchsdauer dieselbe Spaltleistung erzielt.

Von dem Sammelprodukt einer jeden Versuchsabschnittes wurde eine eingehende Untersuchung durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1. und 2. zusammengestellt und zum Teil auf Abbildung 1 und 2 graphisch dargestellt. Um einen direkten Vergleich mit den Kontaktversuchen zu haben, sind die Zahlen eines Krackversuches bei Durchsatz 0,5 den erhaltenen Produkten gegenübergestellt. Außerdem sind in der Tabelle die Ergebnisse der 6434-Benzinierung angeführt.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der flüssige Anfall zeigte im allgemeinen eine gelbgrüne bis grüne Färbung. Die Menge an butanfreiem Benzin bis 155° betrug bei Durchsatz 0,5 54% und nahm mit steigendem Durchsatz linear ab. Bei Durchsatz 2,0 wurden nur noch 20% Benzingegeben. Eine ähnliche Abnahme erleiden die bis 100° siedenden Anteile im Benzin. Die Benzinleistung steigt von 0,23 bei Durchsatz 0,5 auf 0,36 bei Durchsatz 1,0 an. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 bringt keine nennenswerte Verbesserung der Leistung (vgl. hierzu folgende Tabelle):

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
spez. Gewicht v. Anfall	0,724	0,746	0,786
155° - Benzingehalt	54	42	20
155° - Benzinleistung	0,23	0,36	0,39
% - 100° im Benzin	50	51	31
O.Z. Motor	71	68	61

Die Benzinoktanzahl nimmt im Durchsatzbereich 0,5 bis 2,0 linear mit dem Durchsatz ab. Bei Durchsatz 0,5 hat das Benzin eine Oktanzahl 71, bei Durchsatz 1,0 - 6 und bei Durchsatz 2,0 beträgt die Oktanzahl 61. Betrachtet man die Abhängigkeit der Benzinoktanzahl von den bis 100° siedenden Anteilen im Benzin, so findet man eine lineare Beziehung zwischen diesen Größen. Außerdem wird die Benzinoktanzahl auch von dem Aromatengehalt der höher siedenden Fraktionen beeinflusst. Die Gesamtbenzinzusammensetzung ändert sich unwesentlich mit dem Durchsatz. Der Aromatengehalt im Benzin beträgt bei Durchsatz 0,5 - 10% und steigt bei Durchsatz 2,0 auf 12% an. Dagegen ändert sich die Aromatenverteilung im Benzin merklich mit dem Durchsatz. Bei niedrigem Durchsatz enthält das Benzin mehr höher siedende Aromaten als bei hohem Durchsatz. Z.B. enthält die Fraktion 140-160 bei Durchsatz 0,5 - 21% Aromaten, da-

- 2 -

- 2 -

gegen bei Durchsatz 2,0 nur 15% Aromaten. Die Oktanzahl der Fraktion 140-160 steht im linearen Verhältnis zu dem Aromatengehalt dieser Fraktion. Bei Durchsatz 0,5 hat die Oktanzahl den Wert von 49, bei weiterer Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 beträgt die Oktanzahl der Fraktion 140-160 nur noch 38. Somit ist die Abnahme der Benzinoktanzahl mit steigendem Durchsatz durch die Abnahme der leicht siedenden Anteile im Benzin und der Aromaten in der Fraktion 140-160 zu erklären.

Die Zusammensetzung und die Oktanzahlen der Fraktion 75-100° zeigen unwesentliche Schwankungen beim Variieren des Durchsatzes. Der Aromatengehalt schwankt in Grenzen von 7-9%, die Oktanzahlen zwischen 72,5 und 74.

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
155° Benzingehalt:			
spez. Gewicht	0,708	0,713	0,726
Paraffine	69	67	67
Naphthene	20	20	20
Aromaten	10	12	12
Ungesättigte	1	1	1
Fraktion 140-160° % Aromaten	21	21	15
O.Z. Motor	49	47	38
Fraktion 75-100° % Aromaten	7	9	9
O.Z. Motor	74	71,5	72,5

Die Vergasung nimmt mit steigendem Durchsatz zu. Der beobachtete Wert von 29,5 bei Durchsatz 1,0 ist zu hoch und wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Probenahme zurückzuführen. Die Vergasung besteht unabhängig vom Durchsatz aus 60% Butan, wobei der Isobutangehalt im Gesamtbutan 46-52% beträgt. Bei der 6434-Benzinierung beträgt die Vergasung 20,0%, das Gas enthält 65 % Butan, das Butan 70% Isobutan.

Durchsatz	0,5	1,0	2,0	Benzinierung 6434
V/V + B1	18,1	29,5	22,9	20,0
Gesamt C ₄ im Gas	63	66	58	65
iso C ₄ im Gesamt C ₄	46	58	52	70

Die Bromzahl von Benzin bis 155°, der Fraktion 75-100° und der Fraktion 140-160 zeigt eine deutliche Abhängigkeit von dem angewandten Durchsatz. Bei der Betrachtung der Bromzahlen der 20°-Benzinfraktionen bis 200° in Abhängigkeit vom Durchsatz zeigt sich, dass besonders in den niedrig siedenden Fraktionen (bis 100°) die Bildung an ungesättigten Kohlenwasserstoffen merklich mit dem Durchsatz zunimmt, z.B. bei der Fraktion 50-75 hat die Bromzahl bei Durchsatz 0,5 den Wert von 1,1, bei Durchsatz 2,0 hingegen einen Wert von 7,1. Die Bildung der Ole

- 3 -

- 3 -

fine nimmt mit steigenden Siedekennziffern der Fraktionen ab. Bei Benzinfraktionen über 155° beträgt der Unterschied im Durchsatzbereich von 0,5-2,0 nur noch 1 Einheit in der Bromzahl.

Diese Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
Bromzahl: Benzin -155°	1,0	1,1	5,5
Fraktion 75-100°	1,1	1,9	6,6
Fraktion 140-160°	0,7	1,0	2,4

Neben der Gesamtbenzinierung wurde auch eine Restbenzinuntersuchung des Benzins bis 155°, der Fraktion 75-100°, der Fraktion 140-160° und der 20° Fraktionen des Benzins bis 200° durchgeführt. Diese Untersuchungen beschränken sich auf das bei Durchsatz 0,5 erhaltene Produkt. Das bei Durchsatz 0,5 erhaltene Restbenzin bis 155° hatte bei 60% bis 100° siedenden Anteilen eine Oktanzahl nach Motor Methode von 67,5, mit 0,12 Blei 89,5. Das Restbenzin besteht aus 7%, 5% Paraffinen und 25% Naphthenen. Die Fraktionen 160-180° und 180-200° des Restbenzins bestehen aus 90 bis 96% Paraffinen. Ähnlich wie beim Gesamtbenzin ändert sich die Zusammensetzung des Restbenzins der Fraktionen 75-100° und 140-160° unwesentlich mit steigendem Durchsatz. Es wird lediglich eine Abnahme der Oktanzahl beobachtet.

Durchsatz	0,5	1,0	2,0
Restbenzin bis 155° C ₄ :			
spez. Gewicht	0,700		
% - 70°	24		
-100°	60		
Paraffine	74,5		
Naphthene	25,0		
O.Z. Motor	67,5		
" " + 0,12 Pb	89,5		
Restbenzin 75-100°			
spez. Gewicht	0,700	0,708	0,702
Paraffine	65	63	55
Naphthene	33	36	33
O.Z. Motor	70	65,8	67,5
Restbenzin 140-160°			
spez. Gewicht	0,750	0,750	0,750
Paraffine	82	91	85
Naphthene	16	7	13
O.Z. Motor	32	33	24

- 4 -

Wie aus der Abb. 2 zu ersehen ist, unterscheidet sich die Oktanzahlenkurven des Restbenzins in den niederen Fraktionen nur wenig von der Oktanzahlenkurve des Gesamtbenzins. Die Fraktion 50-75 hat in beiden Fällen die gleiche Oktanzahl (78-79). Bei der Fraktion 120-140 beträgt der Unterschied 6 Einheiten, bei der Fraktion 140-160 schon 18 Einheiten. Die Restbenzinfraction 180-200° hat die Oktanzahl nach Motor Methode -5.

Durchsatz= 0,5	Gesamtbenzin					Restbenzin			
	spez. Gew.	Paraf. fine	Naph. thene	Arom. matter	Motor	spez. Gew.	Paraf. fine	Naph. thene	Motor
Fraktion: 50- 75	0,665	67	28	4	78	0,670	71	26	79
75-100	0,714	61	32	6	71	0,703	61	36	70,2
100-120	0,740	55	32	12	-	0,726	63	36	61
120-140	0,760	59	23	17	-	0,738	70	28	51,5
140-160	0,774	64	14	22	49	0,750	81	16	31,5
160-180	0,779	72	5	23	-	0,758	90	6	15
180-200	0,788	76	-	23	-	0,765	96	-	-5

Beim Vergleich der Versuchsbedingungen mit den Zahlen eines Benzinierungsversuches bei denselben Bedingungen, jedoch in 1/2 Stunden Cycles ergibt sich folgendes: Beim Benzinieren von Bruchsealer Gasöl bei 250 atm, mit Durchsatz 0,5, ohne Regeneration des Kontaktes, wird bei etwas geringerer Leistung, jedoch niedrigerer Vergasung ein Benzin erhalten, das dieselben Eigenschaften aufweist wie ein bei denselben Bedingungen in 1/2 Stunden Cycles erhaltenes Benzin. Ein Unterschied besteht nur in der Zusammensetzung der Fraktion 140-160°. Diese Fraktion des Krackbenzins enthält 32% Aromaten und hat eine Oktanzahl nach Motor-Methode 57,5, die entsprechenden Zahlen bei der Benzinierung sind 21% Aromaten und Oktanzahl Motor 49. Dagegen weist das Restbenzin der Fraktion 140-160° bei der Benzinierung eine um 4 Einheiten höhere Oktanzahl auf als beim Cracken, die entsprechenden Werte sind 32 und 28.

Es ist interessant an dieser Stelle auch einen Vergleich zwischen den erhaltenen Zahlen mit den Ergebnissen der 6434-Benzinierung, die bei 200 atm, Durchsatz 2,0 und 19,5 MW erhalten wurden, durchzuführen. Hinsichtlich der Benzinkonzentration, der Vergasung und der Benzineigenschaften werden mit Kontakt 6109 nur bei geringen Durchsatz von 0,5 und um 1,5 MW höherer Temperatur von 21,0 MW dieselben Ergebnisse erzielt wie mit Kontakt 6434. Das bei diesen Bedingungen erhaltene 6109-Benzin ist ein wenig aromatenreicher (10% gegenüber 6%) und besitzt eine um 2 Einheiten höhere Oktanzahl (71 gegenüber 69). Das 6109 Restbenzin hat bei etwas geringerer Menge an bis 100° siedenden Anteilen von 60% gegenüber 66% eine merklich höhere Oktanzahl, die entsprechenden Werte sind 68 und 64,5. Die Fraktion 140-160° besitzt bei 6109 21% Aromaten und einen Klopffwert von 49 gegenüber 11% Aromaten und 0,2. 45 bei 6434. Der Isobutangehalt in der Vergasung ist bei 6109 bedeutend niedriger als bei 6434.

Bei Durchsatz 2,0 wird mit 6109 nur 38% der 6434-Benzinkonzentration erreicht. Das Benzin ist in der Qualität bedeutend schlechter als das 6434-Benzin.

Tabelle 1.

**Der Einfluss des Durchsatzes beim Benzinieren von Bruchsaaler Gasöl (P123)
bei 250 atm über Kontakt 6109, ohne Regeneration.**

Temperatur MV	21	21	21	Benzinierung mit Regeneration in 1/2 Std. Cyclen bei 21,0 MV, Da 0,5	Benzinierung mit 6434 bei 200 atm, Da 2,0 19,5 MV
Durchsatz	0,5	1,0	2,0		
spez. Gew. Anfalls	0,724	0,746	0,786	0,720	0,725
Benzinkonz. bis 0°	54/155	42/161	20/163	60/155	53/155
Leistung	0,23	0,36	0,38	0,25	0,85
% V/V + B1	18,1	29,5	22,9	22,2	20,0
Ges. C ₄ im Gas/ iso C ₄ im Ges. C ₄	63/46	66/58	58/52	-/-	65/70
Benzin: spez. Gew.	0,708	0,713	0,726	0,706	0,696
AP I/II	55/63	53/63	53/63	54/64	57/62
70°	24	22	4	29	28,5
100°	58	51	31	63	62,2
Bromzahl	1,0	1,6	5,5	1,1	3,1
Paraffine	69	67	67	70	69
Naphthene	20	20	20	17	24
Aromaten	10	12	12	12	6
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	71/90	68/90	61/83	72/91	69/90
Restbenzin: spez. Gew.	0,700	-	-	-	0,700
100°	60	-	-	-	66
Naphth./Paraff.	25/75	-	-	-	27/72
O.Z. Motor/+0,12 Pb	68/90	-	-	-	64,5/87,5
Fraktion: 75-100°					
spez. Gew.	0,714	0,710	0,709	0,712	0,714
AP I/II	54/59	53/60	52/59	55/61	55/59
Naphth./Paraff.	31/61	30/60	32/58	27/65	33/60
Aromaten	7	9	9	8	5
Bromzahl	1,1	1,3	6,6	1,0	3,2
O.Z. Motor/+0,12 Pb	74/92	71,5/-	72,5/-	71/92	70,8
Restbenzin: -.- -.-	70/-	65/-	57,5/-	-/-	-/-
Fraktion: 140-160°					
spez. Gew.	0,773	0,770	0,763	0,787	0,762
AP I/II	46/65	47/65	52/65	36/66	56/65
Aromaten	21	21	15	32	11
Naphth./Paraff.	14/65	12/66	14/70	9/58	15/73
Bromzahl	0,7	1,0	2,4	0,7	2,3
O.Z. Motor/+0,12 Pb	49/75	47/-	38/-	57,5/-	45/-
Restbenzin -.- -.-	32/-	33/-	24/-	28/-	29/-
Ofen	18	18		21	2
Ofenblatt	4472	4528		4433	4367

Tabelle 2.

181

Restbenzineigenschaften.

Temperatur	21,0	21,0	21,0	Benzinierung mit Kat. 6434 bei 200atm, Du2o 19,5 HV.
Durchsatz	0,5	1,0	2,0	
Gesamtbenzin bis 155°				
Konzentration	54	42	20	53
spez. Gewicht	0,708	0,713	0,726	0,696
Aromat:	10	12	12	6
Naphth./Paraffine	20/69	20/67	20/67	24/69
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	71/90	68/90	61/83	69/90
% - 100	58	51	31	62
Restbenzin bis 155°				
% Raffinat im Benzin	90%			93%
spez. Gewicht	0,700			0,700
Anilinpunkt IXII	62/63			61/62
Siedebeginn °C				
- 70°	38			43
- 100°	24			29
- 120°	60			66
- 150°	80			84
Endpunkt	152			146
% Paraffine	74,5			72
% Naphthene	25			27
Oktanzahl: Motor				
" +0,12 Pb	67,5			64,5
	89,5			87,5
Restbenzin d. Fraktion 75-100°				
spez. Gewicht	0,700	0,708	0,702	
Anilinpunkt I/II	59,5/60	59/59	59/60	
Naphthene/Paraffine	33/65	36/63	33/65	
O.Z. Motor/+0,12 Pb	70/-	65,2/-	67,5/-	
Restbenzin d. Fraktion 140-160°				
spez. Gewicht	0,750	0,750	0,750	
Anilinpunkt IXII	64/65	65/68	65,5/66	
Naphthene/Paraffine	16/82	7/91	13/85	
O.Z. Motor/+ 0,12 Pb	32/-	33/-	24/-	

Tabelle 3

Zusammensetzung und Oktanzahlen der

a) Gesamtbenzin

Durchsatz		0,5										
	spez. Gew.	AP I/II	Mot.	Par.	Na.	Ar.	U.	Br. Z.	spez. Gew.	AP I/II	Mot.	
Fraktion °C:												
50-75	0,665	60/63	78	67	28	4	1	1,1	0,670	61/63	77,8	
75-100	0,714	53/59	71	61	32	6	1	1,1	0,710	53/60	71,4	
100-120	0,740	50/61	-	55	32	12	1	1,1	0,741	48/60	64,8	
120-140	0,760	47/62	-	59	23	17	1	1,0	0,760	46/62	57,1	
140-160	0,774	47/65	49	64	14	22	0	0,8	0,770	47/65	46,7	
160-180	0,779	50/68	-	72	5	23	0	0,5	0,780	50/68	38,5	
180-200	0,788	55/73	-	76	-	23	1	0,4	0,787	54/72	24,0	

B) Restbenzin

))))))

Fraktion °C:	spez. Gew.	AP I/II	Mot.	Par.	Na.	Ar.	U.	Br. Z.
50-75	0,670	60/62	79	71	26	2	1	0,7
75-100	0,703	59/59	70,2	61	36	2	1	0,9
100-120	0,726	58,5/59	61	63	36	0,5	1	1,0
120-140	0,738	60/61,5	51,5	70	28	1,5	1	1,0
140-160	0,750	62,5/65	51,5	81	16	2	1	0,9
160-180	0,758	65,5/68	16	90	6	3	1	0,8
180-200	0,765	69/71,5	-5	96	0	3,5	1	0,5

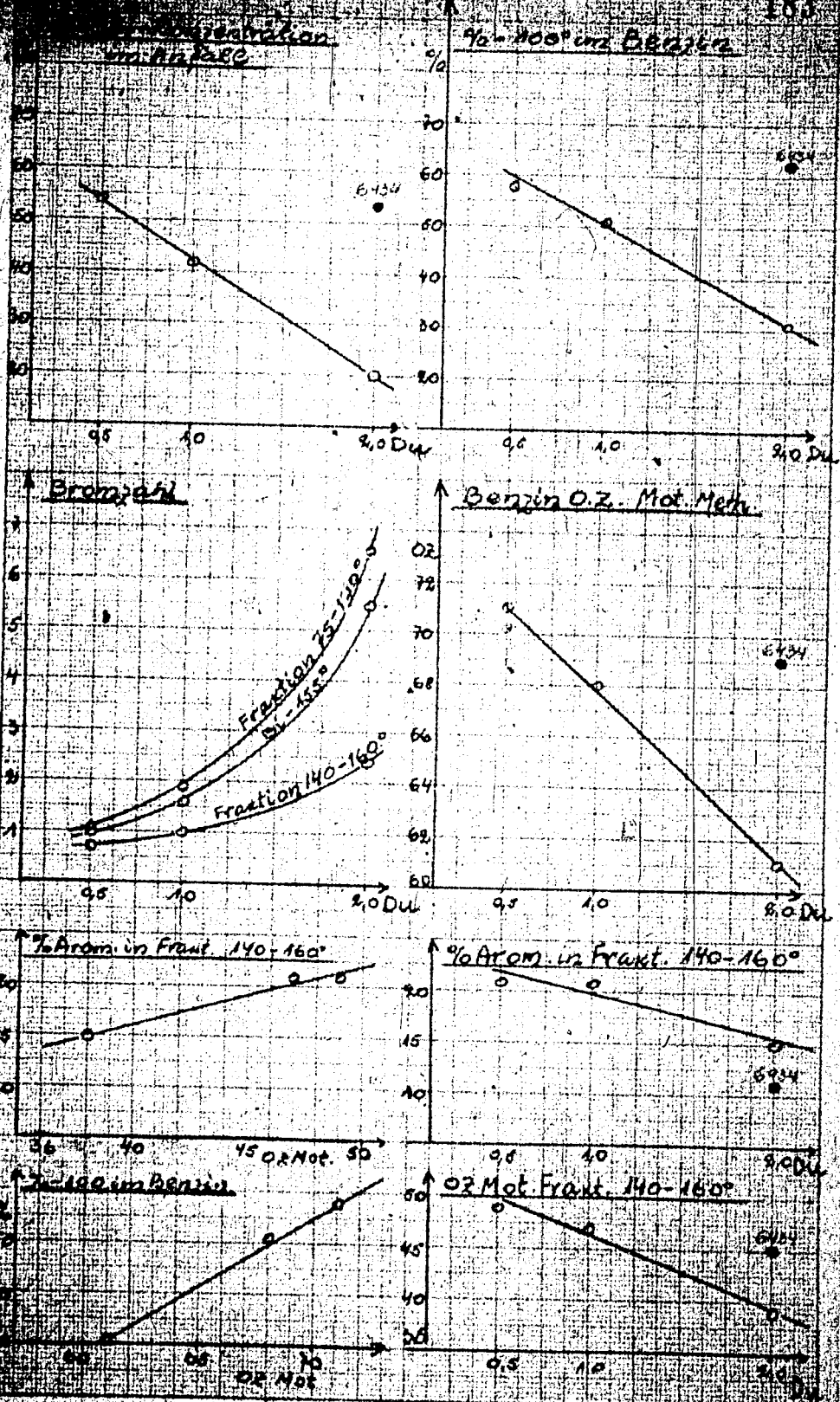
Tabelle 3.

182

Oktanzahlen der Benzinfractionen bis 200°.

a) Gesamtbenzin.

1,0								2,0							
I/II	Mot.	Par.	Na.	Ar.	U.	Br. Z.		spez. Gew.	AP I/II	Mot.	Par.	Na.	Ar.	U.	Br. Z.
63	77,8	76	20	3	1	2,0		0,671	59/63	78	72	22	5	1	7,1
60	71,4	60	30	9	1	1,9		0,709	52/59	72,5	58	32	9	1	6,6
56	64,8	56	28	15	1	1,8		0,740	48/60	63,7	56	28	15	1	5,3
46/62	57,1	60	20	19	1	1,6		0,751	50/62	53,2	63	21	15	1	4,0
47/65	46,7	66	12	20	1	1,0		0,763	52/65	58	70	14	15	1	2,4
50/68	38,5	74	4	20	1	0,8		0,771	55/68	28	79	4	16	1	1,6
54/72	24,0	78	-	20	2	0,6		0,780	58/71	17	83	-	16	1	1,4



Benzenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

Abb. 1.

Arbeitsblätter

TITLE PAGE

18. 250 at - Aromatisierungskontakt 8688. Vorläufige
Ergebnisse.
250 atm aromatization catalyst 8688. Prelimin-
ary results. 9.5.1942.

Frame Nos. 185 - 187

9. 5. 1942. Pa/Pf.

(18)

250 at - Aromatisierungskontakt 8688.Vorläufige Ergebnisse.

Aufgrund der Beobachtung bei der Entwicklung neuer Aromatisierungskontakte, das ein Kontakt 7809, bestehend aus einer Mischung von 90 Teilen eines Tonardkontaktes und 10 Teilen eines Terranakontaktes

günstigere Ergebnisse lieferte als jede der beiden Mischkomponenten, wurde ein neuer 250 at-Aromatisierungskontakt 8688 folgender Zusammensetzung entwickelt:

Träger { 90 Teile akt. Ton (8500)
 { 10 " Terrana HV (6109)

- + 1 Gew.-% Zinkoxyd als Acetat
- + 10 " " Chromoxyd als Chromsäure
- + 2 " " Molybdänoxyd als Ammonmolybdat.

Der neue Kontakt gibt etwa die gleiche Leistung und Vergasung wie Kat. 7019. Die Vergasung enthält aber wesentlich mehr Butan und dieses den doppelten Prozentsatz Isobutan wie bei 7019. Das Benzol hat zwar etwa 3 % weniger Aromaten aber wesentlich mehr niedrigsiedende Anteile. Die O.Z. dieses Restbensins ist um 8 Einheiten besser als beim 7019-Benzin.

Im Gegensatz zu Kontakten mit Terrana als Träger klingt dieser neue Kontakt nur wenig ab. Im Laufe von 2000 Betriebsstunden fiel die Leistung nur von 0,99 auf 0,88, obwohl auch dieser neue Kontakt ebenso wie Terranakontakte gelbgrüne Anfallprodukte mit etwas höherem Siedepunkt als dem des Einspritsproduktes liefert. Der neue Kontakt wurde in 4 Versuchen von 2100, 900, 800 und 700 Betriebsstunden bei 250 at mit Steinkohlverflüssigungsmittelöl unter ähnlichen Bedingungen wie bei Kontakt 7019 geprüft, woraus sich für die Fahrweise mit eigener Rückführung 1 : 1 folgende Durchschnittszahlen ergeben. In der zweiten Spalte der Tabelle sind die entsprechenden Zahlen für 7019 angeführt.

Bedingungen.

	8688	7019
Druck	250 at	
Temperatur	26 bis 26,5 mV = 492 bis 500°C	26,5
Durchsatz	1,0 bis 1,2 kg/Ltr. Kat/Stde	1,0
Wasserstoff	2,0 m ³ /kg Einspritsprodukt	2,0
Einspritsprodukt	Steinkohlverflüssigungsmittelöl Schelven redestilliert	
Spez. Gewicht	0,970	
Siedegrenzen	170 bis 325°	
Anilinpunkt	- 25°	
Phenole	16 %	
Rückführung	1:1 über 160°	

202526

- 2 -

	6488	7019
Anfall	gelbgrün klar-	farblos
Spez. Gewicht	0,860	0,855
Brenn. ϕ bis 160°	36 bis 32 ϕ	34 bis 30
Brenn-Leistung bis 160°	0,33 bis 0,28	0,32-0,27
" " " 180°	ca. 0,40	0,38
Brenn bis 160°		
Spez. Gewicht	0,790	0,800
ϕ bis 100°	35 bis 42 ϕ	20-24 ϕ
Zusammensetzung:		
Paraffine	10 bis 12 ϕ	11 - 9 ϕ
Naphthene	44 " 38 ϕ	36 - 33 ϕ
Aromaten	45 " 48 ϕ	32 - 37 ϕ
Ungesättigte	1 " 2 ϕ	1 ϕ
Klopffest 0,2. Met.N.	78 bis 81	80
+ 0,12% Blei	89 " 92	90
Jodzahl	6 bis 8	4 - 7
Merkmale: Cu-Schmelze	gut	
Dichte	negativ	
Schmelztemp.	besser als 2	
Kontaktemp. mit Blei	kein Abfall	
Glaschale nach Al-	4 - 10 mg	
terung		
Leuchtmasse (bis 160°)		
Spez. Gewicht	0,740	0,745
ϕ bis 100°	50 bis 55 ϕ	40 ϕ
ϕ Paraffine	18 bis 20 ϕ	30 ϕ
ϕ Naphthene	81 bis 79 ϕ	68 ϕ
Klopffest		
0,2. Motor	71 bis 72	63-64
+ 0,12% Blei	86 bis 87	84-85
K-Mittel bis 160°		
Spez. Gewicht	0,910 bis 0,920	0,890-0,900
Anflammpunkt	- 25 bis - 20°	-14 bis -16
Siedepunkt	330° bis 340°	300°
Phenole	unter 0,02 ϕ	unter 0,02
Isomere		
Vg/M - 160° + Vg	22 bis 23 ϕ	22-23 ϕ
Gesamt-Nutzen in Gas	20 bis 24 ϕ	15-20 ϕ
Isa-Nutzen in Butan	20 bis 24 ϕ	10-12 ϕ

- 3 -

Die Rückführung ist bei Kat. 8488 von großem Einfluss. In gerader Richtung liefert der Kontakt mit Schmelzverflüssigungsmittel bei gleichbleibender Leistung Benzine mit nur 34-36 % Aromaten bei 40 ° bis 100° siedenden Anteilen. Mit emulsierten Produkt fallen Leistung und Aromaten wie bei Kat. 7019 stark ab.

Die Aromatenverteilung in den Fraktionen ist beim Anfallprodukt von Kat. 8488 insofern günstiger als bei 7019, als das Aromatenminimum in der Fraktion 150-160° weniger ausgeprägt ist.

Der Kontakt ist durch Abkühlen mit Luft regenerierbar.

Größere Proben des 8488 sind zur Prüfung in Überlebensmotor an dem technischen Fortschritt abgegeben. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Vergasung und der Benzinqualität vom Siedepunkt sind in Angriff genommen.

Weitere Versuche, den Kontakt durch Variation des Trägers und der aktiven Komponenten besonders hinsichtlich Vergasung und Aromatenbildung zu verbessern, sind in Gang. Die Herstellung des Kontaktes erwies sich in kleineren Proben als reproduzierbar. Inzwischen ist eine 10 Liter-Probe für die Prüfung in einem größeren Ofen hergestellt worden.

Der Zustand des Kontaktes nach 2100 Betriebsstunden ergab folgendes Bild:

Die Kontaktpillen waren gut erhalten, fest und glänzend. An den Wandungen des Kontaktrohrs hatte sich aber (ebenso wie an Schlangenumgang) eine fest haftende Bismutsulfidablagerung angesammelt, durch die der Rohrquerschnitt soweit verengt war (um ca. 2 mm), daß der Kontakt festklebte und sein Teil nur durch Ausbohren ausgehoben werden konnte. (Diese starke Bismutsulfidablagerung wird neuerdings - ebenso wie Ammoniumsulfidablagerungen am Ofenausgang - öfter beobachtet seit der Schmelzverflüssigungsmittel einen höheren Chlorgehalt von ca. 0,01 % aufweist.)

Gemeinsam mit

Dr. v. Jünger
Dr. Gussl
Dr. Günther
Dr. Rötter
Dr. John
Dr. Furst
Lajus
Dr. Meier.

gez. Peters

" A. Trofinow

TITLE PAGE

19. Beschreibung der Entparaffinierungsanlage in Brabagwerk
Ziels nach apparativen und betrieblichen Gesichtspunkten
zur Ermöglichung eines Vergleiches mit der entparaffinierungsanlage
in Lützkendorf.

Description of the paraffin removing plant at the
Brabag Works in Zeitz. This has been done from the
point of view of equipment and of works management, in
order that a comparison could be made with the paraffin
removing plant at Lützkendorf. 8.5.1942.

Abschrift: Kb

Dr. H/Ma.

Reuma-Werke, den 8. Mai 1942

(19)

Beschreibung der Entparaffinierungsanlage im Brabagwerk
Zeits nach apparativen und betrieblichen Gesichtspunkten
zur Ermöglichung eines Vergleichs mit der Entparaffini-
rungsanlage in Lütkenhof.

Der folgenden Beschreibung ist die Einteilung zugrunde gelegt, wie sie in
der Aktennotiz vom 12.8.1942 der Hochdruckversuche Ludwigshafen von Herrn
Obering. Plath und Herrn Dr. Fehrenbach über:

"Unterschiede zwischen der Entparaffinierungsanlage
in Lütkenhof und der Versuchsanlage in Ludwigshafen"

gewählt wurde. Die Angaben entsprechen dem Betriebszustand vom März 1942.

Anlagenteil

Grossapparat in Zeits

Propanvorratsbehälter

3 Behälter für Kompressorpropan, je $80m^3$ In-
halt, 40° - 14 atü.
Hieraus Propan zur Kaltpropanherstellung (Er-
satzpropan bei Kühlung, Mischpropan für II.
Stufe und Wasch- und Berieselungspropan für
Filteranlage).

1 Behälter für Destillationspropan, Inhalt
 $15m^3$, 50° - 10 atü. Hieraus Propan für Ansatz
und für Rückfluss. Weil das Destillationspro-
pan nicht immer für den Ansatz ausreicht,
wurde meistens Kompressorpropan aus den 3
Vorratsbehältern in den Vapropenbehälter
gepumpt.

Von den 3 Behältern für Kompressorpropan
wird der eine als Absichtsbehälter für Wasser
benutzt, so daß das gesamte Kompressorpro-
pan durch diesen einen Behälter gefahren wird.
Aus diesem tritt es dann in die beiden anderen
über, von wo die Entnahme erfolgt. Trotz des
auf diese Weise geschaffenen grossen Beruhi-
gungsraumes und obwohl kein Strömdampf ge-
geben wurde, traten gelegentlich Verstopfungen
an den Kälteanschlüssen durch Eisbildung ein.

Kaltpropanbehälter

Inhalt $50m^3$, Temperatur -40°, 0,1 atü. Ersatz-
propan für Kühlung und Berieselung bei Filtra-
tion und hauptsächlich Mischpropan für II. St-
fe.

Mischung von Propan und Öl

Aus dem Tanklager wurde der flüssige TTH-Rück-
stand mit einer Temperatur von 130 - 150°
durch eine mantelbeheizte Leitung zur Mischei-
geführt, wo das Propan mit ca. 40-50° zuge-
mischt wurde.

Leuna-Werke, den 8. Mai 1942

Anlageteil

Grossapparat in Zeitz

Die Mischtemperatur betrug etwa 65-70°, sodaß der dahintergeschaltete Gemischverwärmer mit sehr geringen Dampfverbräuch arbeitete und vermutlich nur als Nachwärmer wirkte. Hinter dem Gemischverwärmer befinden sich 2 weitere Mischstrecken. Der Temperaturregler für den Gemischverwärmer war auf ca. 70° eingestellt. Die Lösung geht ohne ein Zwischengefäß direkt in die Lösungskühler, wo ebenfalls mit Hilfe eines Temperaturreglers eine Endtemperatur von ca. 40° eingestellt wurde. Der Druck am Ende des Mischweges betrug ca. 23 atü. und wurde mittels eines Druckreglers gehalten. Die Entspannung der Lösung erfolgte am Regelventil des vorerwähnten Reglers auf einen Druck von 16 atü.

Die Verweilzeit in der gesamten Misch-, Verwärmer- und Kühlstrecke, gerechnet vom Eingang Mischer bis Austritt Regelventil, betrug je nach Belastung der Anlage 250 - 1000 Sekunden.

Beschiebung der Kühler

Das in den Varmälungsbehältern lagernde Produkt von ca. 35° wurde mittels Propangasdruck (16 atü) in die Kühlgefäße einer Gruppe gedrückt. Füllzeit etwa 10 Minuten. Vor dem Füllen sind die Kühlbehälter auf einen Druck von etwa 7 atü entsprechend 15° aufgewärmt worden. Im Verlaufe der Füllung stieg der Druck auf ca. 12 atü, entsprechend einer Temperatur von ungefähr 35° an.

Kühlung

8 Kühlgefäße stehend mit Bodenrührung, 8 312mm cylindrische Länge 5500 mm, mit einem eingebauten Glockenboden; davon 6 Kühlgefäße mit Balkenrührer, Drehzahl 40 UPM und 2 Kühlgefäße mit HAM-Propellerührer. Eingehende Versuche über die Zweckmäßigkeit der eine oder anderen Rührart sind bis jetzt noch nicht gemacht worden.

Die Kühlgeschwindigkeit konnte in Zeit nicht stetig beeinflusst werden, sondern nur stufenweise, in der Art, daß jeweils das halbe Hubvolumen eines Kühlkompressors zugeschaltet werden mußte, da in Zeitz elektrisch getriebene Kompressoren mit Halblastschaltung aufgestellt sind. Es können demnach max. 8 Kühlstufen gefahren werden. Dies wurde in der Regel nicht gemacht, sondern, weil die Anlage noch nicht ausgelastet war, begnügte man sich meist mit 3-6 Leistungsstufen.

Anlageteil

Großapparat in Zeitz

Dadurch sind vor allem zu Beginn der Kühlung sicher höhere Kühlgeschwindigkeiten erreicht worden als in Lützkendorf.

Die Kühlzeit schwankte zwischen 0,75 und 2 Stunden. Die Regelung der Kaltpropanzugabe erfolgte nicht mittels Mengenregler, sondern von Hand und zwar in der Weise, daß der ursprünglich vorhandene Flüssigkeitsstand in den Kühlbehältern während des Kühlprozesses aufrecht erhalten wurde. Dies bedeutete eine Veränderung des Ölpropanverhältnisses von 1 : 2,5 Vol. auf etwa 1 : 3 Vol.

Beschickung der Filter

Der Inhalt der Kühlbehälter wird mittels Propangedruck aus diesen in den Filterspeisebehälter gedrückt. Es wurde darauf geachtet, daß hierbei eine möglichst geringe Erwärmung eintrat. Gegen Schluss der Entleerung betrug der Gasdruck im Kühlbehälter max. 2 atü, in Filterspeisebehälter dagegen nur 0,6 - 1 atü. Die Drucksteigerung im Filterspeisebehälter muß so niedrig wie möglich gehalten werden, da sonst das ganze System, insbesondere die Filter aus dem Gleichgewicht gebracht werden. Dies äußert sich vor allem in einem Versinken des des Differenzdruckes an den Filtern und einem Aufkochen des Filterinhaltes möglicherweise durch Gas, das aus den Filtratbehältern über die Filtratleitung durch das Filtertuch in die Filterwanne eintritt. Obwohl nicht wie in der Lützkendorfer-Anlage beim Entleeren der Kühlerbehälter ein Druckausgleich zwischen diesen und dem Filterspeisebehälter erfolgt, werden die Kühlbehälter vollständig entleert. Dies wurde öfters kontrolliert.

Da die Filter mit einer gleichmässigen Mischung zu versorgen, sind am Filterspeisebehälter I vorgesehen:

Ein Bodenrührer wie an den Kühlbehältern, eine Umwälzleitung und die Rücklaufleitung, durch die das von den Filtern nicht abgenommene Produkt in den Filterspeisebehälter zurückgeführt wird. Der Druck in der Rücklaufleitung war auf etwa 2,0 atm. eingestellt worden (gemessen am Überstromventil vor dem Filterspeisebehälter.)

AnlagenteilGroßapparat in Zeitz

Sowohl das Umpumpen, wie das Beschicken der Filter geschieht im Gegensatz zu Lützkendorf mittels Kolbenpumpen. Die ursprünglich an dieser Stelle vorgesehenen Kreiselpumpen sind auf Grund der Versuche in der Entparaffinierungsanlage Leuna durch Kolbenpumpen ersetzt worden.

Filtration I. und II. Stufe

Es sind 2 mal 5 Drehfilter der Firma Dorr gleicher Bauart wie in Lützkendorf vorhanden, und zwar 5 Filter für die Entparaffinierungsstufe und 5 für die Entfärbungsstufe. Zum Unterschied von Lützkendorf sind in den Filterwannen Bodenrührer eingebaut. Dadurch ergibt sich eine etwas höhere Lage der Trommel.

Die Berieselung wurde praktisch nur in der Alblasenzone vorgenommen. Rückblasedruck vor dem Regelventil ca. 1,1 atü, Temperatur des Rückblasegases ca. -20°C. Die Temperatur der Mischung in der Filterwanne schwankte zwischen -34 und -35°. Die Gasraumtemperatur wurde nicht gemessen.

Die Druckdifferenz lag während der Filtration kaum über 0,1 meist bei 0,05 atm. Der Druck auf den Filtratbehälter wurde geregelt und betrug etwa 0,25 - 0,3 atü. Gefahren wurde meist in der Nähe der niedrigsten Trommelumdrehungszahl.

Der an den Filtern der I. Stufe anfallende Paraffinsatz wird wieder mit Kaltpropan vermischt und diese Mischung mittels Kolbenpumpen aus dem Filterspeisebehälter 2 in die Filter der II. Stufe gefördert. Die Filtration in der II. Stufe wurde unter den gleichen Bedingungen wie in der I. Stufe durchgeführt. Der Filterspeisebehälter II. ist grundsätzlich mit den gleichen Mischvorrichtungen ausgestattet wie der Filterspeisebehälter I. (Rührer, Umpump- und Rücklaufleitung.)

Rückgewinnung des Propanes aus den Filtraten der I. und II. Stufe und aus dem Paraffin.

Für die Rückgewinnung des Propanes sind in Zeitz 3 Anlagen vorhanden: eine für Filtrat I, eine für Filtrat II und eine für Paraffin, die prinzipiell so gebaut sind wie die entsprechenden Anlagenteile in Lützkendorf. Der Weg ist in alle 3 Fällen folgender: Produktaufstellung - Kälteanstaucher - Niederdruck-Dampf-Vorwärmer - Erwärmung in der Hochdruckkolonne mittels des Hochdruckdampfes vom Niederdampf-Kocher auf 160°C - Entspannung in die Nieder-

- 5 -

AnlagenteilGroßapparat

druckkolonne. Die Regenerationsverhältnisse sind in Zeitz etwas anders, da dort grosse Mengen Paraffin anfallen, deren Kälte für die Abkühlung von Propan ausgenutzt werden muss. In der Fahrweise dieser Anlagegruppe besteht insofern ein Unterschied gegenüber Lützkendorf, als in Zeitz von der Möglichkeit der Strippdampfzugahe in die Niederdruckkolonnen bisher noch kein Gebrauch gemacht wurde.

Kompressoren

Die Bauart der Kühl- und Ansaugkompressoren in Zeitz ist dieselbe wie die in Lützkendorf nur mit dem Unterschied, daß die Maschinen in Lützkendorf von Dampf angetrieben werden und die in Zeitz durch Strom. Der elektrische Antrieb bedingt, daß die Kühlung nicht mit der Stetigkeit durchgeführt werden kann, wie es in der Lützkendorfer Anlage der Fall ist. (Siehe Kühlung). Die Ansaugkompressoren (3 vorhanden) saugen das im Kaltpropan, indem beiden Filterspeise-, in den beiden Filtratbehältern und in den Niederdruckkolonnen drucklos anfallende Propangas ab; der Druck in der Ansaugleitung wurde auf 1,15 atü gehalten.

Die Kühlkompressoren (5 vorhanden) saugen aus den Kühlbehältern. Saugdruck zu Beginn der Kühlung etwa 1,1 atü, am Ende 0,2 atü.

Die beiden Blasenkompressoren dienen zur Erzeugung des Rückblasedruckes auf den Filtern. Enddruck war auf 1,1 atü eingestellt. Die Kompressionswärme wurde in diesem Fall durch Einspritzung von flüssig Propan verhindert, so daß das Blasgas mit einer Temperatur von etwa -26° in die Filter ging.

Zusammenfassung:

Vergleicht man die Betriebsverhältnisse der Entparaffinierungsanlage Zeitz mit den Betriebsverhältnissen der entsprechenden Anlage in Lützkendorf, wie sie in der oben erwähnten Aktennotiz vom 8.3.1942 niedergelegt worden sind, so ergeben sich abgesehen von der Rohproduktbasis folgende Unterschiede:

1. Die Herstellung der Mischung erfolgt in Lützkendorf unter günstigeren Voraussetzungen als in Zeitz, in dem man dort den Ziel einer isothermen Mischung der beiden Komponenten ziemlich nahe kommt; ebenso ist die Verweilzeit in Mischung in der Lützkendorfer Anlage eine ungleich größere.

- 6 -

Lemna-Werke, den 8. Mai 1942

2. Der Kühlprozess kann in Lützkendorf ebenfalls unter günstigeren Bedingungen gefahren werden, da die Dampfkompresoren einen gleichmäßigeren Verlauf der Kühlung gestatten.
3. In Zeitz ist an allen Behältern der Möglichkeit des Abtzens von Paraffin Rechnung getragen, in dem dort zur Verhinderung des Abtzens Rührer oder Dampfeinrichtungen, gegebenenfalls beides zugleich, vorgesehen wurden.
4. Gewisse Unterschiede ergeben sich in der Behandlung der gekühlten Mischung bei der Entleerung aus den Kühlbehältern in den Filterspeisebehälter und zwar werden in Lützkendorf höhere Drücke zum Entleeren der Kühlbehälter benutzt. Ausserdem findet in Lützkendorf ein Druckangleich zwischen Kühlbehälter und Filterspeisebehälter statt, was in Zeitz nicht der Fall ist.
5. Für den Transport der gekühlten Mischung werden in Zeitz ausschliesslich Kolbenpumpen benutzt, da die halotechnischen Versuche in Lemna darauf hinwiesen, dass durch Kreiselpumpen möglicherweise eine Zerstörung der einmal gebildeten Kristalle verursacht wird.
6. Um den Propankreislauf möglichst wasserfrei zu halten, wird in Zeitz noch von der Verwendung von Strippdampf abgesehen.

ges. Hühn

Verteiler: Ex Hochdruckversuche Ludwigshafen
Oering, Dr. Kühler,
Dr. Dlahut,
Dr. Hühn.

TITLE PAGE

20. Verarbeitung einer Mischung von Kokereiteeren (Ruhr)
(P 1416) getoppt bis 235 grad bis 600 atm auf
Schwerölüberschuss in 10 Ltr.-Ofen (411 vom 4.9. -
19.10.1940)*

The processing of a mixture of Ruhr coal tars
topped to 325 degrees at 600 atms in a 10 Ltr.
furnace (411, from 4.9.-19.10.1940) for a
heavy oil residue. 8.5.1942.

Frame Nos. 194 - 227

194

6. Mai 1940 H.v.

Rechnungsabteilung
Nr. 200

20

VORBEREITUNG

einer Mischung von Kokereiteilen (Ruhr)

(P 1416)

getropt bis 325°

bis 600 atm auf Schwerföhereschul

in 10 Ztr.-Offen

(411 von 4.9. - 19.10.1940)

20288

G. F. Hartmann und H. Rüdger

Gewinn von Nitroverwertung des Ruhr (P 1414) geteilt bis 1935 in 10 Ktr. 600 bis 1000 gms auf Schwermetallgewicht geföhren.

Experimentelle.

Bei dem Festversuch zur Verarbeitung des Feerrückstandes P 1414 in 10 Ktr. 600 gms nach Schmelzverfahren, wie sie nach dem entsprechenden Versuch in 10 Ktr. 600 gms mit P 1024 geteilt zu erwarten waren, die Hauptbeschwerde entstand durch unvollständiges Aufschmelzen, der die Vermeidung des Abschlusses wesentlich mehr als gleichzeitig mit grobem Abschlussschmelzen hatte dagegen wahrscheinlich entgegenzusetzen.

Es sollte beschleunigt ein Versuch in 10 Ktr. 600 gms mit dem Feerrückstand durchgeführt werden, der in der Kammer geföhren werden war, um festzustellen, ob die erwähnten Schwierigkeiten grundsätzlicher Natur sind.

Seine Eigenschaften nach unterscheidet sich das untersuchte Feerrückstand von P 1024 get. durch höheren Schmelzpunkt, sowie durch einen größeren Gehalt an Eisenoxiden und vor allem an S-Schwefel, wie die nachstehende Gegenüberstellung zeigt.

	P 1414 get.	P 1024 get.
Feerrückstand	24,7	22,7
Schwefel	0,6	0,4
S-Schwefel in %	24,0	22,5

Es handelt sich somit um ein Produkt, das schwieriger hydrierbar zu verarbeiten ist.

Es gelang es nach in 10 Ktr. 600 gms nicht, mit Eisen-Titan-Rückstand einen einwandfrei verarbeitbaren Abschlus zu erhalten.

Ein einwandfreies Feerrückstand war nur mit Eisen-Titan-Rückstand möglich. Es ist zu erwarten, daß der Feerrückstand P 1414 bei gleicher Temperatur (475°) in 10 Ktr. 600 gms leichter zu verarbeiten ist, wie die Gegenüberstellung zeigt, welche hierdurch ein gleich höherer Abschlus und entsprechend eine geringere Verluste und eine etwas höhere Verwertung ergibt. Der Feststand war trotz der erhöhten Verwertung in 10 Ktr. schlechter.

	P 1414 get.	P 1024 get.
Feerrückstand	24,7	22,7
Schwefel	0,6	0,4
S-Schwefel in %	24,0	22,5
Verwertung	100,0	100,0

1) Gegenüberstellung 202401 v. 24.4.42
2) (Nitroverwertung "Augusta-Viktoria")

- 9.9. ab **Teilung Nr. 1**
- 10.9. Abschlammpresse vor auf 15-25.
Die Feststoffkonzentration des Abschlammes war mit fast 30 % zu hoch gewesen.
- 11.9. Durchsatz zurück auf 4,0 kg Frischöl/Stk.
Auch die erhitzten Abschlammpresse waren mit ungeführer Temperatur nicht zu halten.
- 12.9. Schlammtemperatur vor auf max. 25,5 °C, Ofentemperatur vor auf max. 25,5 °C, Abscheider entsprechend.
- Es sollte vor allem die Möglichkeit gegeben werden, den Ofen im unteren Teil etwas höher zu fahren und damit den Abschlamm-inhalt etwas zu erhöhen.
- 13.9. ab **Wagstellung auf P 1416 geteilt - 225° von 9.9.40.**
Das bisher gefahrene Produkt war der Rest einer Destillationsprobe gewesen, die sich von dem Rohstoff der Kammer, der von nun ab verarbeitet wurde, durch u.a. höheren Feststoffgehalt und niedrigeren Gehalt an Asphalten unterschieden hatte.
- 14.9. ab **Teilung Nr. 2.**
Anschließend wurde umgestellt auf Öl (P 1416 get. + Abstreiferschwefel 1:1) und kaltgeführt.
- Der Versuch, diesen Teerückstand mit dem Niedertemperaturkontakt zu verarbeiten, wurde beendet, da, wie der Feststoffgehalt des in zu großer Menge anfallenden Nebenabslammes zeigt, der Abbau des organischen Festen nicht ausreichte. Auch befeuchtete der Abschlamm im Kessel die Metallische Schmelzschichten wie bei der Gredapumpe. Ein Vergleichsversuch sollte zeigen, ob ein Teer durch ungünstiger Beschaffenheit mit Methylol ausreichend zu verarbeiten ist. Sauer sollte der Ofen durch Nebenabslamm gereinigt werden.
- 15.9. Ofen zu entschleimen, ging gut. Die Abschlammmengen waren in Ordnung, ebenso die Analysen.
- Ofen unter Druck 500 atm hochgeheißt, 9000 ltr. Fallgas über Koch entspannt.
- Bis 12 °C mit Rücklauf: P 1416 geteilt bis 225° (aus Gredapumpe) + 20 % Kontakt 5475 Oh 15 (Greda-Methylol) 20 % Methylol in Abstreiferschwefel.)
- Auf P 1416 gemahlen zur Einfüllmischung. Durchsatz 3,0 kg Frischöl/Stk.
- Bei 12,0 °C Kontakt 5475 zurück auf 5 %.

1)	% Festes	% Asche i.F.	% c-Asphalt in Öl
Gfenschlamm I	6,2	21,4	11,4
Kaltfahröl	1,7	5,9	4,1

- 18.9. Bei 22,5 HV Kontakt 5475 zurück auf 1,0 % + 0,1 % 5700
Abschlammleistung 110,8.
Durchsatz vor auf 3,6 kg Frischsl./Std. Samstage 2,5 ein/kg
Frischsl.
Abschlammprozente zurück auf 7-12%.
- Von dem Molybdätkontakt wurde ein weitergehender Festes
abzu erwarten.
- 19.9. Mehrfache Ausfälle der Kohlekreislumpen, die durch Spülen be-
halten wurden. Im Zusammenhang damit ging der Ofen kurzzeitig
hoch auf 27,0 HV.
- Es war anzunehmen, daß der Ofen nicht geschädigt wurde.
- 21.9.ab Bilanz Nr. 3.
- 24.9. Frischslamdurchsatz stufenweise zurück bis auf 5,0 kg/Std.
- Die Abschlammprozente waren trotz scharfer ausgeföh-
rter Temperatur nicht zu halten gewesen. Möglicherweise war
eine besonders schlechte Probe des Frischslams gefaßt worden.
- 25.9.ab Bilanz Nr. 4.
- Während der Analysenzeit 5 Minuten lang Aussetzen der Brei-
pumpen infolge Stromausfalls. Während der Störung wurde mit
der Handpumpe verfahren in der Saugleitung gespült.
- 26.9. Frischslamdurchsatz zurück auf 4,5 kg/Std.
- Abgesehen von den ersten Tagen, zu denen die Kontakt-
konzentration im Ofen von Anfang an her noch anstiegen war,
hatte bisher keine Maßnahme erreicht, daß die Abschlammpro-
zente innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen von 7-12 % lagen.
Als letztes Mittel blieb eine radikale Durchsatzverminderung
übrig. Eine Verminderung des Abschlammfalls war es sich
noch möglich, da der Festgehalt des Abschlammes erst in der
Nähe von 20 % lag. Schon jetzt war zu erkennen, daß 2 % als
ein ungewöhnlich schlechtes zu verarbeitendes Produkt be-
zeichnet werden muß.
- 29.9.ab Bilanz Nr. 5.
- Anschließend Kontakt 5475 vor auf 1,5 %.
- Das bisherige Ergebnis hatte noch nicht recht befrie-
digt. Es wurde überdies erwogen, ein Verfahren zur Aufberei-
tung der Schwermetallkünde auf Molybdän für Pulvis zu entwik-
keln.
- 4.10.ab Bilanz Nr. 6.
- 6.10. 700 Btr. H₂ / Std. durch die Abschlammleitung in den Ofen
unten geföhrt.
- Es war beabsichtigt, zur Verbesserung der Ergebnisse,
elementares Chlor in Verdünnung mit Stickstoff unmittelbar
in den Ofen zu geben, und es sollte festgestellt werden,
ob sich eine Besserung der Reaktion durch die dabei
eintretende Herabsetzung des H₂-Partialdrucks um rd. 20 atm
erkennen läßt. Eine Änderung der Fahrergebnisse war nicht
zu bemerken.

Anschließend umgestellt auf Frischöl und Abstreifschwamm 3:1 und leicht gefahren. Dann dreimal Leerterschleucht, ging gut.

- 7.10. Dem Mischen und Analysieren nach war der Ofen sauber. Der Ofen wurde mit einer Vorrichtung zum Mischen von mit 2, verdünnten Silber versehen (s. Versuchsanweisung).

[illegible]

600 Bar./cm. H_2 in den Ofen unten durch den Hahnung des Chlor-
schlammes.

Von Ingeborg der Childleitung sollte vertrieben werden.

- 8.10. Bei 12,5 MV Kontakt 7800 zurück auf 5 A, Durchschlags vor auf 60g/1
1950 unvollständiger auf 2,5 MV und anschließend: 600 kg. E. /kg.

Der Stickstoff sollte bei dieser Temperatur nach dem Re-

- 2500 bei 20,0 HV Elkontakt 7000 punkt auf 2,0 kV Kontakt 6700, 6045
in Schmelze isoliert, Frischöl: Abschlussschließung 2,0, 5
Lichtstrom 4,5 kg Frischöl/Std, Gesamtgewicht 2,5 stu/kg Frischöl.

19^{te} Zeitungsnummer:

2. Versteigerung der Güterleitung durchzuführen.

- Seit Verabreichung der Unterzuckerung durchgefallen.
 20.12.1941
 Behandlung endgültig ab. Dabei umgestellt auf Frischmilch und Ab-
 streichweiche 2:2 ohne Kontakt und kaltgefahren. Druck zurück
 auf 80 mm.

- 9.10. 80er dreimal leergezeichnet, ging am liebsten etwas schwierig.

Monat	I	II	III
Gesamter Abschlag	2400 1500	2400 1000	2770 250

Den zuletzt erhaltenen Mengen nach, konnte der Ofen als sauber angesehen werden.

Analysen	Si-Fe-Ge	Si-As-Ge 1. P.	Si-Ge-Gehalt in %
Chromschmelzen I	X	0,8 1.6 %	X
Chromschmelzen III	6,4	8,5	10,8
Kalischmelze	6,4	10,1	11,8

Der Offensivschlamm 2 lies sich nicht mit Reagenz aufarbeiten.

	\$ Fenton	\$ Ascho 1.F.	\$ S-Asphalt in 02
Gumstochlamm H	8.7	25.8	21.0
Kaltwasser	8.7	25.4	20.7

Wie der Anton erlief, hatten sich das Steigjahr und das kurze
letzte Wintersemester als sehr angenehme, ungetrübte
Zeiten erwiesen. (Mit 2 Jahren, 11 1/2 Jahre im letzten Winter).
Der Sommer war so lang wie ein Winter und ein
Sommer.

Die Eltern beschuldigen den 17-jährigen Sohn eines hohen
Ansehens, er habe sich mit 12 anderen Schülern an der
Schule verweigert, die Schulleitung habe ihn verurteilt
und ihn aus der Schule verwiesen. Die Eltern beschuldigen
die Schulleitung, sie habe den Schüler nicht genügend
unterstützt.

Es wird betont in Verbindung mit der Feststellung über die charakteristische Gestaltung des Grundrisses, dass dieses Merkmal nur bei bestimmten Gebäuden der Gruppe der Schulen gegeben ist. Es handelt sich nicht um ein allgemeines Merkmal, das ein bestimmtes Merkmal, sondern ein Merkmal, das nur bei bestimmten Gebäuden der Gruppe der Schulen gegeben ist.

[illegible]

- 10.10. Bei 12,5 MW mit 5 g TSC, Frischluftschicht 4,0 kg/Std. Mit 2.3.4 wurden 200 g Mittel/Lt. in das Steigrohr gesprüht.

On the subject of the subject.

Bei 2000 MP Barium 7500 Barium und 2,5 $\pm$ 0,1 $\pm$ 0,009, $\pm$ Ab-
weichung 1,0, 1, Frisch-Gewicht und 4,5 $\pm$ 0,1 $\pm$ 0,009, $\pm$ Ab-
weichung und 1,0 MP getrocknet und gewogen.

In der Sperrungszeitung hinter der 10 Str., 4666 tritt eine Person auf, die von der 10 Str. aus, hinaus zum Schutzbüro geht und mit der dort befindlichen, die Person, die die Sperrung auf der 10 Str. gestiegen war, sich durch, dass

Experiment 1 mit Frischkäse + Aktivsauerbrot 2.1.2.

- 11.10. In dem Raum der Führung im Keller, wurde die Anwesenheit
Klausur am 10.10.1944 (Stellung) und anderen. Der Gendarm
wurde durch einen Mann in Zivilkleidung (Anwesenheitsprotokoll
11.10.1944).

Sollte die der Zeitung von 10 Dez.-Stück zum Buchhalten, noch in diesem Monat, noch in der Zeitung vom Buchhalten und Verfall-Gruppe wurde die Freude der Zeitung schon zu sehen.

Se klarte nur die Abklärung von Amerikanern als Best.-
punkt.

Measurements in the Ausgussleitung higher than 10 Bar, which
can be up to 4/40, could, Ausgussleitung under water
be observed. This is a very important and 5 days not.
various 40 Bar.

- 15.10. Die Probe verläuft durch verdichtetes Pflaster von Mittellage bis zu 50 mm Verdicht unter Abriegeln des seitlichen Ausstroms.

18.10. Ofen stark unlicht, Druck fiel auf 0 atm. Sofort wurde alles umgeschaltet und auf H_2 umgeschaltet. Im Kaltfahra wurde umgestellt auf 7 1415 gft. + Abstreiferachseverl 1:1 und in den Ofen unten reines Mittelöl ohne 7 35 eingebracht. Nach kurzer Zeit mußte der Lauf abgestellt werden, da die Undichtigkeit, die am Übergang lag, so groß war, daß alles unten hervollief und nichts mehr in den Ofen ging.

19.10. Wie der Anbau zeigte, war das Schmiedestück (20), in dem sich die Gas- und Ölleitung mit der Entschlammungsleitung vereinigt, durch Korrosion zerstört. Der oberste Teil des Uhlerröhrs war in einer Länge von rd. 1-2 cm aufgelöst und verschwunden. Riva 1,5 cm unterhalb des jetzigen Endes war das Steigrohr durchgefressen. In dieser Stelle hatte das Öl die Wandung des Schmiedestückes angegriffen und, offenbar verdrängt durch entstehenden Koks, seinen Weg immer weiter in die Nähe der äußeren Wandung verlegt, bis schließlich die Durchlöcherung eintrat.

Es ist daraus zu erkennen, daß bei 600 atm und Temperaturen, die in der Nähe der Ofentemperatur liegen, sowohl H_2 als wie CO den Angriff des Uhlereis verhältnismäßig rasch erliegen.

Aus dem Ofen unten wurden 510 g Druck entfernt, der nicht näher untersucht wurde. Die Verheisschlinge hatte 19,7 % ihres Anfangsvolumens verloren, was nach 48 Tagen Fahrzeit (ohne Abstelltage) einen durchaus normalen Befund darstellt.

Versuchsannahmen.A. Mit Grade-Eisen-Titan

Die wichtigsten Ergebnisse, die mit dem Grade-Eisen-Titan-Kontakt 7509 b Gt 12 (1,5%), und wie in allen weiteren Versuchen mit 0,1 % Ru-S und Abschlämmerückführung 1:0,5 erhalten wurden, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt und mit den Resultaten verglichen, die mit Eisen-Titan bei der Verarbeitung des Ruhrteerrückstandes „Augusta-Viktoria“ (P 1094) bei gleicher Fahrweise gewonnen werden sind.

Frischöl	P 1416 get.		P 1094 get.
Brennstoffwert in $\text{cm}^3 - \text{Stk}^\circ$	12,8	14,5	5,4
S-Ashalt %	15,6	5,6	9,0
	21,5	27,2	23,5
Durchsatz Temperatur $^\circ\text{C}$	0,63 476	0,62 476	0,69 480
Leistung	0,49	0,47	0,58
Schweröl im prakt.-Ölgevinde	28,8	45,2	43,4
Vergasung	14,0	14,4	15,7
Asphaltabban	26,9	25,2	27,9
Feststoffgehalt	22,5	27,2	27,2
Rilans Nr.	1	2	3

Rilans Nr. 1.

Bereitet wurde eine Probe eines Teerrückstandes aus P 1416 verarbeitet, die in der Kleinapparat hergestellt werden war. Da diese mehr benzinlösliche Anteile enthält als P 1094 get. und überdies der Feststoffgehalt schlechter lag, mußte mit geringeren Durchsatz (0,63 geg. 0,69) gefahren werden, um den Abschleimfall nicht zu hoch werden zu lassen. Eine Erhöhung der Temperatur über 476° hinaus vertet sich wegen des starken Anstieges der Vergasung. Die so erhaltenen Werte zeigen die schlechte Eignung der untersuchten Probe für die Hydrierung.

Rilans Nr. 2.

Der nun gewählte Originalteerrückstand, wie ihn die Nummer 204 verarbeitet hatte, war in Fest- und Asphaltgehalt noch ungünstiger. Demnach wurden bei gleicher Ofentemperatur und nur geringfügig vermindertem Durchsatz noch viel schlechtere Ergebnisse erhalten. Außer dem wurde der Abschleim, der in der viel zu großen Menge von einem 25 % von Frischöl entfiel, Klumpenbildung im Schmelzen. Die Aktivität des Eisen-Titan-Kontaktes reichte also zur Verarbeitung dieses Rückstandes nicht aus, vor allem nicht bezüglich des Abbaus der hochmolekularen benzinlöslichen Anteile. Um eine einigermaßen störungsfreie Verarbeitung zu erreichen, mußte mit einem Durchsatz gefahren werden, der weit unter der Grenze des noch wirtschaftlichen gelegen hatte.