

Untersuchungen der DHD-Benz.

Fraktion 70-140° zerlegt in	A: -75°C	B: 75-85°	C: 85-95°		
Gew.% bez. auf Fraktion 70-140°	20,4	12,3	5,7		
Gew.% bez. auf DHD-Abstreifer (mit ca. 1,0 % Gas)	14,5	8,7	4,0		
Gew.% bez. auf DHD-Abstreifer red. + stab.	16,1	9,6	4,5		
E <u>Produkteigenschaften:</u>		Restbi	Restbi	Restbi	Restbi
Dampfdruck ata bei 38° n R.				0,237	-
Spez.Gew./15°	0,7305	0,792	0,728	0,740	0,719
Anilinpunkt I		1,0	50,3	43,8	58,7
Siedebeginn °C	60	74	78	85	88
% - 65/70	23,5/87,5	-	-	-	-
75/80	97,5/-	-/87	-/10	-	-
90	-	-	97,0	52	22
95/100	-	-	-	97/-	98,5/-
110	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-
130	-	-	-	-	-
135/140	-	-	-	-	-
Endpunkt / %	76,5/98	87/98	92/98	97/99	95/98,5
Zusammensetzung: % Paraffine		19,5	38	53,0	65,5
% Naphthene		30,0	59,5	29,0	33,0
% Aromaten		50,0	2,0	18,0	1,5
% Ungesättigte		0,5	0,5	0,0	-
Oktanzen: Motormethode		80	74,8	64,8	62,8
" + 0,12 Blei		94	93,5	-	87,4
Extrakt Gew.% der Teilfraktion			48,5		17,5
% Vorlauf		2,4 = 0		-	
% Benzol		91,4	95,6	54,2	59,6
% Zwischenfraktion		-		8,2	-
% Toluol		-		22,9	27,7
% Zwischenfraktion		-		-	-
% Xylol		-		-	-
% höhere Aromaten		4,0	4,2	12,4	12,7
Verlust		2,2 = 0		2,3 = 0	

Anlage 2

795

Untersuchungen der DHD-Benzinfraktionen

75-85°	C: 85-95°		D: 95-105°		E: 105-115°		F: 115-135°		G: 135-145°		H: 145°
12,3	5,7		9,2		29,5		5,3		14,2		3,4
8,7	4,0		6,5		21,0		3,8		10,1		2,4
9,6	4,5		7,3		23,3		4,2		11,2		2,7
Restbi	Restbi		Restbi		Restbi		Restbi		Restbi		Restbi
0,237	-		0,098		-		0,036		-		-
0,728	0,740	0,719	0,770	0,729	0,836	0,736	0,823	0,745	0,854	0,743	
50,3	43,8	58,7	22,5	56,2	-27,5b.	60,6	-10,5b.	60,5	-42,0b.	65,5	
		88	95	92	107	101	120	113	134	50	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
97,0	52	22	-	-	-	-	-	-	-	1	
-	97/-	98,5/-	-73	/88	-	-	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	84,0	9,0	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	-	95,0	-	5,0	-	-	
-	-	-	-	-	-	-	55	80,0	-	2	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-94	/15	
92/98	97/99	95/98,5	107/99	105/98	116/98,5	122/98,5	137/97,5	135/98,5	144/98	150/94,5	
38	53,0	65,5	37,0	58,5	13,5	22,5	74,5	6,5	87		
59,5	29,0	33,0	25,0	39,5	4,0	7,0	22,5	1,0	12		
2,0	18,0	1,5	38,0	2,0	ca. 83,0	3,5	70,0	3,0	92,0	1	
0,5	0,0	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	
74,8	64,8	62,8	69,2	54,8	87,2	47,9	-	42	7947 H	-	
93,5	-	87,4	86,8	81,6	94,8	-	-	-	-	-	
8,5	17,5		32,5		77,8		68,0		87,7		
0	-		-		0,4		-		-		
95,6	54,2	59,6	2,0	4,2	-	-	-	-	-	-	
	8,2	-	4,5	-	-	-	1,2	-	-	-	
		27,7	88,2	90,8	94,0	95,5	9,2	12,5	-	-	
		-	-	-	-	-	4,0	-	-	-	
		-	-	-	-	-	79,6	82,6	94,0	94,6	
		12,7	5,0	5,0	4,4	4,5	4,8	4,9	(5,4)	5,4	
0	2,3	0	0,3	0	1,1	0	1,2	0	0,6	0	

Dehydrierung der DHD-Benzyl

DHD-Abstreifer Steinkohle Fraktion	B: 75°-85°			C: 85°-95°		D: 95°-100°	
Gew.% bezogen auf Fraktion 70-140° (ca. 79 Gew.% des red.stab.Abstreifers)	12,3			5,87			
Gew.% bezogen auf red.stab. DHD-Abstreifer	9,6			4,5			
Einspritzprodukt: Spez.Gew./15°	0,792			0,740			
Siedebereich	74-87			85-97		95-100	
% Aromaten	50			18			
Versuchsnummer	B 1	B 2	B 3	O 1	O 2	D 1	D 2
Kontakt	7360 Ko 133/135 (1:1)			7360 Ko 133/135 (1:1)		7360 Ko 133/135 (1:1)	
H ₂ -Druck atm	10	10	10	10	10	10	10
Temperatur °C	494	510	522 ²⁾	494	510	494	510
Durchsatz kg/L x Std.	0,2 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,5 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,2 ¹⁾
Gas/Öl cbm/kg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Zyklusdauer	16	16	8	16	16	16	16
Gew.% C ₄ -freier Abstreifer (davon Gasbi)	89,3 (1,0)	85,8 (1,8)	86,2 (0,6)	80,3 (0,8)	-	89,5 (1,2)	85,8 (1,8)
Gew.% Gas (H ₂ , O ₁ - O ₄)	10,5	13,9	13,5	19,5	-	10,3	13,5
Gew.% Koks (geschätzt)	(0,2)	(0,3)	(0,3)	(0,2)	-	(0,2)	(0,3)
Rohbilanz % bezogen auf E.P.	78 ¹⁾	86 ¹⁾	88 ¹⁾	70,5 ¹⁾	-	89 ¹⁾	83 ¹⁾
stab.Abstreifer (ohne Gasbi):							
Spez.Gew. / 15°	0,821	0,832	0,829	0,783	0,792	0,815	0,821
Anilinpunkt	-16,3b	-26,3b	-23,9b	5,6	-2,9 bar	-15,5b	-22,9b
Siedebeginn	70	62	69	68	67	71	71
% - 100	89	80	93	72	69	23,8	20
- 120	92,5	89	96	96	96	91,0	79
Endpunkt	162/97	179/98,5	160/98,5	155/99	135/98	160/99	162/97
% Aromaten	72,5	79,5	77,5	56,5	65	74,5	79
Jodzahl				3,2	3,3	2,8	2,8
Ofen	308/II			308 II		308	
Datum 1942	10/11.8.	9.8.	11.8.	17.8. +20.8.	15/16.8. +18/19.8.	31.8. +1.9.	30. +2.

- 1) Verdunsten des Einspritzproduktes (s.T. durch H₂-Strom) während des Versuchs: Dahi angegeben. Am 31.8. wurde anstelle der Mengennmessung durch H₂-Strom Mengennmessung
- 2) etwas unregelmäßig.

Dehydrierung der DHD-Benzinfraktionen

		D: 95°-105°			E: 105°-115°			F: 115°-135°			G: 135°-145°		
3,87		9,2			29,5			5,3			14,2		
4,5		7,3			23,3			4,2			11,2		
0,740 85-97 18		0,770 95-107 38			0,836 107-116 ca.82,5			0,823 120-137 70,5			0,856 132-139		
1	0 2	D 1	D 2	D 3	E 1	E 2	E 3	F 1	F 2	F 3	G 1	G 2	G 3
Ko 133/135 (1:1)		7360 Ko 133/135 (1:1)			7360 Ko 133/135 (1:1)			7360 Ko 133/135 (1:1)			7360 Ko 133/135 (1:1)		
10		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	25
510		494	510	527	494	510	510	510	527	527	510	527	527
0,2 ¹⁾		0,2 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,2 ¹⁾	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2
1,0		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
16		16	16	16	16	16	8	16	11	8	16	12	16
-		89,5 (1,2)	83,2 (1,6)	79,9 (0,9)	94,2 (0,5)	93,4 (0,8)	95,0 (0,2)	90,8 (0,0)	82,4 (0,3)	90,9 (0,3)	98,8 (0,1)	95,8 (0,1)	97,4 (0,1)
-		10,3 (0,2)	16,5 (0,3)	20,7 (0,4)	5,7 (0,1)	6,4 (0,2)	4,9 (0,1)	9,0 (0,2)	17,3 (0,3)	8,9 (0,2)	1,1 (0,1)	4,1 (0,1)	2,5 (0,1)
-		89 ¹⁾	88/91 ¹⁾	85 ¹⁾	93	94	94	92	96	95	93	91	90
-2,9 bar		-15,5b	-22,5b	-31,7b	-48,7b	-51,1b	-47,1b	-40,9b	-49,7b	-38,1b	-49,3b	-52,1	-49,3b
67		71	71	72	101	88	91	85	85	84	120	104	93
69		23,8	20	20	-	3,5	2,5	2,0	2,0	2,5	-	-	1
96		91,0	79	92	94	93	89	19,0	22,0	17,0	-	2	9
135/98		160/99	182/98,5	156/98,8	133/98	145/98	139/98	157/98,8	168/98	151/98	148/98	182/98	148/98
65		74,5	79,5	86	96	97	95	93	ca.96	90	96	ca.96,5	95
3,3		2,8	2,4	2,6	0,6	1,0	1,3	1,3	0,8	2,1			
308 II		308 II			308 I			308 I			308 I		
15/16.8.		31.8.	30.8.	4.9.	30.9.	29.9.	2.10.	5.10.	7.10.	6.10.	2.11.	4.11.	3.11.
+18/19.8.		+1.9.	+2.9.		1.10.			8.10.			5.11.		

Während des Versuchs: Daher ist die Rohbilanz besser und der Durchsatz entsprechend kleiner als bei N₂-Strom Mengemessung durch Schwimmer eingerichtet.

Untersuchungen der dehydrierten

Dehydrierte DHD-Fraktion	B: 75-85°						
	B 1		B 2		B 3 ¹⁾		
Versuchsnummer							
Temperatur °C	494		510		522		
stab. Abstreifer bzw. Restbi:		Restbi		Restbi		Restbi	
Dampfdruck ata bei 38° n.R.	0,261	-	0,283	-	0,277	-	0,277
Spez. Gewicht / 15°	0,821	0,702	0,832	0,723	0,829	0,710	0,78
An' linpunkt	-16,3b	58,2	-26,3b	+471	-23,9b	55,2	5,6
Siedebereich	70-162	54-131	62-179	66-161	69-160	56-107	68-1
% - 70	-	5,0	1,5	2,5	-	14,5	-
- 100	89	92,5	80	84	93	-	72
- 120	92,5	95,5	89	93	96	-	96
- 140	95,0	-	93	96,5	97,5	-	-
Zusammensetzung:							
% Paraffine	16,0	62,0	12,5	58,5	13,5	59	36,0
% Naphthene	10,5	36,5	7,0	24,0	9,0	37,5	7,5
% Aromaten	72,5	1,0	79,5	16,51	77,5	3,5	56,5
% Ungesättigte	1,0	0,5	1,0	1,0	-	-	-
Jodzahl	-	-	-	-	-	-	3,2
Oktanzahl nach Motormethode	-	67,8	-	-	-	72,4	-
<u>Feindestillation des stab. Abstreifers</u>							
% - 109		81,7		74,2		88,2	
109/111		6,5		9,6		5,0	
111/120				2,4			
Ru		} 7,9		11,4		} 5,5	
Verlust		3,9		2,4		1,0	
Toluolfraktion: Spez. Gew./20° n _D /20°	0,8543 1,4907		0,8557 1,4915		-		
Extrakt: Gew. %	69		89		76,5		
% Vorlauf	1,4		6,41		3,0		
% Benzol	75,6		65,0		81,2		
% Zwischenfraktion	2,2		2,4		2,4		
% Toluol	10,8		10,8		9,0		
% Zwischenfraktion	2,8		1,8		-		
% Xylol	-		5,0		-		
% höhere Aromaten	5,4		7,2		4,0		
Verlust	1,8		1,4		0,4		

1) Durchsatz 0,5

Anlage 4

797

Untersuchungen der dehydrierten DHD-Benzinfraktionen (1)

35°		C: 85-95°					D: 95-105°					
B 3 ¹⁾		C 1		C 2			D 1		D 2		D 3	
522		494		510			494		510		527	
Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi
-	0,277	-	0,234	-	0,259	-	0,148	-	0,148	-	-	-
0,723	0,829	0,710	0,783	0,697	0,792	0,697	0,815	0,704	0,825	0,706	0,834	0,718
471	-23,9b	55,2	5,6	63,0	-2,9b	62,5	-15,5b	61,5	-22,5b	60,0	-31,7b	47,51
66-161	69-160	56-107	68-155	63-110	67-135	56-104	71-160	65-130	71-182	48-145	72-156	54-123
2,5	-	14,5	-	2,0	0,5	4,5	-	-	-	7,0	-	4
84	-	-	72	96,0	69,0	97,0	23,8	86,0	20	78,5	20,0	85,0
83	-	-	96	-	96,0	-	91,0	96,0	79	94,0	92,0	96,5
96	-	-	-	-	-	-	96,5	-	91,5	96,0	96,0	-
68,5	13,5	59	36,0	81,0	28,0	80,5	20,0	76,5	16,0	75,0	11,0	64,0
24,0	9,0	37,5	7,5	17,0	7,0	16,5	5,5	21,0	4,5	21,5	3,0	17,0
16,51	77,5	3,5	56,5	2,0	65,0	3,0	74,5	2,5	79,5	3,5	86,0	19,01
1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	3,2	-	3,3	-	2,8	2,8	2,4	2,4	2,6	-
-	-	72,4	-	59,8	-	61,1	-	56,0	-	58,7	-	-
88,2		62,7		60,3			37,9		33,5		27,8	
5,0		31,3		34,6			48,8		46,8		62,5	
} 5,5		} 5,1		} 4,7			2,4		1,2		1,3	
1,0		0,9		0,4			7,7		16,5		7,2	
							3,2		2,0		1,2	
57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,869	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4959	-
76,5		55,5		64,0			72,0		79,0		-	
3,0		-		-			-		-		-	
81,2		23,2		27,5			4,0		5,6		6,4	
		3,4		4,5			3,2		2,8		4,8	
		61,2		63,0			77,0		68,4		76,4	
		2,4		-			2,4		2,4		3,8	
		2,6		-			6,6		12,0		2,4	
		5,2		4,5			5,2		7,6		5,4	
		2,0		0,5			1,6		1,2		0,8	

Untersuchungen der dehydrierten D

Dehydrierte DHD-Fraktion		E: 105-115°					
Versuchsnummer	E 1		E 2		E 3		P 1
Temperatur °C	494		510		510 ¹⁾		510
stab. Abstreifer bzw. Restbi	Restbi		Restbi		Restbi		Restbi
Dampfdruck ata bei 38° n.R.	0,099	-	0,105	-	0,129	-	-
Spez. Gewicht/15°C	0,854	0,718	0,856	0,715	0,852	0,724	0,851
Anilinpunkt	-48,7b	58,8	-51,1b	59,4	-47,1b	62,3	-40,5b
Siedebereich	101-133	80-126	88-145	-	91-139	-	85-157
% - 100	-	26	3,5	-	2,5	-	2,0
- 120	94	94	93,0	-	89,0	-	19,0
- 140	-	-	97,0	-	-	-	94,0
Zusammensetzung: % Paraffine	3,5	83,0	3,0	85,5	4,5	86,0	6,0
% Naphthene	0,5	6,0	3,0	3,0	0,5	7,5	1,0
% Aromaten	96,1	11,0	97,0	11,5	95,0	6,5	93,0
% Ungesättigte	0	0	-	-	-	-	-
Jodzahl	0,6	-	1,0	-	1,5	-	1,3
Oktanzahl nach Motormethode	-	-	-	-	-	-	-
Feindestillation des stab. Abstreifers:							
% - 109°	13,6		10,1		15,0		12,4
109/111°	76,8		77,0		65,7		11,2
111/120°	2,5		2,4		2,6		4,4
120/135°	}		}		}		}
135/138°	}		}		}		}
138/143°	}		}		}		}
RU	6,6		9,3		15,9		71,0
Verlust	0,5		1,2		0,8		1,0
Toluolfraktion: Spez. Gew./20° n _D /20°	-		-		-		-
	1,4922		1,4940		-		1,483
Extrakt: Gew. %	92,0		93,5		91,5		90,5
% Benzol	1,4		5,2		2,0		5,2
% Zwischenfraktion	2,0		2,2		2,8		1,4
% Toluol	84,4		78,2		73,6		15,6
% Zwischenfraktion	3,6		3,8		4,4		1,8
% Xylol	2,2		3,6		11,8		69,2
% höh. Arom.	5,0		5,2		5,0		5,2
% Verlust	1,4		1,8		0,4		1,6

1) Durchsatz 0,5

Anlage 5

198

Untersuchungen der dehydrierten DHD-Benzinfraktionen (2)

15°		F: 115-135°						G: 135-145°					
		F 1		F 2		F 3		G 1		G 2		G 3	
		510		527		527 ¹⁾		510		527 ¹⁾		527	
Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi	Restbi
-	0,129	-	-	0,092	-	0,092	-	0,041	-	0,091	-	0,091	-
715	0,852	0,724	0,851	0,705	0,861	0,732	0,849	0,740	0,861	0,725	0,861	0,725	0,859
4	-47,1b	62,3	-40,5b	64,3	-49,7b	62,2	-38,1b	52,8	-49,3b	65,7	-52,1b	65,7	-49,3b
	91-139	-	85-157	-	85-168	-	84-151	-	120-148	60-149	104-152	60-149	93-148
	2,5	-	2,0	-	2,0	-	2,5	-	-	10,8	-	10,8	1,0
	89,0	-	19,0	-	22,0	-	17,0	-	-	21,5	2,0	31,5	9,0
	-	-	94,0	-	93,0	-	95,0	-	93,0	61,0	91,0	61,0	94,0
5,5	4,5	86,0	6,0	87,5	3,0	78,0	8,0	69,5	4,0	91	3,5	91,0	3,5
0	0,5	7,5	1,0	11,0	1,0	20,0	2,0	17,0	4,0	6	3,5	6,0	1,0
51	95,0	6,5	93,0	1,5	ca. 96	2,0	90,0	13,51	96,0	3	ca 96,5	3,0	95,0
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,5	-	1,3	-	0,8	-	2,1	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15,0		12,4		13,3		-		4,7		5,3		8,1
	65,7		11,2		17,1		-		2,0		1,1		11,2
			4,4		2,4		-		10,7		9,7		1,8
							-		61,3		67,8		
							-		15,6		9,8		78,6
	15,9		71,0		66,2		-		4,8		6,7		
	0,8		1,0		1,0		-		0,9		0,7		0,4
	-		-		-		-		-		-		-
	-		1,4830		1,4925		-		-		-		1,4918
	91,5		90,5		94,0		90,0		96		96,0		93
	2,0		5,2		5,6		1,4		1,6		2,2		4,2
	2,8		1,4		2,6		2,0		2,0		1,2		1,8
	73,6		15,6		13,6		11,0		1,4		1,8		4,8
	4,4		1,8		4,6		4,8		2,8		3,4		5,0
	11,8		69,2		67,0		74,6		84,0		83,6		76,8
	5,0		5,2		5,4		5,2		6,6		6,4		5,4
	0,4		1,6		1,2		1,0		1,4		1,4		2,0

Anlage 6

709

Bilanzschema

1100 kg stab. Abstreifer

1000 kg red. + stab. HHD-Abstr. Steinkohle
(Ofen 601 vom 8.2. + 17./18.2.)

Fraktion -70°

Fraktion 70-140°

Fraktion >140° (nicht untersucht)

49 kg

789 kg

162 kg

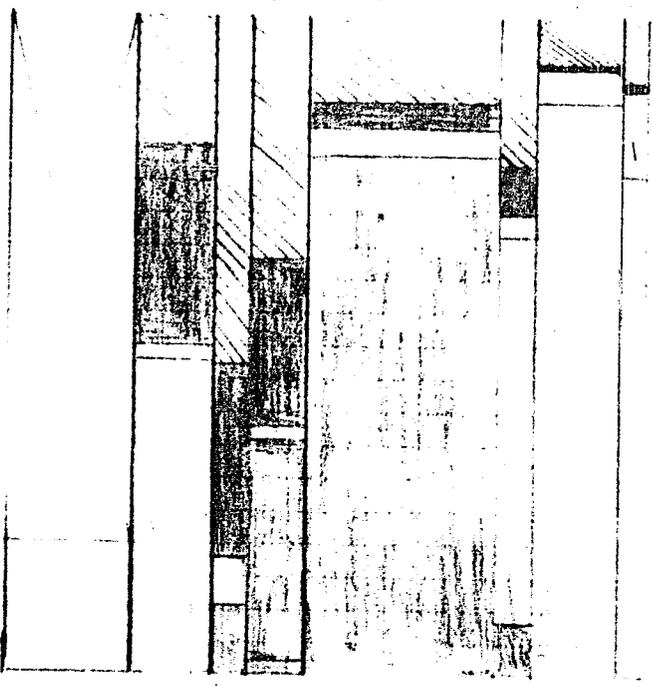
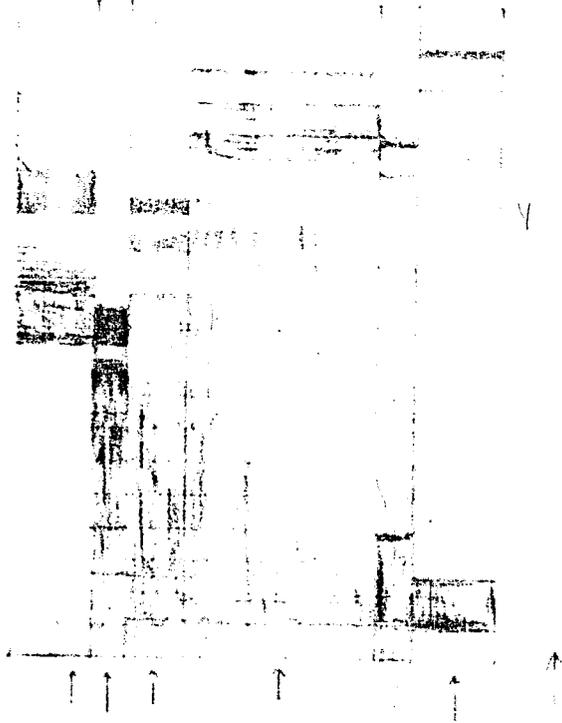
kg Aromaten: 463
Benzol : 84
Toluol : 216
Kylol : 141
höh.Arom.: 24

Fraktion	-75°	75-85°	85-95°	95-105°	105-115°	115-135°	135-145°	>145°
kg	161	96	45	73	233	42	112	27
kg Aromaten	(32)	48	8	28	ca. 193	29	103	ca. 24
Benzol	(32)	46	4,8	1,2	-	-	-	-
Toluol	-	-	2,2	25,4	184,6	3,6	-	-
Kylol	-	-	-	-	-	23,0	97,5	ca. 20,9
höh.Aromaten	-	2	1,0	1,4	8,6	2,4	5,5	ca. 3

HHD: 10 atm H ₂ -Druck 0,2 kg/l x Std. Temperatur	510	510	ca. 530 ¹⁾	ca. 520 ¹⁾	527	20 atm H ₂ -Dr. 527
kg	82,4	(33,7)	58,0	215	34,6	109
• Aromaten	64,2	(21,6)	49,6	209	33,1	103,6
• Benzol	46,0	6,5	4,4	13,3	2,3	5,4
• Toluol	9,0	14,1	40,4	173,0	9,8	8,6
• Kylol	4,2	-	2,1	11,6	23,2	83,9
• höh.Aromaten	5,0	1,0	2,7	11,1	1,8	5,7
• durch Toluol/Peindest.	6,2	7,5	31	162	5,7	11,6(?)
Toluolfraktion: spez. Geg./80	0,8557	-	0,870	-	-	-
n _D	1,4915	-	1,4960	1,4960	1,4925	1,4918

1) aus den Versuchsunterlagen umgeschätzt auf ca. 99%iges Toluol (n_D=1,4960)

800



22

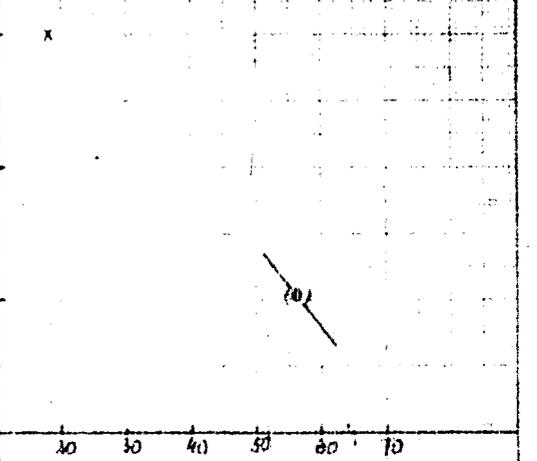
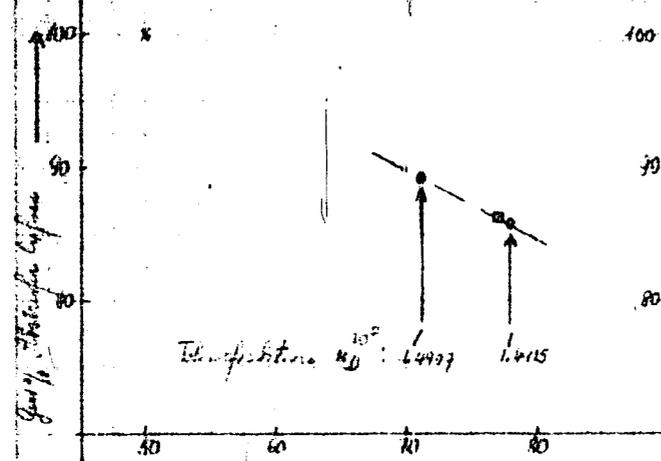
23

Bestimmte Anomale Relationen im DHD-Diagramm

101

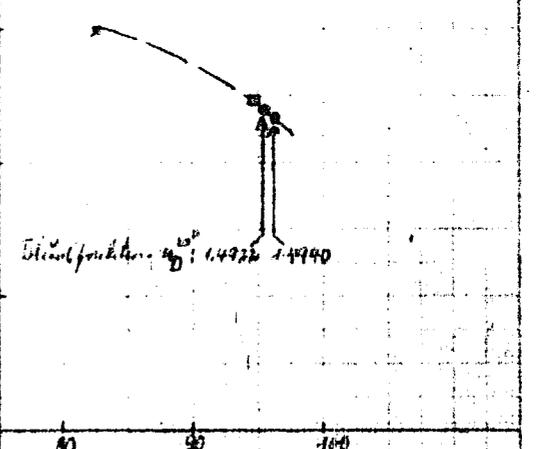
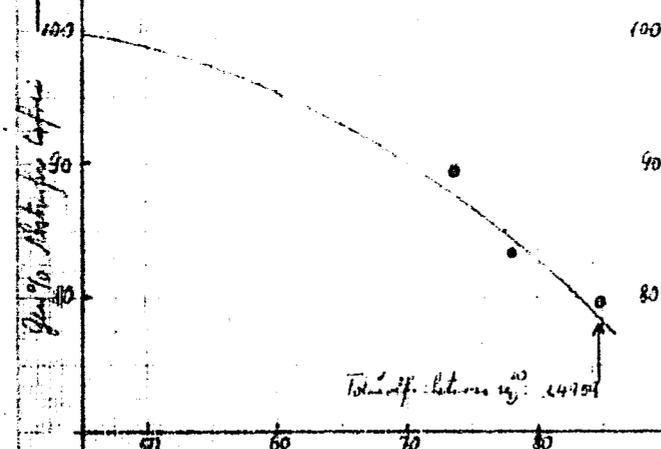
Quantität	10	25
0.2	●	○
0.5	■	

DHD-Fraktion: 75-85°C (9.6% v. verd. u. abg. DHD) DHD-Fraktion: 85-95°C (6.5% v. verd. u. abg. DHD)



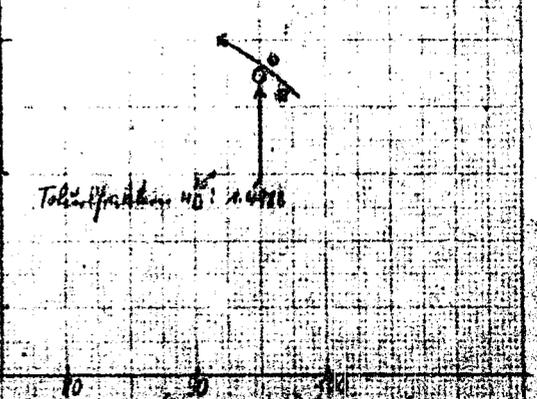
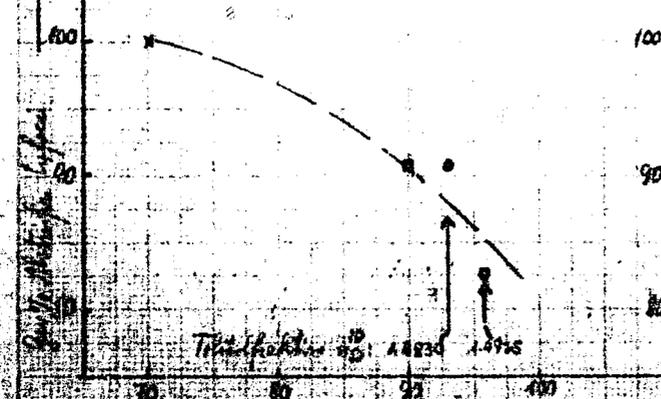
DHD-Fraktion: 95-105°C (7.3% v. verd. u. abg. DHD)

DHD-Fraktion: 105-115°C (2.3% v. verd. u. abg. DHD)



DHD-Fraktion: 115-135°C (4.2% v. verd. u. abg. DHD)

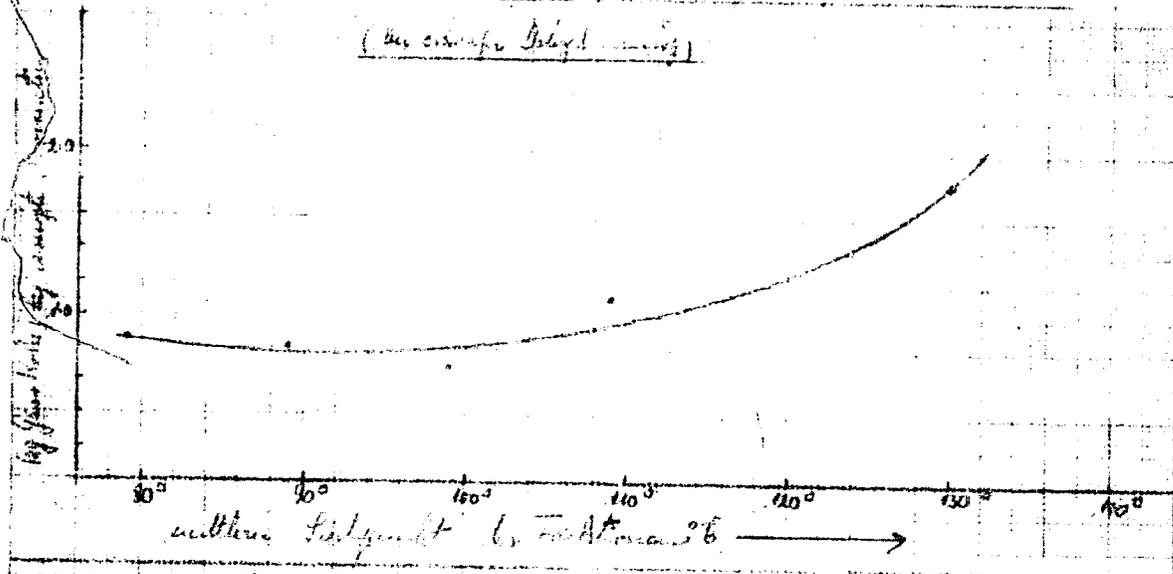
DHD-Fraktion: 135-145°C (1.1% v. verd. u. abg. DHD)



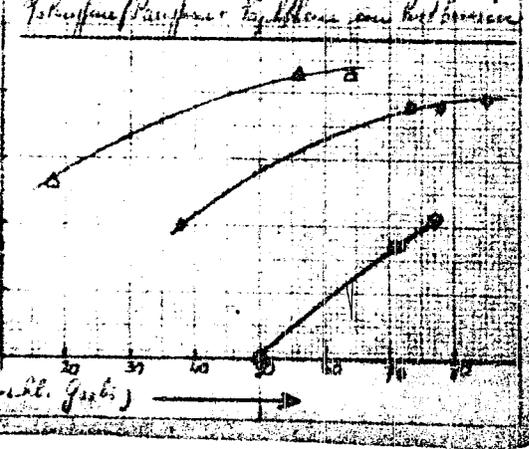
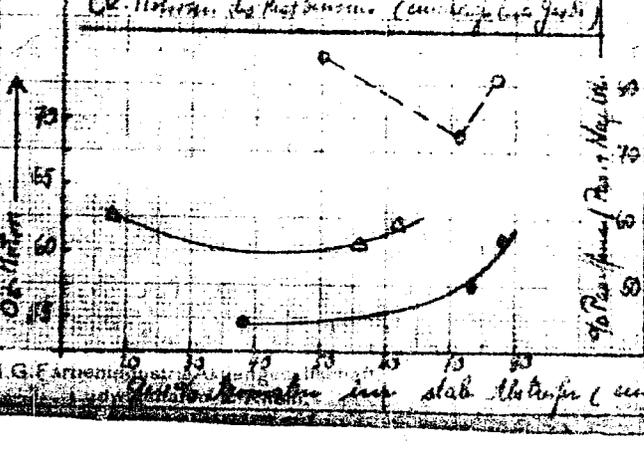
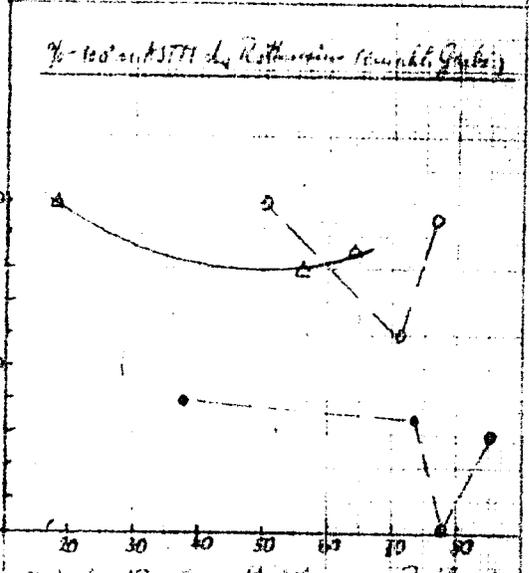
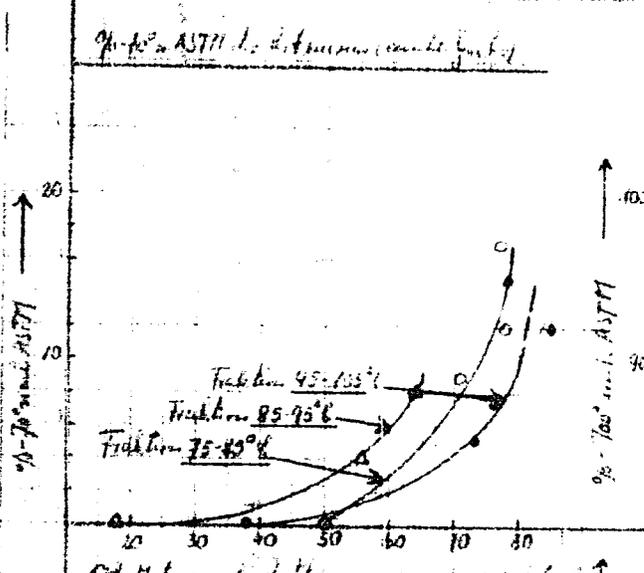
Gew.-% Anomale Relationen im DHD-Diagramm

Gew.-% Anomale Relationen im DHD-Diagramm

by gas rate partly complete formation in the 1st stage
 in 1st stage, but in the 2nd stage the first process
 (the 2nd stage delay)



logarithm of the pressure in the first stage 75-85°, 85-95°, 95-105° and in the 2nd stage
 Zeichen: ○ Fraction 75-85°
 △ " 85-95°
 ● " 95-105°



G. F. Arrhenius
 Nitrogen formation in the 1st stage (see page 10)

1 - [unclear] [unclear] [unclear] [unclear]
2 - [unclear] - [unclear] [unclear] [unclear]
3 - [unclear] [unclear] [unclear] [unclear]
4 - [unclear] [unclear] [unclear] [unclear]

Hochdruckversuche
im 950.

14. April 1949. Rtz/lo.

HT-Verarbeitung von Kargischwulsteer aus
Quertellens-Bischiefer

(nach Versuchen im 1 Ltr.-Ofen).

Zusammenfassung.

Kargischwulsteer aus Quertellens-Bischiefer (B.G.R.-Fest + Mittelöl im Anfallverhältnis, teilweise mit zugehörigen Verfüllmaterial) wurde nach dem HT-Verfahren bei 890-890 atm und Luftdruck 0,49 kg/Ltr. 800. verarbeitet. Als Kontakt wurde H 9094 mit nachgeschalteter H 8776 (Vol.-Verhältnis 8:1) verwendet. Eine Überlebenszeit bei Temperaturen von 17,9 - 19 nV (unzulänglich) des H 9094 und 21,9 nV des H 8776 glatt verarbeitet, wobei neben guten Ausbrennen an Paraffin, Spindelöl und Schmieröl von V.J. 80 ein Mittelöl mit guter Getrieböl erhalten werden. Die wichtigsten Hipten sind in der folgenden Tabelle denjenigen der Verarbeitung bei 1 nV höherer Temperatur, bei Steinkohlenschwulsteermittelölzusatz und der HT-Verarbeitung mit H 5078 allein gegenübergestellt.

24/5/49

Parameter	FRI.			FRI	FRI-Abtreiber s. 10 (P 197) v. 10. 12.42) u. 7.1. E 9078
	E 9078-E 0976 (2 : 1)				
Temperatur von Ofen 1 Ofen 2	17,5-19 21,9	18,5-20 22,9	18,5-20 22,9	20-21 -	
Amid-N ² Gew.-%	2,2	2,6	10,2	19,4	12,7
Elementar-N ² Gew.-%	11,4	13,4	51,2	97,4	62,9
Stickstoff °C	-11	-16	-19	-21	-20
Wasserdampf mg/ltr.	484	78	723	18	-
Amid-N (mit Nitros- stickstoff)					
Gew.-%	8,7	11,6	40,8	77,4	50,7
Stickstoff °C	+ 29	+ 27	+ 29	+ 29	+ 29
Stickstoff °C	+ 19	+ 16	+ 19	-	-
Amid-N (s. 10 bei 50°)					
Gew.-%	12,7	15,8	13,8	11,2	11
Stickstoff °C	-17	-19	-18	-	-
Amid-N (s. 10, s. 10 auf- fraktioniert)					
Stickstoff °C	12,8	11,8	10,3	10,7	12,7
Stickstoff °C	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8
Stickstoff °C	21	20	19	19	19
Stickstoff °C	-19	-14	-16	-	-

Das Mittel 1 eignet sich auch gut als Ausgangsstoff für die katalytische Reaktion, ist aber auf Grund seiner hohen Amidzahl nur direkten Verwendung über E 674 ohne vorhergehende Schmelzfraktionierung zuzusetzen. Einsatz von 6 g Mittel 1 aus Steinkohlenschmelz-
tem führt die Produktqualitäten nur unbedeutend.

- 1) 6 g Steinkohlenschmelzmittel 1 in Ausgangsprodukt.
- 2) Über das Ergebnis einer Schmelzfraktionierung in Fraktionen ver-
schiedener Viskosität vgl. Bericht 713481 von Dr. Bensch v. 9.4.4
u. Schiffmann

Bei einer Gesamtversuchsdauer von etwa 1100 Stdn. wurde kein Kontaktabblagen beobachtet.

ANMERSUNGEN.

Da den Versuchen wurde ein bei uns am 16.11.42 eingelangtes spanisches Schieferöl (P 1547) verwendet, das von der Bergi, Frankfurt a.M. durch Spalgschwelung von Fußballmüllschiefer erhalten und in folgenden getrennten Fraktionen abgeliefert worden war (vgl. auch Tabelle 1 sowie Bericht 110071 vom 16. Januar 1949 von Dr. Schiffmann):

- 1) Mittelöl
- 2) R.G.R.-flüssig
- 3) Verschlussteer.

Nach Angabe von Bergi betrug das Anfallverhältnis der 3 Fraktionen 91 : 66 : 3, doch ist in Normalfälle nach Angabe von Dr. Jilch wohl mit einer größeren Menge an Verschlussteer zu rechnen (9 - 10 %). In bei dem relativ hohen Chlorgehalt des Mittelöls und R.G.R.-flüssig von 0,024 bzw. 0,033 % mit der Möglichkeit von Korrekturen bei der Hydrierung gerechnet werden muss, wurden einige Versuche zur Ermittlung der Herkunft des Chlors nach der Art seiner Bindung in Feuer gemacht:

1) Analyse einer Bleichschwefelung von der Bergi vom 15.2.45:

Gesamt-Cl 0,032 %
Wasserlösliches Cl 0,027 %

Asche-Analyse

SiO ₂	34,83 %	K ₂ O + Na ₂ O	2,62 %
Fe ₂ O ₃	13,27 "	CaO	2,49 "
Al ₂ O ₃	30,79 "	P ₂ O ₅	0,64 "
CaO	2,26 "	Cl	Spur
H ₂ O	2,83 "	TiO ₂	0,73 "

Das Cl scheint also teils organisch, teils anorganisch gebunden zu sein.

2) Eine von Dr. Kasse mit 20g-Porten des Bleichschwefels in der Flugschmelze durchgeführte Behandlung hatte folgendes Ergebnis:



Schmelztemperatur °C	300	400	550	600
§ Schmelzrückstand			69,15	79,14
§ Cl	Hoch rein Abschwe- len		11,07	14,72
§ Wasser: Feuchtigkeit in Schiefer			1,00	1,00
Bildungswasser			2,60	3,30
§ Gas + Verlust			2,55	2,63
Cl-Gehalt des Schmelzöls	-	-	0,021	0,017

Bemerkung scheint das Chlor bis zu gewissen Grade unabhängig von den Schmelzbedingungen in den Feur zu gelangen.

3) Versuch zum Auswaschen des Chlors aus den Feur (Vorstempertur etwa 60°):

	Cl-Gehalt vorher	nachher
Mittelöl	0,024 %	0,015 %
H.G.R.-Feur	0,075 "	0,019 "
Vorkühlerfeur	0,002 "	0,009 "

Das Cl lässt sich demnach höchstens beim H.G.R.-Feur teilweise auswaschen. Der höhere Cl-Gehalt des H.G.R.-Feurs gegenüber dem Mittelöl sowie gegenüber dem Schmelzprodukt aus der Fischerretorte beruht demnach anscheinend auf organisch gebundenem, auswaschbarem Chlor.

In dem Schieferöl noch Spuren von Asche enthält, wurde es vor der Verarbeitung filtriert, wobei in Kleinversuch 2/3 der Filterleistung wie bei Braunkohlenschwelter Seite erreicht wurde (vgl. Bericht 212071 vom 6. März 49 von Dr. Rank).

Versuchsbedingungen:

Der FM-Versuch wurde bei anfänglich 370, später 390 atm Gesamtdruck entsprechend einem H₂-Partialdruck von 220 (109) atm an Öffnung 1 bzw. etwa 270 (240) atm an Öffnung 2 in 2 hintereinanderschalteten Öfen durchgeführt, von denen der 1. 300 cm H₂O (1189 g), der 2. 550 cm H₂O (2076 g) (200 g) Wasser in Form von 2-Pillen, enthält. Das Schmelzöl (des Versuches) wurde noch eine kürzere Zeitperiode mit Öfen 1 allein durchgeführt. Die Kontakte waren mit Braunkohlverflüchtigungslösung (P 1831) bei 18 nV (Ofen 1) und 20,5 nV (Ofen 2) angelehrt worden.

1) Die Umstellung wurde wegen häufiger Hochstörungen des von Öffen unter 250 atm ankommenen H₂lignases vorgenommen.

mit Aufzeichnung.

den (36 Stdn), dann 344 Stdn. mit Zeitsar Feor (P 1517) bei Temperaturen von anfänglich 16,9 - 18 mV gestaffelt, später 17 - 18,9 und zuletzt 17,9 - 19 mV in Ofen 1 und von 20,9 bzw. 21 und 21,9 mV in Ofen 2 in Betrieb gewesen und vor Umstellung auf das Schieferöl nochmals 36 Stdn. mit P 1231 bei 18 bzw. 20,9 mV sauber gefahren worden. Die Laufzeit des Versuches mit Schieferöl betrug 709 Stdn., darauf wurden noch weitere 784 Stdn. mit Ofen 1 (K 2058) allein weitergefahren. Der Kontaktschlupf war sehr gut, er ergab beim K 2058 9 ½ halbe Füllen, 1,7 ½ Umd., beim K 2776 5,9 ½ halbe Füllen, 1,1 ½ Stund.

Der Durchsatz betrug 0,45 kg/Ltr. Gesamtkontakt u. Stdn., mit Annahme einer kürzeren Fahrperiode mit Mittelöl-Erführung (2 : 1), in welcher der Gesamt-Durchsatz auf 0,6 erhöht wurde, entsprechend einem Frischöldurchsatz von 0,4. Die Gesamtmenge betrug 3 ½ kg Öl bzw. in der Fahrperiode mit Mittelöl-Erführung 2,8 ½ kg Gesamtöl = 3,3 ½ kg Frischöl. Der Einspritzung wurde 0,9 ½ g Öl zugesetzt. Der hohe V-Schalt des Frischöles (~1 g) machte eine Wassereinspritzung in die Ausgangsleitung zur Beseitigung der Ammoniakabscheidungen erforderlich. In der Fahrperiode mit Ofen 1 (K 2058) gingen sieben Füllen mit dem Spülapparat, bezogen auf Einspritzung 0,14 ½ H.M., 0,20 ½ H.M., 0,612 ½ Öl und etwas CO₂ an. Ob mit diesen Zahlen die Gasausscheidungen quantitativ erfasst wurden, ist allerdings nicht sicher.

In der Fahrperiode mit den beiden hintereinandergeschalteten Ofen traten öfter Verstopfungen in der Übergangsleitung zwischen Ofen 1 und 2 auf, die offenbar auf Abscheidungen an kühleren Stellen der ungenügend isolierten Leitung zurückzuführen waren und daher in Grossen nicht so befürchtet sein werden.

Temperatur und Zusammensetzung der Einspritzung wurden verschiedentlich variiert, vgl. folgenden Abschnitt.

Überblick über die einzelnen Fahrperioden.

- 1) H.S.R.-Feor + Mittelöl (66 : 32) ohne Ventilschlertung
 - a) Ofen 1 17-18,9 mV ansteigend, Ofen 2 21 mV, 43 Stdn., Spez.Gew. des Abstreifers anfangs 0,877/30°, zuletzt 0,840/30°.
 - b) Ofen 1 17,5-19 mV, Ofen 2 21,9 mV, 48 Stdn., Spez.Gew. 0,834 - 0,876/30°.
 - c) Ofen 1 18,9-19 mV, Ofen 2 20,9 mV, 16 Stdn., Spez.Gew. 0,870/30°.
 - d) Ofen 1 18,9-20 mV, Ofen 2 22,5 mV, 30 Stdn., Spez.Gew. schwankend zwischen 0,818 und 0,871/30°, im Mittel 0,823; kein sichtbares Abblättern. Gegen Ende dieser Fahrperiode Druck von 270 auf 290 atm erhöht (s.o.)

- 2) Verkühlerteer + E.G.R.-Teer + Mittelöl (3 : 66 : 31)
Temp. wie 1d, 93 Stdn., Spez.Gew. schwankend zwischen 0,825 und 0,833/50°, im Mittel 0,829/50°.
- 3) Mischung wie unter 2) + P 1540 (Lurgi Schmelzteer aus Oberschles. Kohle) - A-Mittelöl (94 : 6).
Der Zusatz von Steinkohleschmelzmittelöl erfolgte mit Rücksicht auf die im Projekt Puertollano vorgesehene Mitverarbeitung von Schmelzmittelöl. Die Puertollankohle ähnelt als junge Steinkohle den Oberschlesischen Kohlen. Temp. wie 1d und 2, 67 Stdn., Spez.Gew. schwankend zwischen 0,829 und 0,833/50°, im Mittel 0,832/50°.
- 4) Mischung wie unter 2 + Rückführungsmittelöl aus der Fahrperiode (2:1).
Temp. unverändert, Durchsatz erhöht auf 0,6 kg/Ltr. u. Std. entsprechend einer Verringerung des Frischöldurchsatzes von 0,43 auf 0,4; 52 Stdn., Spez.Gew. 0,822/50°. In dieser Fahrperiode sollte festgestellt werden, ob durch Rückführung des Mittelöls seine ausserordentlich hohe Basenzahl, die eine direkte Benzinsinierung ohne Schwefelsäurewäsche unmöglich macht, eventuell wesentlich gesenkt werden könnte. Die Basenzahl ging hierbei von 300 auf 93 mg/Ltr. zurück, war damit aber für eine direkte Benzinsinierung immer noch zu hoch.
- 5) a. Mischung wie unter 2, Ofen 1 (K 9058) allein, 332 Stdn..
Der Ofen 2 wurde abgehängt, um in dieser abschließenden Fahrperiode die Vermutung zu bestätigen, dass die häufigen Verstopfungen zwischen den Ofen (s.o.) nur auf eine zu kalte Übergangsleitung zwischen denselben zurückzuführen wären und keinen prinzipiellen Charakter hätten. Erwartungsgemäss blieben die Störungen in dieser Fahrperiode tatsächlich aus. Durchsatz 0,45 kg/Ltr. u. Std. wie in Fahrperiode 2. Zur Erzielung des gleichen spez.Gewichtes des Abstreifers war die relativ hohe Temperatur von 20 bis 21 mV ansteigend erforderlich (mitleres spez.Gew. 0,830/50°), d.h. im Mittel über den ganzen Ofen praktisch die gleiche Temperatur wie vorher im Mittel über beide Ofen (K 5058 + K 8576). Zu der sich bei dieser Feststellung aufdringenden Frage, ob der K 5058 inzwischen etwas abgeklingen sei, lässt sich folgendes sagen: In der Fahrperiode 1d wurde nach 175 Betriebsstdn. mit Schiefererteer hinter Ofen 1 bei einer mittleren Temperatur desselben von 19,5 mV ein spez.Gewicht von 0,851/50° ermittelt, in der Fahrperiode 5a) bei einer mittleren Temperatur von 19 mV 0,849/50° (720 Betr.Stdn. mit Schiefererteer) bzw. bei einer mittleren Temperatur von 20 mV 0,843/50° (800 Betr.Stdn.). Berücksichtigt man noch, dass in der Fahrperiode 1d kein Verkühlerteer zugesetzt war, dessen Zusatz eine Erhöhung des spez.Gewichtes um 0,004 mit sich brachte, so besteht nach diesem Vergleich kein Grund zur Annahme, dass der K 9058 inzwischen abgeklingen wäre.

5) b. wie 5a, aber 1 mV höhere Temp., 21 bis 22 mV ansteigend =
WZ-Fahrweise, 52 Std., spez. Gewicht 0,806/50°.

Proben des Mittelöls aus der Fahrperiode 1 & wurden an
Dr. Peters für Benzinierungsversuche (vgl. Bericht 210004 vom
19.1.43) und an Dr. Free für Krackversuche (vgl. Bericht 212244 vom
9.3.43) abgegeben, eine Probe des Schweröls an Dr. Eisenhut für
Entparaffinierungsversuche.

Versuchsresultate (vgl. Tabellen 2 und 3.)

Bei der FTH-Verarbeitung des Ölschieferschweltes mit
R 9058 + R 8376 (2:1) fallen nur 3-4 % Benzol mit ca. 14 %
Aromaten, daneben je nach der Temperatur 47 - 50 % Paraffinöl mit
mit Cetanzahlen über 50 und Stockpunkten unter -10°, während sich
der Rückstand > 550° zu etwa gleichen Teilen auf Paraffin, Spindel-
öl und Schmieröl aufteilt. Das Mittelöl ist auf Grund seiner sehr
hohen Basenzahl (eine Folge des sehr hohen S-Gehaltes des Schiefer-
teses von ca. 1 %) für eine direkte Benzinierung ohne vorherige
H₂O-Wäsche nicht geeignet. Das Paraffin dürfte nach Siedelkurve,
spez. Gew., Abilanzpunkt und Schmelzpunkt für Schmierölsynthese über
Kracken und Polymerisieren sowie für die Heißdampfzylinderölsyn-
these über Chlorieren brauchbar sein, nicht aber für die Fettsäure-
herstellung durch Oxidation. Das Spindelöl mit ca. 2,1 % bei 50°
hat einen Stockpunkt von etwa -15°. Das Schmieröl hat bei Stock-
punkten zwischen -14 und -19 einen sehr guten V.J., und auch je
nach der Verarbeitungstemperatur bei 20 % Schmierölansätze (bese-
gen auf verarbeiteten Feer) V.J. 80 bzw. bei 10 % Schmierölansätzen
V.J. 100. Nach diesen Zahlen ist, wie sich auch insbesondere aus
der Gegenüberstellung mit den aus Zeitsur Feer erhaltenen Produk-
ten ergibt (vgl. Tabelle der Zusammenfassung), der Ölschiefersteer
ein sehr gutes Ausgangsprodukt für die FTH-Verarbeitung, das den
Brenzkohlenteer (mit alleiniger Ausnahme vielleicht der Paraffin-
qualität) beträchtlich überlegen ist. Die Vergasung wurde bei der
FTH-Verarbeitung zu fast 2 % ermittelt, bei sehr niedrigen C₁- und
iso-C₄-Gehalt.

Die sieben angeführten Zahlen wurden bei der Verarbeitung
der Mischung aus Mittelöl + H.C.R.-Feer ohne Vorfrühersteer erhal-
ten, werden aber bei Nitroverarbeitung von 3 % Vorfrühersteer, wie
die 3. Spalte von Tabelle 2 zeigt, nur unwesentlich geändert. Die
starke Erhöhung der Basenzahl des Mittelöls ist vielleicht auf den
Vorfrühersteersatz zurückzuführen. Das Schweröl, das bei Vorfrü-
hersteersatz nicht serlegt wurde, ist in spezifischem Gewicht um
14 Punkte schwerer als ohne Vorfrühersteer; der Vergleich mit dem
Schweröl von ähnlichem spez. Gewicht aus der späteren Fahrperiode
mit Zusatz von Steinkohlenschwelmittelöl läßt es möglich er-
scheinen, dass der V.J. durch den Vorfrühersteersatz um ca. 1 Punkt
erniedrigt wird. Der Unterschied könnte aber noch innerhalb
der Versuchstreuung liegen.

Bei Zusatz von 6 % Steinkohlenschweltesmittelöl zu der Ölschieferteremischung (Mittelöl + E.G.R.-Teer + Vorkühlerterer) erhöht sich bei gleichem Gesamtdurchsatz und gleicher Temperatur die Benzinsmenge im FIM-Abstreifer deutlich (von ca. 5 auf 10 %) nach der Kolonnenverlegung, während nach der Engleranalyse des Abstreifers der Unterschied nicht ganz so gross zu sein scheint.¹⁾ Abgesehen von einer geringen Erniedrigung des Benzin-Anilinpunktes sowie der Dieselölcetanzahl ergeben sich keine deutlichen Änderungen der Produkteigenschaften durch das Steinkohlenschweltesmittelöl. Entsprechend der Erhöhung der Mittelölmenge in der Einspritzung geht die Schwerölmenge von 38 auf 35 % zurück, wobei sich der Rückgang auf Paraffin, Spindelöl und Schmieröl gleichmässig verteilt. Auf die geringe Senkung des V.J. gegenüber der Verarbeitung ohne Steinkohlenschweltesmittelöl und ohne Vorkühlerterer wurde bereits oben hingewiesen. Die Änderung der Paraffineigenschaften sind nur gering und liegen nicht in eindeutiger Richtung.

Bei Rückführung des FIM-Mittelöls im Verhältnis 2 : 1, d.h. Rückführung etwa der Hälfte des Mittelöls, die zur Verbesserung der Cetanzahl des Mittelöls versucht wurde, sind die Veränderungen nur gering. Bei diesem Versuch wurde als Frischöl (reine Ölschieferterer (Mittelöl + E.G.R.-Teer + Vorkühlerterer) verwendet und der Durchsatz nur in dem Masse erhöht, dass der Frischöldurchsatz noch etwas niedriger war als bei der Fahrweise ohne Rückführung (0,40 gegenüber 0,45). Es zeigte sich eine Erhöhung der Dieselölmenge um 8 % auf Kosten des Schweröls; das Dieselöl war nach dem A.P. etwas stärker anhydriert, ohne dass sich aber ein Anstieg der Cetanzahl bemerkbar machte. Die Cetanzahl war zwar beträchtlich gesunken (von 300 auf ca. 100), lag aber für eine direkte Benziniierung des Mittelöls über K 6434 immer noch viel zu hoch.

FIM-Verarbeitung mit K 9058 allein. Aus dieser Fahrperiode liegt eine eingehendere Produktuntersuchung vor, bei welcher der Abstreifer bei 20 - 21 mV Ofentemperatur praktisch das gleiche spezif. Gewicht hatte wie der K 9058/8376-Abstreifer vom 29.1. (Fahrperiode 2). Der Benzingehalt war in K 9058-Abstreifer mit 7,7 gegen 5,2 % etwas niedriger, wobei das Benzin höheres spez. Gewicht und niedrigeren Anilinpunkt hatte. Auch die Mittelölmenge war mit 93,7 gegen 98,7 % bei K 9058 etwas niedriger. Es fällt auf, dass bei gleichen spezifischen Gewichten und gleichem Anilinpunkt der Mittelöle das 9058-Mittelöl einen 4° niedrigeren Stockpunkt und 5,5 Punkte schlechtere Cetanzahl hatte. In der Siedekurve lag das 9058-Mittelöl etwas niedriger, worauf der Stockpunktunterschied zurückzuführen sein könnte. Das Schweröl > 350° ist bei K 9058 spezifisch leichter und hat etwas höhere Viskosität als bei der Kontaktkombination. Im Ganzen zeigt sich also bei K 9058 allein gegenüber K 9058/8376 eine schwächere Hydrisierung der unteren Fraktionen und eine stärkere Hydrisierung der oberen Fraktionen, wie sie auch bei der Vorhydrisierung bekannt ist. Ob der Vergasungsunterschied (1 % höhere Vergasung bei K 9058) reell ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen.

1) Im 2. Falle lagen der Siedebeginn des Mittelöls höher und die δ -225° niedriger als im 1. Fall, woraus sich der Unterschied der Benzinsmengen s. Teil erklären könnte.

MTH-Verarbeitung mit K 5028 allein. Bei Erhöhung der Temperatur um 1 mV auf 21 bis 22 mV ansteigend nahm die Spaltung und Aufhydrierung stark zu. Der Abstreifer enthielt nunmehr 20 % Benzin -18° mit nur mehr 8 % Aromaten und 0,8. Mot. Öl sowie 51 % Mittelöl -35° mit Anilinpunkt +79°, Cetanzahl 69, Sackpunkt -21°, Basenzahl 12 mg, also ein ausgezeichnetes Dieselöl, dessen Basenzahl schon an die für Bensinierung genügende Grenze herankommt. Der Schwerölgehalt betrug nur noch 17 % und wurde nicht weiter serlegt. Verglichen mit MTH.-Abstreifer Zeits liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei TH: Weniger Benzin und besseres Dieselöl als bei Zeits; das MTH.-Benzin Zeits ist mit 0,8. Res. 97 etwas besser als das MTH-Benzin aus dem Schieferöl mit 0,2. Mot. 91.

gez. Reitz.

Gemeinsam mit
Dr. Donath, Dr. Schiffmann,
Dr. Nonnenmacher, Dr. Rotter,
Dr. Meier, Dr. Wittmann, Dr. Dehn.

Anfall- bzw. Mischungsverhältnis	Komponenten			Zusatz aus Paraffin und Schmelz stein
	P 1947 = Feuertellene Schieferöl aus large Spülgaschmelzung			
	Mittelöl 91	ESZ-Teer 64	Verkohler- teer 3	
Wassergehalt %	0,1	Spar	0,1	
Benzolunlösliches %	0,02	0,04	0,29	
Asche i. G. %	Spar	Spar	0,02	
s-Asphalt %	0,1	1,1	4,9	
Paraffin nach Kofke % (Schmelz- punkt)	1,9	9,6	9,0	
Elementaranalyse				
C %	85,62	86,46	86,19	
H %	12,72	11,17	10,87	
N %	1,39	1,04	2,55	
O %	0,18	1,08	1,09	
S %	0,37	0,72	0,29	
Cliergehalt	0,024	0,013	0,002	
N/100 g C	14,57	12,82	11,92	
H/100 g C	14,6	12,4	11,9	
Spez. Gewicht	0,889/20°	0,927/20°	0,921/20°	0,892/20°
Viskosität bei 25°	-	9,5 ^{0,2}	-	-
Stockpunkt °C	-	+37	+42	-
Einfluss: Beginn	189	202	239	222-210
1 - 200	2,2	-	-	16
1 - 250	17,4	-	-	84
1 - 300	39,4	-	-	37,5
1 - 350	48,0	-	-	27
1 - 400	62,5	-	-	10
1 - 450	79,2	0,2	2,0	62,5
1 - 500	89,3	7,8	6,3	94,1
Endpunkt °C				
% Phenole	2,6			
% Ungesättigte	21,9			
Anfließpunkt	49,9			+ 63

Zahlen in Klammern geschätzt.

Sammlung Ausgangsöl.

Komponenten		Mischungen					
aus Schieferöl Schwefelung		P 1940-A-Mit- aus Feuertol- last Schie- feröl	P 1940-A-Mit- teeröl aus O.I. Stahl	P 1947 HEB-teer- filtr. + H'81	Gift + Ver- rühler-teer	wie 8 + P 1940-A- Mittelöl	wie 8 + HE- B-Mittelöl
Verdüner- teer	1						
	9,0			89,92	66,91,3	94,6	81,1
	85,19			0,1			
	19,87			0,04			
	2,28			0,013			
	1,09			0,0	(0,9)	(0,83)	(0,8)
	0,83			6,2(+49°)	(6,5)	(6,1)	(4,8)
	0,002						
	11,92			85,19	85,19	(86,0)	
	11,5			11,90	11,48	(11,4)	
	0,961/99°	0,872/83°	0,872/83°	12,9	12,9	(12,7)	
				0,895/83°	(0,897/80°)	(0,920/80°)	(0,810/81°)
	+42						
	893	ASZB 110	ASZB 110	892			
	-	16	5	4			
	-	23	23	2,4			
	-	37,5	37,5	7,1			
	-	37	37	18,7			
	-	70	99	19,8			
	-	82,9	99	24,9	(24,8)	(30)	(42)
	-	94,9	-	24,9	(39,8)	(40)	(54)
			100				
			~ 99				
			~ 99				
		+ 83	+ 8				

Table 2 - All Products

	1.-2.1.	3.-13.1.	19.1.	1.2.	4.2.	8.-20.2.	22.2.
Items 1945	17,9-19 21.5 0.45	19.5-20 22.9	11/20	1.2.4 ~20/-22	0.60	20-22 0.45 2.9	21-22 0.45 4.9
Items 1946	0.577 1.65 0.9 3.1 30.2 90.9	0.524 1.56 3.1 6.2 49.2 61.7	0.577 1.10 5.0 9.0 51.2 62.5	0.607 60 6.9 10.4 52.1 63.5	0.607 1.50 4.3 8.5 23.5 69.0	0.672 1.55 2.9 6.3 40.0 90.2	0.606 1.10 17.2 22.9 72.3 81.5
Items 1947	3.2	3.6	3.2	10.0	4.1	3.7	19.4
Items 1948	46.0	41.4	36.7	34.9	69.4	53.5	65.4

Spez. Gew. 0,750
 Schmelztemp. + 60
 Anzahl 119
 Oz. Gew. in 24,2
 Spez. Gew./20° 0,898
 Viskosität 4,11

Spez. Gew. 0,757
 Schmelztemp. + 53,9
 Anzahl 119
 Oz. Gew. in 24,2
 Spez. Gew./20° 0,898
 Viskosität 4,11

Spez. Gew. 0,757
 Schmelztemp. + 53,9
 Anzahl 119
 Oz. Gew. in 24,2
 Spez. Gew./20° 0,898
 Viskosität 4,11

Spez. Gew. 0,757
 Schmelztemp. + 53,9
 Anzahl 119
 Oz. Gew. in 24,2
 Spez. Gew./20° 0,898
 Viskosität 4,11

Prozent im Vakuum bei 2 mm in	Spez. Gew. bei 20°		Spez. Gew. bei 20°						
	Spez. Gew.	Spez. Gew.							
Barke	0,897	0,904	0,898	0,907	0,897	0,900	0,897	0,900	0,902
Spez. Gew./20°	+ 77,9	-	+ 82	-	+ 74	-	+ 92	-	+ 98
Arbeitspunkt °C	130°	-	130°	-	130°	-	130°	-	-
Flammpunkt °C	220°	-	220°	-	220°	-	220°	-	-
Brandpunkt °C	6,25°	-	5,72°	-	6,37°	-	6,21°	-	-
Viskosität bei 20°	-	15,1°	-	15,1°	-	15,1°	-	15,1°	9,45°
30°	-	8,76°	-	8,76°	-	8,76°	-	8,76°	5,37°
40°	-	2,10°	-	2,05°	-	2,11°	-	2,09°	5,37°
50°	-	-	-	-	-	-	-	-	2,07°
Flammpunkt	-	77	-	77	-	77	-	77	80
Stoßpunkt	-	17,1	-	17,0	-	17,0	-	17,9	16,1
Halbwertszeit (Stochm. Nummer)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- 1) In Verbindung mit Benzol 1:2 mit 1 g E. 2, 3, 4 bei Sintertemp. und anschließendem mit 2 g Benzol bei 200° raffia.
- 2) 91 g Halbesparaffin mit Schmelzpunkt 90°
- 3) 92 g Halbesparaffin mit Schmelzpunkt 41°
- 4) Stoßpunkt -16°
- 5) Schmelztemp. 0, Verteilungszahl mit 0,2 1,04.
- 6) Paraffinfraktionierung s. Tab. 4b.

Tabella Aa.

Elementaranalysen der TBN-Abstreifer.

Datum 1949	1.-2.1.	5.-19.1.
Einspritzung	P 1947 H ⁰ 81 + TBN-Test (32:68)	
Temp. nV Ofen 1	17,9 - 19	18,9 - 20
Ofen 2	21,9	22,9
C	83,77	85,98
H	13,22	13,49
O	0,60	0,19
N	0,061	0,024
S	0,029	0,029
C H auf 100 g O	19,24	19,95
C H disp. auf 100 g O	19,22	19,94

Tabella Ab.

Paraffinfraktionierung

Datum 1.2.49

Einspritzung: P 1947 H⁰81 + TBN-Test + Verkohlerrest (32:68:9) + P 1940 A-H⁰81 (94:6)

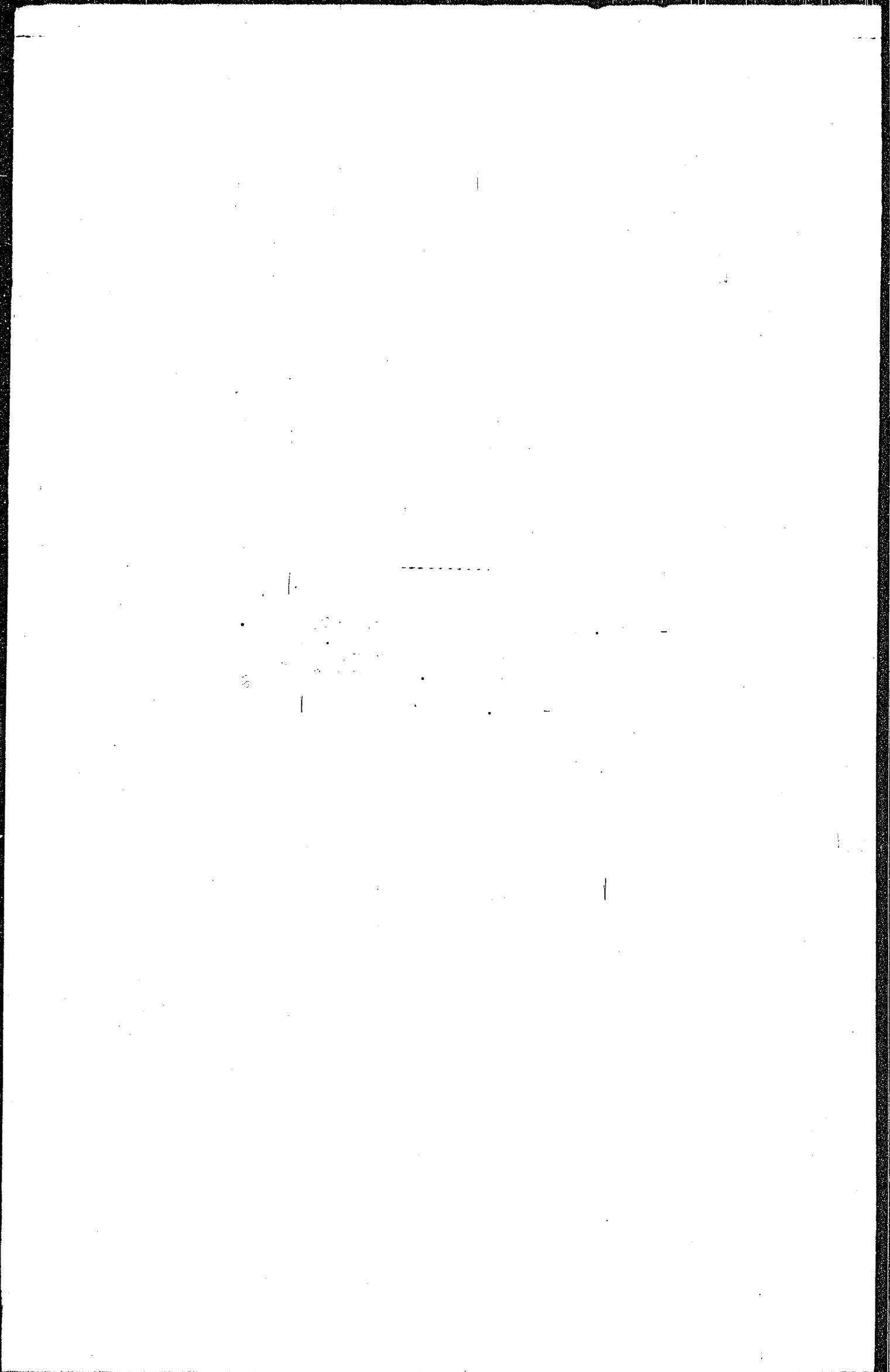
Temp. nV: Ofen 1 18,9 - 20 nV, Ofen 2 22,9 nV.

10.2.1 Paraffin aus Anfall.

Spez. Gewicht 0,790/70°
 Schmelzpunkt 48°
 Anilinpunkt 119°

Durch Bastilla NEN verläßt bei 10 mm

	1. Fraktion	2. Fraktion	Spez. Gew.	Schmp.	AP.	
210-270°	19,94	59,94	0,792/70°	48,9	106,9	wachs
240°	19,74	59,74	0,791	49,9	110,9	
270°	19,84	59,84	0,793	49,9	114,9	harz
279°	19,84	59,84	0,791	49,9	118,9	
281°	20,94	59,94	0,810	59,9	122,9	



Reichsprüfungsamt
Nr. 998.

16. April 1943. Do/No.

Betr. Vertrag Frankfurt.

Methylcyclopentan aus Benzol bzw. Cyclohexan.
(Vgl. Zusammenstellung 182121 v.17.2.41-Do-No)

Für Herstellung von Methylcyclopentan wurden Benzol, Cyclohexan und Mischungen beider über 1 ltr. 2 9090 bei 200 atm H₂-Druck bei 700 - 400 °C gefahren. Der Durchsatz war 1 kg/ltr.-Stde; die Umsetzung 2,9 atm/kg. es wurden 0,5 % C₂ zugesetzt. 1)

Die Berechnung des Gleichgewichts¹⁾ ergibt, wie die Abb. 1 zeigt, mit zunehmender Temperatur nur eine zunehmende Methylcyclopentanbildung, die aber in dem Arbeitsbereich des 9090 noch nicht vollständig ist. Um reine Methylcyclopentan zu erhalten, muss also eine Trennung auch dann erfolgen, wenn das Gleichgewicht sich schon völlig eingestellt hat. Das Anfallprodukt wurde durch kontinuierlich in einer 4 m Raschigringkolonne in Vorlauf und Methylcyclopentan 2.9. 72 und Cyclohexan 2.9. 80 senkt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse enthält die Anlage, die wichtigsten Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Angabekategorie	Cyclohexan	Benzol
Temperatur °C	400	400
Durchsatz kg/l.Stde.	1,0	1,0
Druck atm	200	200
Reaktionsdauer	87	87
Verweilzeit Stde.	140	140
Zusammensetzung des Reaktionsprodukts²⁾		
Methylcyclopentan	19	19
Cyclohexan	19	19
Benzol	-	0
Selektivität der Isomerisierung		
Methylcyclopentan auf ungewandeltes Benzolring	79	81
Isomerisierungsgrad		
Methylcyclopentan auf Methylcyclopentan + Cyclohexan (d.h. berechnet ²⁾)	84 80 ± 7	80 86 ± 7

1) Nach Glascock u. Lovell J. Amer. Chem. Soc. 61, 1717-20, 1939 und Moore u. Parks ebenda 61, 2561, 1939; die Berechnung wurde größtenteils von H. Dr. v. Muffling durchgeführt.

2) Hinsichtlich der Durchführung der Isomerisierung von Cyclohexan an MoS₂ vgl. auch Shilko Ando Z. 1942, I, 2023.

21574

Man sieht aus diesen Zahlen, dass unter den gewählten Bedingungen sich das Cyclohexan - Methylcyclopentan-Gleichgewicht praktisch einstellt, sowohl wenn man von Cyclohexan als auch von Benzol ausgeht. Ausserdem entstehen je etwa 10 % Hexane und niedrigere Kohlenwasserstoffe.

Durch diese isomerisierende Behandlung über Z 9098 wird das Überlastverhalten des Cyclohexans verbessert. Es seien folgende Werte aus der Überlastkurve (vgl. Z.Br. 8 1938 Vers.No.148-149) angeführt:

	P_{90} in atm bei $\epsilon = 6,9$ u. 170° Lufttemp.	
	$\lambda = 0,6$	$\lambda = 1,1$
Cyclohexan	17,5	9,5
Isomerisierungsprodukt	19,0	11,5
zum Vergleich C_7	18,9	11,0

Das Isomerisierungsprodukt hat also, obwohl es aromatenfrei ist, mindestens die gleiche Überlastkurve wie C_7 ; seine Örtenszahl ist nach Mot.Meth. 76 und mit 0,12 Pb 94.

Aus Ethyl wird unter den gleichen Bedingungen ein Isomerisierungsprodukt erhalten, das etwa gleiche Teile Methylcyclopentane und Methylcyclohexane (oder Methylcyclopentane) enthält. Die Ringverengung ist hier gleichzeitig mit der Abspaltung einer Methylgruppe verknüpft. Ob sich diese Abspaltung unter anderen Bedingungen vermeiden lässt, müsste noch geprüft werden. Das entsprechende Isomerisierungsprodukt hat die ÖZ. Mot.Meth. 71,9 und mit 0,12 Pb 87,9.

Tetrafin wird schon bei 360° in hohem Masse umgesetzt, jedoch waren die Reaktionsprodukte sehr vielfältig. Genügend Angaben über den Anteil einzelner Kohlenwasserstoffe an Hauptprodukt können nicht gemacht werden ausser der Feststellung, dass praktisch alle Aromaten anhydriert sind. Bei 400° lag die Spaltung aber schon so stark, dass etwa 25 % Anteile -100° entstehen. Das Benzol -170° (mit 20 % -100°) hat die für 9098 recht gute ÖZ. von 71,5 Mot.Meth. bzw. 69,9 Mot.Meth. und 69 Mot.Meth. + 0,12 Pb.

gez. Benath
gez. Reits.

Gemeinsam mit
H. Hajug
Nennmacher.

Anlage 1.

818

Ausgangsmaterial	Cyclohexan	Benzol ⁴⁾	Zum Vergleich	
	12.-13.1.41	16.1.41	Cyclohexan	Methylcyclopentan
Reaktor Ofen 316				
Temperatur	300 ²⁾ - 240 ³⁾	360 ³⁾ - 400 ³⁾		
Durchsatz d. Hochführung d. Verdampfung/Durchsatz	1,0 ~ 90 g 3 g	1,0 ~ 10 g 4 g		
In Anfall d. Destillat (Methylcyclopentan + Vorlauf)	45 bis max. 90 g	ca. 65g		
Destillat				
Spez. Gewicht	ca. 0,75	0,741	0,778	0,747
n _D ²⁰	ca. 1,409	1,410	1,4270	1,4101
AP 1/11	ca. 40/49	33/40	+18	-
d. Asymmetrie	0	7		
Diastereomere	67	63	} S.P. 00°	} S.P. 95°
90 d. P.	75	70		
Sp.	77	74		
In Destillat (Feinzerlegung) d. Methylcyclopentan d. Vorlauf (Hexane)	62 30)	63 18)		
d. Reststand (Cyclohexan) S.S. Res./Not./Not. 40, 18 Pp	8 82/76/94	17) 87,5/76/93		
Hexan				
Spez. Gewicht	0,753	0,768		
n _D ²⁰	1,416	1,419		
AP 1/11	34/39	32/38		
d. Asymmetrie	-	8		
S.S.	73	73		
90 d. P.	78	79		
Sp.	88	ca. 150°		
d. Methylcyclopentan geschätzt	ca. 80	ca. 69		
d. Methylcyclopentan auf Methyl- cyclopentan + Cyclohexan in Anfall	84	80		

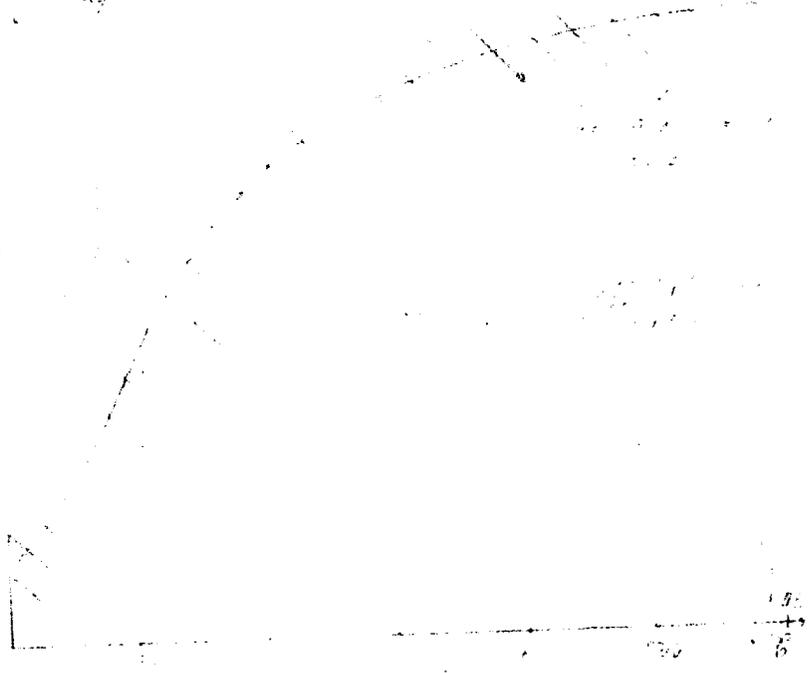
1) Kippen ca. 60 d n-Hexan

2) " " " " Benzol

3) Mit 10 d Cyclohexan zur Erniedrigung des Siedepunktes von etwa 90° bei 230 atm.

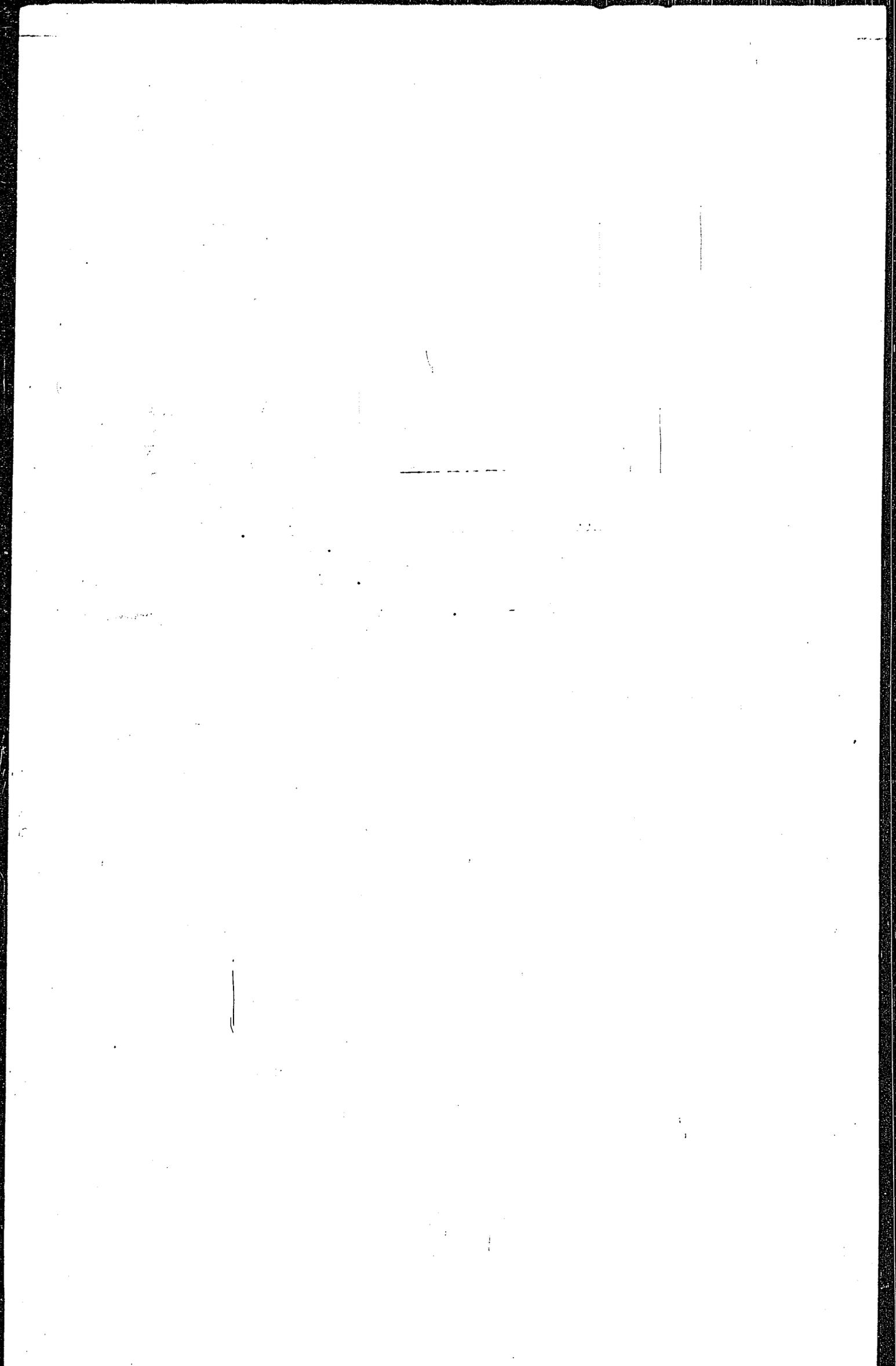
4) Gemischung.

Handwritten text, possibly a title or label.



Handwritten text, possibly a description or caption for the diagram.

Small handwritten text or mark.



820
19. 4. 1943 Mi/Pe

Besprechung in Op. 51 am 19. 4. 1943

Über

"Die Frage des Kobalt-Ersatzes durch Eisen"

1. Besprechung am 19. 4. 43, morgens 9³⁰ Uhr.

Anwesend:

Dr. Pier, Frl. Dr. Höring, Dr. Peters, Dr. Michael
(Hochdruckversuche)

Dr. Gloth, Dr. Winkler, Dr. Duftschmidt, Dr. Scheuermann,
Dr. Simmler, Dr. Markert
(Op.)

Dr. Wentzel (Leuna)
Dr. Rheinfelder, Patentabteilung Lu.

Gegenstand der Besprechung war die Haltung, die mit den Herren der Ruhrchemie, die für 10^{1/2} Uhr erwartet wurden, gegenüber dem neu ernannten Kommissar - Herrn Dr. Koelbel - von Rheinpreussen eingenommen werden sollte. Herr Dr. Gloth hatte in Berlin im Reichsamt an einer Besprechung teilgenommen, die der Kobaltfrage galt. An jener Besprechung waren zugegen: von der Ruhrchemie Prof. Martin, Dr. Hagemann; von Rheinpreussen: Dr. Koelbel; Herren von der Brabag und Dr. Gloth als Vertreter von Lützkendorf. Dr. Gloth berichtete darüber folgendes:

Kobalt reicht bis Ende 1944 unter den jetzigen Verhältnissen. Nach Arbeiten der Brabag können 10 % des Kobalts eingespart werden. Dann würde das Kobalt bis 1945 reichen. Bei einem Bombentreffer auf eine Syntheseanlage könnten 20 to Kobalt verloren gehen. Prof. Martin hätte betont, daß die Ruhrchemie Wert darauf lege, daß alles in einer Hand bleibe. Die Kontaktfabrikation erfolge z. Bt. an drei Stellen, in Holten, welches 100 Ofenfüllungen pro Monat herstelle, bei der Brabag, welche 63 Ofenfüllungen pro Monat herstelle und bei Lützkendorf, welches 35 Ofenfüllungen herstelle. Eine Ofenfüllung enthalte 0,9 to Kobalt; wenn Holten ausfällt, dann kann Lützkendorf 40 Ofenfüllungen zur Verfügung stellen. Ab Ende Mai kann Lützkendorf 90 Ofenfüllungen machen. In den Fischeranlagen in Reich würde keine wesentliche Einbuße entstehen, wenn die Kontaktfabrik in Holten zerstört würde. Über die bei der Aufarbeitung auftretenden Kobaltverluste sagt Dr. Gloth folgendes:

Die Verluste betragen in der Kontaktfabrik in Schwarzeide 1,8 %, in Lützkendorf 1,5 %, in Holten aber 4 bis 5 %. Prof. Martin hätte allerdings behauptet, daß seit August 1942 nur noch 2,6 % Verluste entstehen würden. Außerdem entstehen aber auch noch Verluste bei der Synthese selbst, sodaß die Gesamtverluste noch höher sind. Holten ist allerdings zugeht zu rechnen, daß es nicht nur den eigenen Kontakt, sondern noch 6 fremde z. Teil andersartige Kontakte zur Aufarbeitung bekommt. Bei Lützkendorf betragen die Kobaltverluste

21348

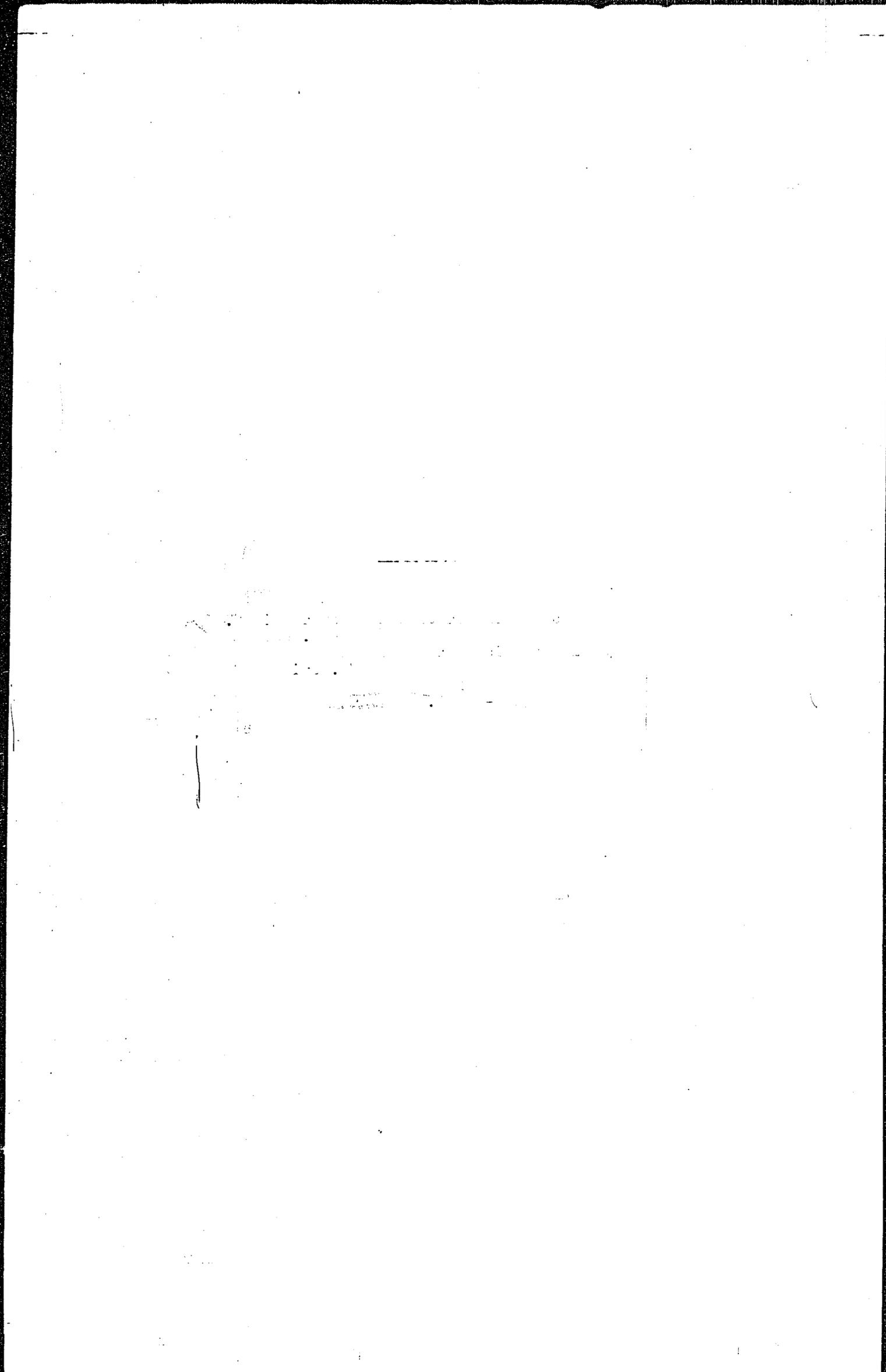
in der Synthese 0,5 $\%$. Andere Werke haben bis 4 $\%$ in der Synthese.

Nach Dr. Wenfussel würde 1 to Kobalt bis zur Regenerierung 400 to Produkt liefern. Wenn man die Lützkendorfer Zahlen zugrunde legt, würden mit etwa 60 kg Kobalt auf 1 000 to Produkt verloren gehen. Allerdings ist zu bedenken, daß der Lützkendorfer Kontakt nur 2 1/2 Monate hält, während er anderwärts 5 Monate brauchbar ist. Das hängt aber, wie Dr. Gloth berichtete, damit zusammen, daß die Gasreinigung noch unvollständig ist, die A-Kohle-Reinigung würde aber im Laufe des Jahres noch benützbar und damit die Verhältnisse anders. Lützkendorf hat infolge der mangelnden Reinigung pro cbm Synthesogas nur 115 gr Produkt, während andere Werke mit besserem Gas 130 gr erhalten.

Herr Dr. Pier machte darauf aufmerksam, daß vielleicht die günstigen Verhältnisse Lützkendorfs in der Aufarbeitung damit zusammenhängen könnten, daß der Kontakt nur 2 1/2 Monate hält, während sie vielleicht bei einem Kontakt normaler Fahrweise nicht zutreffen könnten.

Herr Dr. Gloth konnte seinen Vortrag nicht zu Ende führen, weil indessen die Herren der Ruhrchemie erschienen.

gez. Michael



Besprechung am 19. 4. 43 mit Herren der Ruhrchemie über
"Die Frage des Kobalt-Ersatzes durch Eisen"

2. Besprechung am 19. 4. 43, 10:45 Uhr.

Anwesende:

Dr. Hagemann, Dr. Roelen, Dr. Heckel (Ruhrchemie)
Dr. Scheuermann, Dr. Duftschmidt, Dr. Markert,
Dr. Simmler, Dr. Gloth, (I.G. Oppau)
Dr. Pier, Dr. Michael (Hochdruckversuche Lu)
Dr. Rheinfelder (Patentabteilung Lu)
Dr. Wenzel (Leuna)

Einleitend ergriff Dr. Hagemann das Wort. Mit Eisenkontakt sei noch an keiner Stelle ein Versuch in grossem Massstab gemacht. Holten ist in 14 Tagen soweit, einen grossen Betriebsofen anzufahren. Der dafür in Frage kommende Kontakt sei in halbtechnischem Massstab 1/2 Jahre gelaufen bei einem Druck von 8-12 at. Über die Versuche von Dr. Koelbel wisse er nur soviel, daß dieser 1/2 Jahre lang einen Versuch in halbtechnischem Massstab habe laufen lassen. Dr. Koelbel wolle bei H&S seinen Grossversuch fahren, während die Ruhrchemie den ihrigen in Holten fahren will.

Über die Kobalteinsparung führte er dann folgendes aus: Der Kobaltgehalt der Kontakte soll um 10 % verringert werden. Bis zu dieser Verminderung könne man gehen, ohne das Produkt in seiner Qualität wesentlich zu ändern. Insgesamt seien 1 000 t Kobalt in den Synthesenanlagen vorhanden, dazu käme noch eine Reserve. Der Kobaltverlust betrage zur Zeit pro Monat 7 te. Je verdünnter der Kontakt an Kobalt wird, umso leichter wird das Produkt, weil höhere Temperatur notwendig wird. Die Methanbildung braucht dabei nicht zu steigen. Man habe aber heute die schweren Syntheseprodukte die grösste Bedeutung. Bei 10 % Kobaltverminderung würde sich die Zusammensetzung nicht ändern. Durch ein kohlenoxydreicherer Gas kann diese Veränderung teilweise kompensiert werden.

Bezüglich der Ernennung des Kommissars Dr. Koelbel äusserte sich Dr. Hagemann dahin, daß die Ruhrchemie bisher Wert darauf gelegt hätte, sich mit allen in Frage kommenden Stellen zu verständigen. Aber Rheinpreussen habe bisher die Verständigung abgelehnt. Dr. Koelbel habe schon früher in Katalysatorfragen Schwierigkeiten gemacht. Er habe seinerseits erklärt, daß er durch eine Verbesserung des Katalysators die Produkte verdoppeln könne. Als er aber dann aufgefordert wurde, seinen Vorschlag in die Tat umzusetzen, zeigte sich schon bei den Vorbereitungen, daß nichts daran war.

213881

Es wurde dann darüber gesprochen, ob auch ein I.S.-Kontakt in einem grossen Versuchsöfen ausprobiert werden soll. Die grossen technischen Einheiten für Drucksynthese enthalten 10 cbm Kontaktraum pro Ofen. Bei H&S sei ein solcher Ofen in Vorbereitung, die Ruhrchemie habe selber einen solchen Ofen fahrbereit. Sie haben ausserdem noch einen zweiten grossen Versuchsöfen, der für höhere Drucke und Temperaturen bis 270°C geeignet sei. Dieser komme aber nicht in Frage, da er für die Ausprobierung des neuen Kontaktes für die italienische Syntheseanlage, die bei höherem Druck gefahren werden soll, belegt sei. Es stünden daher nur insgesamt 2 Öfen für grosse Versuche zur Verfügung, von denen der eine wohl durch Dr. Koelbel belegt werde, während in dem anderen die Ruhrchemie ihren Kontakt ausprobieren wolle. Beide in Frage kommende Versuchsöfen hätten keine getrennte Kondensation, sondern werden in den allgemeinen Gaskreislauf eingeschaltet. Trotzdem liess sich natürlich durch Analysennahme die Art und Zusammensetzung des Produktes feststellen. Die höchste Temperatur, bis zu der diese Öfen benützt werden können, ist 225°C. In Holten könnten 25 - 30 % der vorhandenen Öfen mit Eisenkontakt gefüllt werden.

Herr Dr. Koelen von der Ruhrchemie machte nun nähere Ausführungen über den Eisenkontakt. Das Eisen verarbeitet hauptsächlich das CO im Gas. Man kann aber keines der vorhandenen Werke CO-reiches Gas liefern, wohl aber kann Wassergas von sämtlichen Werken bereitgestellt werden. Das Wassergas hat ein CO : Wasserstoff-Verhältnis 4 : 5. Der Ruhrchemie-Kontakt auf Basis Eisen ist so eingestellt, dass der Gasverbrauch dieser Gasszusammensetzung entspricht. Das Gas soll möglichst inert sein. Je höher der Inertengehalt ist, umso weniger kann man das Gas ausnützen, wenn man nicht methanreiche Produkte herstellen will. Die Belastung der Eisenkontakte ist wie bei den Kobaltkontakten, nämlich 1 000 cbm Gas pro Stunde auf 10 cbm Kontaktraum, gerechnet in Bezug auf Frischgas. Das Kreislaufgas kommt zu dieser Menge noch hinzu. Ein Kreislauf ist sowohl bei H&S wie auch bei Ruhrchemie im Bau. Das verwertbare Temperaturgebiet ist durch 225° nach oben begrenzt und liegt für die vorhandenen Öfen fest. Nach der Literatur erfordert der Eisenkontakt höhere Temperaturen. Für den Temperaturbereich oberhalb 225° hat die Ruhrchemie einen Kontakt entwickelt, der bei 240 - 260° arbeitet. Er dient dazu, möglichst viel Paraffin zu erzeugen und ist für die Anlage in Italien bestimmt. Er verarbeitet Wassergas und hat eine Lebensdauer von vier Monaten. Das anfallende Paraffin ist weiss. Er geht unter dem Namen P-Katalysator. Er ist halbtechnisch bei 20 atm erprobt. In viermonatigen Versuch lieferte er 150 gr flüssige und feste Produkte einschl. Gasol bei einem Gesamtumsatz von 90 % in zwei Synthesestufen. Das Produkt zeigte folgende Zusammensetzung:

Gasol	12 %	
Benzin -200°	40 %	
Mittelöl 200-320°	13 %	
Paraffin 320 - 460°	17 %	} 32 %
Paraffin oberhalb 460°	15 %	

Die Paraffinausbeute nimmt bei längerem Fahren ab. Vom Benzol sind 66 % in Phosphor-Schwefelsäure löslich. Die OH-Zahl in Benzol beträgt 24. Vom Schweröl sind 52 % in Phosphor-Schwefelsäure löslich. Die Ruhrchemie hat noch einen zweiten Kontakt entwickelt in Hinblick auf den evtl. notwendig werdenden Ersatz des Kobalts durch Eisen.

Die nennt ihn TT-Kontakt für Temperaturen unterhalb 235°C. Er beginnt bereits bei 170° zu arbeiten. Die Arbeitstemperatur liegt zwischen 200 und 215°. Er ist bisher 1 1/2 Monate gelaufen, zeigt aber noch keine wesentliche Abnahme der Leistung. Das Gas wird in Wassergasverhältnis verbraucht. Bei 90 % Umsatz werden 150 gr feste und flüssige Produkte erhalten, die sich folgendermassen zusammensetzen:

Benzin -200°	40 bis 60 %
Öl 200-325°	20 " 25 %
Paraffin	20 " 40 %

Gasol ist hierbei nicht eingerechnet,

Der Olefinegehalt des Benzins beträgt 60 - 70 %
und höher (mit Phosphor-Schwefelsäure bestimmt)

Der Druck, bei dem er gefahren wird, beträgt 10 - 15 atm. Die Leistung ist wie bei Kobalt, die stündliche Gassufuhr 100 cbm Frischgas auf 1 cbm Kontaktraum. Der Kontakt kann in den vorhandenen Einrichtungen hergestellt werden. Sparmetalle werden nicht benötigt.

Über den P-Katalysator sagte noch Dr. Roelen, daß er im Laufe der Fahrperiode auf seiner Temperatur bleibe. Er sei wesentlich fester als der Kobaltkontakt. In der Trommelprobe habe sich das Abtriebsverhältnis Kobalt : Eisen wie 5 : 1 herausgestellt.

Herr Dr. Scheuermann berichtete dann seinerseits über seine Kontaktversuche. Sein Kontakt arbeite bei 230°, die Gasbelastung sei 120 : 1 über 4 Stunden Stufen. Der Kobaltumsatz sei 84 %. In dreimonatiger Laufzeit wurden erst 155 gr, dann 150 gr und später 145 gr feste und flüssige Produkte erhalten. Das CO : H₂-Verhältnis ist 1:1. Die Zusammensetzung sei folgende:

Benzin -195°	26 %	
Mittelöl -320°	12 %	
Paraffin -450°	19 %	} 62 %
" oberhalb 450°	43 %	

Die Versuche seien in 5 mtr langen Eisenrohren gefahren worden. Zwischen den einzelnen Stufen wurde das Produkt ohne die Kohlen-säure abgeschieden. Der Kontaktraum betrug 4 ltr.

Herr Dr. Roelen machte dann noch Ausführungen über die Abnahme der Paraffinleistung während einer längeren Fahrperiode. Mit dem P-Katalysator wurden im ersten Monat 43 % Paraffin (unter Einrechnung des Gasols) erhalten, vom 1. bis 80. Tag 39 %, vom 1. bis 90. Tag 35 %, vom 1. bis 120. Tag 32 %.

Herr Dr. Dufschmidt berichtete alsdann über seine Fahrweise. Er habe eine Gesamternte von 150 gr. Das Produkt setzt sich wie folgt zusammen:

Gasol	14 % (über 80% Olefine)	
Benzin -179°	51 - 34 %	
Mittelöl 170-320°	19 %	
Paraffin -400°	11 %	} 23 %
" oberhalb 400°	17 %	
Rest wasserlösliche Alkohole.		

Die Fahrtemperatur liegt zwischen 240 und 300°. Gefahren wurde in einem 1,5 obm-Ofen 5 Monate lang. Dabei wurde kein Abfall der Leistung festgestellt. Das Schüttgewicht des Kontaktes (Eisenschmelzkontakt) beträgt 2 1/2.

Zuletzt sprach noch Dr. Michael über seine Arbeiten, indem er erst über seine Versuche im Röhrenofen mit einem modifizierten Eisensinterkontakt berichtete. Bei 20 atm und 230°C wird eine Leistung von 0,8 bis 0,35 erzielt, der Kontakt liefert 50 und mehr Prozent Paraffin, etwa 20 % Mittelöl und 20 - 25 % Benzin, dazu noch etwa 5 % Gasöl. Der Versuch ist im 20-ltr-Ofen gefahren worden.

Es wurden noch über die Schaumfahrweise nähere Angaben gemacht, bei der jedoch weniger Paraffin, nämlich 12 bis 15 %, erhalten werden.

Der Benzinanfall ist etwa 45 %,
Mittelöl 30 %,
Gasöl 8 %,

noch etwa 4 % Alkohole im Produktwasser.

Die Ofenleistung betrage bei 250° 0,35. Der Sumpf bestehe aus dem bei der Reaktion entstandenen Paraffin, der eine Kontaktsuspension von kolloidalem Eisen in einer Konzentration von 300 bis 350 kg/obm Kontaktraum enthält.

Es wurde darauf hingewiesen, dass die Fahrweise bereits in 1/2 obm-Ofen über viele Monate hindurch ausprobiert sei und dass ein grösserer Ofen von 14 obm Inhalt fahrbereit sei. Von Herrn Dr. Roelen wurde geltend gemacht, dass das Vorhandensein so grosser heisser brennbarer Ölmengen im Hinblick auf die Kriegsverhältnisse ein Gefahrenmoment herbeibringe. Dr. Michael machte dagegen geltend, dass der grösste Teil des Sumpfes unter Atmosphärendruck nicht koche und infolgedessen bei Vorhandensein entsprechender Räume in der Erde mit verhältnismässiger Gefahr, falls ein Ofen undicht worden sollte (durch Bombeneinwirkung) in diesen unterirdischen Räumen aufgefangen werden könne.

Es wurde folgendes bezüglich Dr. Koelbel vereinbart:

Dr. Koelbel soll seinen Grossversuch bei Hoesch fahren.

Die Ruhrchemie fährt ihren Grossversuch in einem eigenen Ofen.

Der Kontakt von Dr. Scheuermann soll bei der Ruhrchemie vorläufig in einem 1/2 obm-Ofen ausprobiert werden.

1941

1. The first part of the report is a general introduction to the subject of the study. It discusses the importance of the problem and the objectives of the investigation.

2. The second part of the report is a detailed description of the methods used in the study. It includes a description of the experimental apparatus and the procedures followed.

3. The third part of the report is a presentation of the results of the study. It includes a discussion of the data obtained and the conclusions drawn from the study.

4. The fourth part of the report is a summary of the findings of the study and a discussion of their implications.

Einfluss des Stickstoffgehaltes auf die Bensinierbarkeit und Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Unter den Faktoren, die die Bensinierbarkeit eines Mittelöles beeinflussen, ist der Stickstoffgehalt dieser Öle von großer Bedeutung. Als Maß für die "Bensinierbarkeit" eines Öles haben wir die Konzentration an bis 150°C siedenden Anteilen im Abstreifer gewählt, die unter bestimmten Versuchsbedingungen der Bensinierung erhalten wird. Diese Versuchsbedingungen sind:

Ofentyp: 50 cm-Ofen mit Aufwärtsströmung
 Kontakt: 6434 T-Pillen, frischer Kontakt
 Druck: 250 atm = ca. 245 atm H₂-Partialdruck
 Durchsatz: 1,5 kg/ltr Kontakt/h = 75 g/h
 Gas : Öl: 2,67 cbm/kg = 200 ltr/h
 Schwefelsatz zum Öl: 0,75 % OS₂
 Temperatur: wird so eingestellt, daß ca. 50 % Bensin -150° im Abstreifer erhalten werden.

Aus der erhaltenen Konzentration und der eingestellten Temperatur wird dann die Bensinierbarkeit errechnet, indem für je 1/2 mV über (unter) 19,5 mV die erhaltene Konzentration durch 1,2 geteilt (mit 1,2 multipliziert) wird.

$$\text{Bensinierbarkeit} = \frac{\text{Benzinkonzentration}}{2 (\text{Temp.} - 19,5)} \cdot 1,2$$

Bensinierbarkeiten über 50 bezeichnen wir als gut.

Auf Abbildung 1 und 2 ist die Bensinierbarkeit vieler Öle in Abhängigkeit von analytisch ermittelten Werten des Kjeldahl-Stickstoffs bzw. der "Basenzahl" aufgetragen. Während beim Kjeldahlstickstoff keine Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden kann, lassen die Basenzahlen eine deutliche Zuordnung zu der Bensinierbarkeit erkennen. Es wurden erhalten:

Basenzahl (Methylorange)	Bensinierbarkeit
0,0 bis 1,0	65 - 80
1,0 " 2,0	50 - 60
2,0 " 3,0	35 - 65
3,0 " 5,0	30 - 60
5,0 " 8,0	20 - 55
8,0 " 15,0	5 - 40
über 15,0	0 - 20

Abbildung 1.

Abbildung 2.

Die Streuung der Werte (Bandbreite im Diagramm) ist durch folgendes bedingt:

- 1) Die im Diagramm erfaßten Öle sind verschiedenartigster Herkunft (aus Steinkohlenhechtemperaturteer, Steinkohlenverflüssigung, Braunkohleverflüssigung, Erdöl-A-Mittelöl, Sumpfmittelöle aus Erdöldestillations- bzw. -Crack-Rückständen und DHD-Rückständen, nicht aber Stein- und Braunkohlenschwarteer, da für deren Vorhydrierprodukte etwas andere Verhältnisse gelten).
- 2) Die Öle unterscheiden sich teilweise stark in Siedekurve, besonders Siedepunkt, Anilinpunkt, Phenolgehalt und Ungesättigtengehalt.
- 3) Grenzen der Reproduzierbarkeit eines Benzinsierungsversuches.
- 4) Fehlergrenzen der analytischen Basenzahlbestimmung.

Auf Grund des seitens der Kleinapparatur Ludwigshafen vorliegenden Versuchsmaterials halten wir die Basenzahl neben anderen analytischen Daten, wie Anilinpunkt, Phenole usw., als geeignete Schätzgrundlage für die Benzinsierbarkeit eines b-Mittelöls bzw. als Kontrollanalyse für die Wirksamkeit einer Vorhydrierung.

Für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Mittelölen wurden verschiedene Methoden eingesetzt, die sich mit Ausnahme einer von Leuna angegebenen, modifizierten Methode nicht bewährt haben.

Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl und Dumas an Mittelölen führen zu keinen übereinstimmenden Werten. Die Streuungen der Stickstoffwerte liegen weit außerhalb der hier geforderten Grenze. So wurden z.B. von Reinkogasin folgende Werte erhalten, wobei die Proben aus der gleichen Flasche entnommen waren:

Kjeldahl-Methode:	0,006 % N
	0,011 % N
<hr/>	
Dumas-Methode:	0,071 % N
	0,140 % N

Dabei ist zu berücksichtigen, daß Reinkogasin ein stickstofffreies Syntheseprodukt ist.

Beide Methoden geben Werte, die um rund 50 % schwanken und außerdem liegen die Werte der Dumas-Methode etwa 10 mal höher als die der Kjeldahl-Methode. Die Streuungen sind bei der Dumas-Methode durch einen hohen Blindwert, bedingt durch eine große Einwaage, verursacht, während bei der Kjeldahl-Methode ein Versagen des Katalysators bei bedingt großen Einwägen anzunehmen ist, sodaß wechselnde Stickstoffverluste die Folge sind.

Die Methode von ter Meulen versagt bei der Stickstoffbestimmung in Mittelölen, weil Teile der Mittelöle dabei [redacted] und so ein Teil des Stickstoffs nicht hydriert wird. Sie ist nur für leicht und vollständig flüchtige Substanzen verwendbar.

Die Diazo-Methode liefert ebenfalls keine brauchbaren Werte, da infolge verschiedener Konstitution der zu bestimmenden Basen verschiedene Farben nach Diasotierung und Kuppelung auftreten und außerdem in vielen Ölen sicher nicht diasotierbarer Stickstoff vorhanden ist.

Im Januar 1941 hat uns Leuna eine als "Basenzahl" bezeichnete Methode mitgeteilt. Die darnach erhaltenen Werte zeigen eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit der Benzolierbarkeit. Die Vorschrift zur "Basenzahl" ist folgende:

500, 1000 oder 2000 cm³ des zu untersuchenden Produktes werden in Scheidetrichter 6 x mit 10%iger Schwefelsäure je 10 Minuten intensiv geschüttelt und zwar verwendet man je 5 % der Säure bezogen auf das zu untersuchende Produkt. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die saure Lösung abgesogen. Die 6 Auszüge werden in einem Destillierkolben gesammelt, der dann in eine Ammoniak-Destillationsapparatur eingebaut wird. Ammoniak und organische Basen werden zusammen aus der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf in eine Vorlage mit $\frac{n}{10}$ Säure übergetrieben.

Nach beendeter Destillation wird die Vorlage mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge unter Verwendung von Methylorange zurücktitriert. Der Verbrauch an Säure entspricht der Summe der in dem Produkt enthaltenen organischen Basen und dem Ammoniak.

Berechnung: Angewandt: 0,5 ltr Produkt
 Verbraucht: 5,5 cm³ $\frac{n}{10}$ Säure.

$$\frac{5,5 \cdot 1,7}{0,5} = 18,7 \text{ mgr NH}_3 + \text{org. Basen}$$

gerechnet als NH₃/ltr

Bei dieser Methode wird also nur der basische Stickstoff der Mittelöle erfasst.

Diese Methode wurde seither zur Bestimmung von Stickstoff in Mittelölen verwendet und es hat sich gezeigt, daß auch bei dieser Methode Störungen vorkommen.

Um die Reproduzierbarkeit zu zeigen, wurden zwei Mischungsreihen von Mittelölen untersucht, deren "Basenzahl" bestimmt war. Die Ausgangsöle waren folgende:

- 1) Steinkohleverflüssigungsmittelöl über 7846 W vorhydriert (mit A bezeichnet; stickstoffarm)
- 2) Bruchsaler Gasöl 160-330°C (mit B bezeichnet; mittlerer Stickstoffgehalt)
- 3) Reitbrock-Gasöl (mit R bezeichnet; stickstoffreich)

Die in den Mischungsreihen erhaltenen Werte vermitteln folgende zwei Tabellen:

I

I. Mischungsreihe:

Angewandetes Öl	Gefundene "Basenzahl" in mg M_{12} /ltr	Theoret. Mittel	Prakt. Mittel	Mittlere Abweichung vom Mittel
1000 ccm B	48,6	44,7	44,7	2,4
800 ccm B + 200 ccm A	32,7	36,2	37,5	3,3
600 ccm B + 400 ccm A	28,9	27,6	28,6	1,0
400 ccm B + 600 ccm A	19,6	19,1	19,8	0,7
200 ccm B + 800 ccm A	10,9	10,5	11,2	0,7
150 ccm B + 850 ccm A	10,2	8,4	8,9	2,3
100 ccm B + 900 ccm A	6,8	6,3	6,8	0,5
50 ccm B + 950 ccm A	13,4	4,2	10,7	6,3
1000 ccm A	2,4	2,0	2,0	0,3

II. Mischungsreihe:

1000 ccm B	16,2	16,6	16,6	0,3
750 ccm B + 250 ccm A	17,3	13,0	17,5	4,5
500 ccm B + 500 ccm A	11,1	9,3	11,1	1,8
250 ccm B + 750 ccm A	7,5	5,7	7,5	1,8
1000 ccm A	2,1	2,0	2,0	0,3

Die beiden Mischungsreihen müssen theoretisch mit ihrer "Basenzahl" auf einer Geraden liegen. Aus den beiden Kurven (siehe Blatt I und II) ergeben sich die Abweichungen vom theoretischen Wert.

Die potentiometrische Titration der in der Vorlage gesammelten Basen gibt über die wesentlichen Ursachen der oben erwähnten Streuungen Aufschluß, in Bild 3 ist der Verlauf der Titrationskurve von 1000 B aufgeschrieben und auch die Titrationskurve von

Bild 3

Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven, Beiden Kurven ist folgendes gemeinsam:

- 1) Bei einem p_H von 2,5 zeigt sich eine starke Neigungseinde-
rung, die sicher durch die Äquivalenz von Base und Säure
verursacht wird. Der Äquivalenzpunkt liegt also erheblich
außerhalb des Umschlagsgebietes von Methylorange, sodaß
bei Titrationen mit Methylorange als Indicator nur ein Teil
der Basen erfaßt wird. Die in Bild 3 eingezeichneten
Pfeile entsprechen den mit Methylorange als Indicator
erhaltenen Titrationswerten.
- 2) Der Kurvenverlauf entspricht nicht der Titration einer
einselnen, schwachen Base mit einer starken Säure, sondern
es liegt ein Gemisch von Basen vor.

Aus dem Massenwirkungsgesetz läßt sich für den Äquivalenzpunkt
von einer schwachen Base und einer starken Säure folgende
Beziehung ableiten:

$$p_{H \text{ Äquivalent}} = 7 - \sqrt{2} p_B - \sqrt{2} \log c$$

p_B ist dabei der negative log der Dissoziationskonstante der
Base, c = totale Salzkonzentration.

Aus einer potentiometrischen Titrationskurve läßt sich also die Dissoziationskonstante der zu titrierenden Base errechnen, oder umgekehrt läßt sich bei bekannter Dissoziationskonstante der Base die Wasserstoffionenkonzentration beim Äquivalenzpunkt errechnen.

Für die in Bild 3 gezeichneten Titrationskurven ist

$$c \approx 10^{-2}, \log c = -2$$

$$p_H = 2,8$$

$$\text{daher } K_B = 10^{-11}.$$

Basen mit Dissoziationskonstanten von $K_B = 10^{-10}$ lassen sich mit Indicatoren wie Dimethylgelb, Thymolphthalein oder Tropaeolin OO unter Anwendung von Vergleichslösungen in $\frac{1}{2}$ Säurelösung noch auf etwa 1 % genau titrieren, während mit $\frac{1}{10}$

Säurelösung bereits Fehler um 10 % auftreten. Basen mit noch kleineren Dissoziationskonstanten sind dagegen mit Indicatoren nicht mehr titrierbar.

Für die Basen aus Mittelstein ergibt sich daher die Anwendung der potentiometrischen Titration mit $\frac{1}{2}$ Säurelösung, da bei

Anwendung von $\frac{1}{10}$ Säurelösung der Äquivalenzpunkt fast schon im p_H -Bereich der verdünnten Säure liegt, der Potentialsprung also sehr klein wird. Die beiden Mischungsreihen wurden daher mit $\frac{1}{2}$ Lösungen potentiometrisch titriert. Bild 4 zeigt Titrationskurven der Mischungsreihe A-R.

Die folgende Tabelle vermittelt die in beiden Mischungsreihen erhaltenen Werte:

Mischungsreihe A-Ni

Angewandetes Öl	Gefundene "Basenzahl" in mg NH_2/Li	Theoret. Wert	Abweichg. v. theor. Wert
1000 ccm B	67,1; 66,8	-	-
750 ccm B + 250 ccm A	52,7	52,1	0,6
500 ccm B + 500 ccm A	37,4	37,6	0,2
250 ccm B + 750 ccm A	22,1	22,1	0,0
1000 ccm A	8,5	-	-

Mischungsreihe A - Ni

Angewandetes Öl	Gefundene "Basenzahl" in mg NH_2/Li	Theoret. Wert	Abweichg. v. theor. Wert
1000 ccm H	25,8	-	-
750 ccm H + 250 ccm A	20,4	19,9	0,5
500 ccm H + 500 ccm A	16,1	16,2	0,1
250 ccm H + 750 ccm A	11,9	12,4	0,5
1000 ccm A	8,5	-	-

Die Werte stimmen gut überein, doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Auswertung derartiger Titrationskurven bis jetzt weder theoretisch noch experimentell untersucht wurde. Das folgende Bild 5.



Bild 5

zeigt den charakteristischen Unterschied zwischen der Titrationskurve einer einzelnen Base und der Titrationskurve eines Basengemisches aus dem Gasöl Reibrock. In der Titrationskurve von Anilin (Dissoziationskonstante $K = 3,5 \cdot 10^{-10}$) tritt ein deutlicher Potentialsprung (Wendepunkt) auf, der eine einwandfreie Endpunktbestimmung gestattet. Es wurden 50 cem ¹⁰ Anilin vorgelegt und entsprechend 85 mg NH_3 gefunden. In der Titrationskurve des Basengemisches aus P 1886 tritt nur eine Potentialänderung auf, die vergleichbare Bestimmungen von Mittelölen erlaubt.

In die Titrationskurve des Basengemisches gehen drei Variable ein, nämlich die Dissoziationskonstanten der einzelnen Basen, ihr Mengenverhältnis zueinander und ihre absolute Konzentration. Die theoretisch-mathematische Behandlung derartiger Titrationskurven ist bis jetzt noch nicht durchgeführt. Die experimentelle Untersuchung dieses Problems soll zur gegebenen Zeit weitergeführt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die potentiometrischen Werte wesentlich höher ausfallen als die mit Methylorange als Indikator erhaltenen Werte. In den beigefügten Blättern I und II sind die erhaltenen Werte sowohl der potentiometrischen Titrationsen als auch der Titrationsen mit Methylorange als Indikator eingetragen.

Die Arbeitsvorschrift für die gesamte Analyse lautet:

Das zu untersuchende Produkt wird dreimal mit dest. Wasser im Scheidetrichter (Öl:Wasser ~ 8:1) gewaschen. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird das Produkt einer Destillation unterworfen, wobei das anfällende Mittelöl je nach Herkunft bei 150-160°C abgeschnitten wird und ein Siedende von 325-350°C hat.

1000 cem des Mittelöles werden in einer Schüttelmaschine 6 x mit je 50 cem 10%iger Schwefelsäure je 10 Minuten intensiv geschüttelt. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die saure Lösung abgesogen. Die vereinigten 6 Ansätze werden in einen Destillationskolben gesammelt, der dann in eine Ammoniakdestillationsapparatur eingebaut wird. Dann werden alle organischen Basen aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeiten mit Wasserdampf in eine Vorlage mit 50 cem 2% Schwefelsäure übergetrieben. Nach 30 Minuten gleichmäßigem Kochen wird die Destillation abgebrochen. Die Vorlage wird dann mit 1% Natronlauge potentiometrisch zurücktitriert. Bei "Basenzahlen" bis 100 mg NH_3/L hat es sich als praktisch erwiesen, die letzten 10 cem 2% Natronlauge mit Hilfe einer Mikroburette von 0,1 cm

0,1 cem zu Ende zu titrieren. Als Anzeige-Elektrode verwendet man eine Antimon-Elektrode, als Bezug-Elektrode eine n-Kalomel-Elektrode. Als Nullinstrument benutzt man ein hochempfindliches Galvanometer in Kompensationsschaltung. (Empfindlichkeit ca. 10^{-8} A; s. B. Pehvi). Die Auswertung der Titrationskurven erfolgt graphisch, d. h. in einem Koordinatensystem werden die zugefügten cem Natronlauge gegen das abgelesene P_H aufgetragen.

Die vorgelegten 50 ccm $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure brauchen nicht genau abgemessen zu werden, da der Endpunkt der Titration durch $p_{H^+} = 7$ gekennzeichnet ist.

Berechnung: Verbrauchte ccm $\frac{1}{2}$ NaOH = 17,0 = Ergebnis
(berechnet als mg NH_3 /Liter)

Bei stark stickstoffhaltigen Ölen bildet sich häufig bei der Ausschüttelung mit 10%iger Schwefelsäure eine Emulsion, die sich nicht mehr trennen läßt. Hier hat bisher in allen Fällen eine Vermischung des zu untersuchenden Öles mit n-Heptan im Verhältnis 1 : 3 eine Bestimmung ermöglicht.

Ergebnis: Es wird gezeigt, daß sich mit Hilfe der potentiometrischen Analyse vergleichbare Stickstoffbestimmungen ("Basenzahlen") an Mittelölen durchführen lassen, wobei Streuungen auf ± 1 mg NH_3 beschränkt bleiben.

Ex III

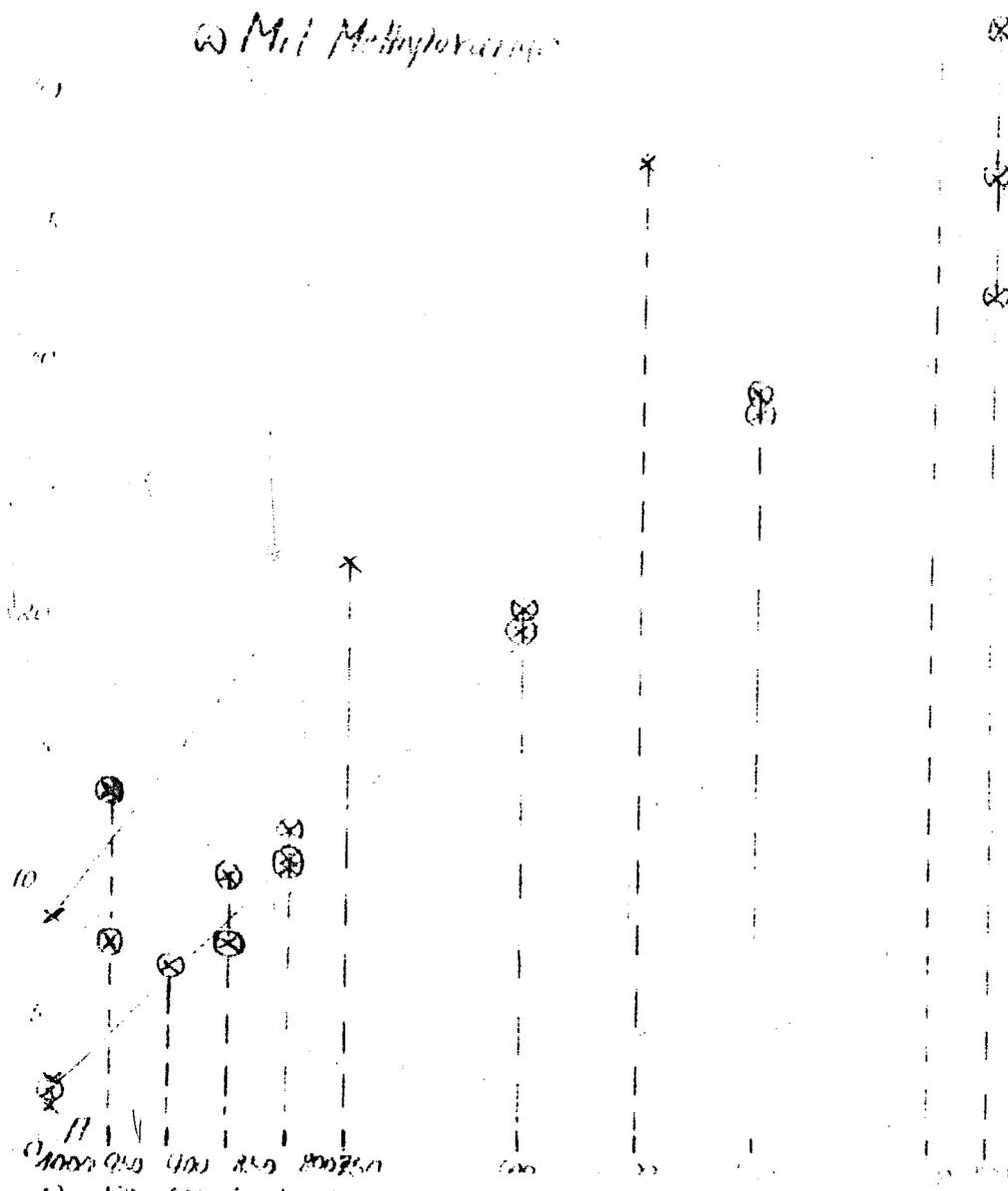
831

x

Messung der ...

Mit Nitro...

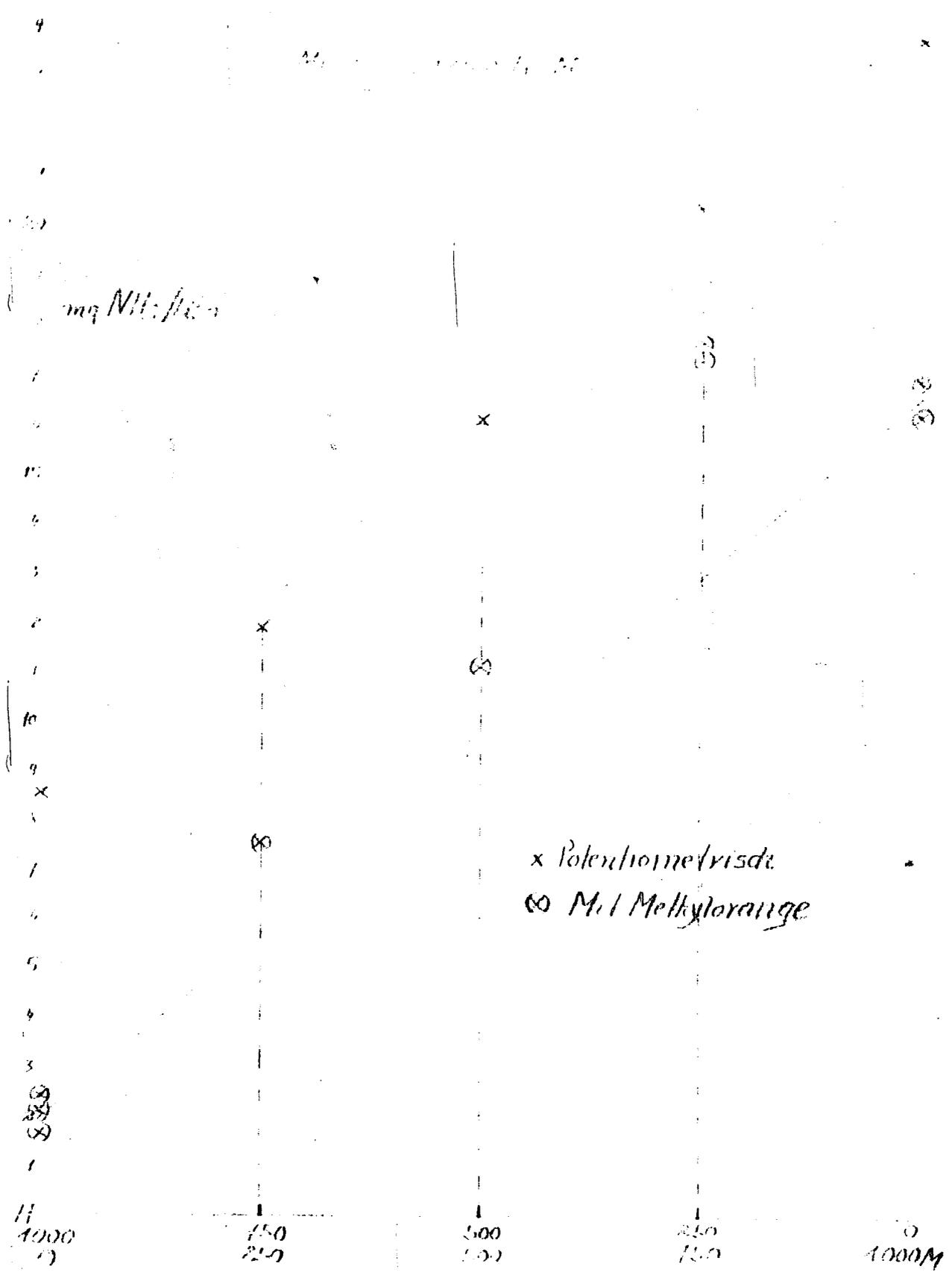
Mit Methoxy...



3 3 3 3

7/2

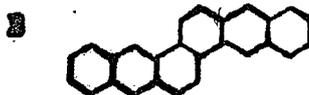
Beitrag



 1. The first part of the document
 2. The second part of the document
 3. The third part of the document
 4. The fourth part of the document
 5. The fifth part of the document
 6. The sixth part of the document
 7. The seventh part of the document
 8. The eighth part of the document
 9. The ninth part of the document
 10. The tenth part of the document

Zum Problem: Hochkondensierte Aromaten, Asphalte und Kontakte
(Zusatz: H₂-haltige Verbindungen und Kontakte)

- 1) Durch Auffindung des Coronens in Hydrierrückständen, wodurch das Studium des Coronens in größerem Umfange ermöglicht wurde, haben wir Kenntnis bekommen über die Struktur der Substanzen, die bei der techn. Hydrierung bei hohen Temperaturen statt aufhydriert und aufgespalten eher dehydriert werden und somit dem Abbau schwerer zugänglich sind (A); im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen, die aufhydriert und dann leicht aufgespalten werden (B).



- 2) Diese hochkondensierten Kohlenwasserstoffe (A) werden ebenso wie die "Asphalte" in den Kontakten stark adsorbiert.
- 3) Diese relativ stabilen zur Dehydrierung neigenden Substanzen, vom Kontakt stark adsorbiert, erleiden bei hohen Temperaturen eine weitere Dehydrierung und es tritt eine weitere Kondensation ein²⁾.
Wird, z.B. eine 7%ige Lösung von Coronen in Paraffinöl mit H₂ bei 24 kV und 600 atm hydriert und behandelt (statistische Versuche), so verschwindet das Coronen fast vollständig und zwar haftet es in veränderter Form am Kontakt. Weder durch erschöpfende Extraktion mit Benzol noch durch Erhitzen unter Luftabschluss auf 550° wird die Substanz wieder vom Kontakt gelöst. Der Kontakt nimmt etwas über 5 g zu, also der C-Gehalt auf dem Kontakt beträgt ca 5 g.
- 4) Durch die Kondensation des Coronens bzw. der hochkondensierten Substanzen wie "symmetrischer und kompakter" Struktur können entstehen:
- a) Substanzen mit "unsymmetrischer" Struktur, die der Hydrierung wieder leichter zugänglich werden und im dynamischen Verfahren wieder abgebaut werden²⁾.

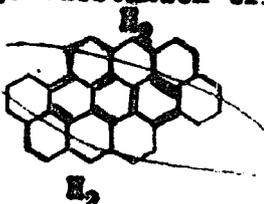
x) Natürlich handelt es sich bei den hier beschriebenen Substanzen und Reaktionen bei der technischen Hydrierung um Bruchteile von Prozenten, die in Rahmen des allgemeinen Abbaus von hochmolekularen Produkten keine Rolle spielen, die sich aber auf die Dauer schädigend auf den Kontakt auswirken können und zuweilen aus Verstopfungen von Rohrleitungen Anlass geben können.

xx) Im niedermolekularen Gebiet haben wir bei dem HD-Verfahren auch eine Reaktion, wobei eine Substanz, die durch Polymerisation Schwierigkeiten machen kann, durch Kondensation unschädlich gemacht wird; (mit obigen Coronen-Fall allerdings nicht direkt vergleichbar) im Hochstand des Anfallproduktes der Dehydrierung wurde, wie auch früher bei der Aromatisierung, zu einem ganz geringen Prozentsatz (in der Größenordnung von ca. 0,00% bezogen auf Gesamt-Anfall)

(Forts.s.nächste Seite!)

24/61

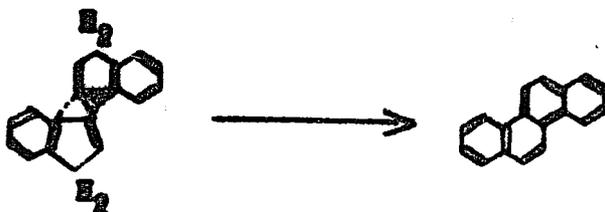
- b) harzartige und asphaltartige Körper. Versuche zeigen, daß höher als Coronen-kondensierte Aromaten durch teilweise Hydrierung harzartige Substanzen bilden können.



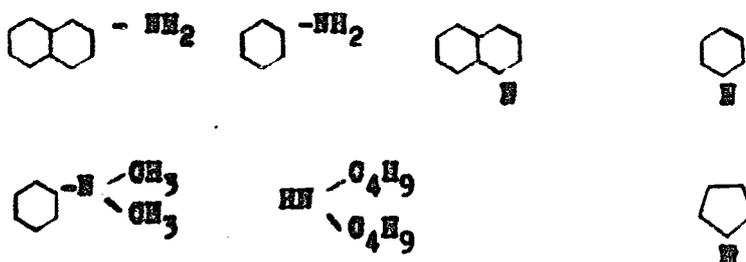
- c) vielleicht in sehr kleinen Mengen Kohlenwasserstoffe, die wieder die Struktur in der Art des Coronens haben und der Hydrierung schwer zugänglich sind. Diese Substanzen wären ein Teil der hartnäckigen Asphalte, die auf die Dauer den Kontakt schädigen.
- 5) Diese zuletzt genannten Substanzen (4c) sind vom Koks kaum zu unterscheiden, da sie z.B. infolge ihrer hohen Kondensation in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, einen C-Gehalt von ca. 98 % haben, wahrscheinlich eine tiefdunkle Farbe aufweisen usw.
- 6) Die obigen Ausführungen gelten ebenso wie für Isocyclen auch für Heterocyclen mit N oder O im Kern (z.B. Hochkondensierte Heterocyclen von Carbasol-Struktur.)
- 7) Beta-Schädigung des Kontaktes 6434 durch H-haltige Verbindungen.
In einem Bericht Dr. Günther 209581 v.8.1.43 (Über den Einfluß des Stickstoffgehaltes von Chlor auf ihre Benzinierngbarkeit) werden u.a. H-haltige Verbindungen angegeben, in der Reihenfolge, wie sie am schädlichsten sich für den Kontakt auswirken und es

Fortv. Seite 2

Chrysen und Methylchrysen gefunden. Im Ausgangsprodukt für die Dehydrierung (s. St. Rheinbraun-Benzin) sind also geringe Spuren von Hydrinden (Sdp. = 177° oder Inden (Sdp. = 181°), welches zur Polymerisation und Harzbildung neigt, vorhanden. 2 Mol Inden werden bei dem HD-Verfahren zu 1 Mol Chrysen kondensiert und soweit der Polymerisation entzogen.



wird erwähnt, daß Versuche, System in diese Ergebnisse zu bringen, erfolglos waren.



Obige Ausführungen (1-6) lassen eine Erklärung dieser Reihenfolge der N-haltigen Verbindungen zu. Wie man sieht, sind die erstgenannten Verbindungen besonders geeignet für Kondensationsreaktionen zu Substanzen vom Typus des Carbazolsystems. Das wären also Körper, die bei hohen Temperaturen die Tendenz zur Dehydrierung und Weiterkondensation haben und so den Kontakt, wie oben gezeigt wurde, schädigen können.

Im Bericht Dr. Günther (21 2891 vom 25.3.43) wird ferner erwähnt, daß vorhydrierte Braun- und Steinkohlenschwelteermittelöl mit höheren Basenzahlen bzw. mit höherem N-Gehalt noch ebenso gut bensiniert und vorhydrierte Steinkohlenteer- oder Stein- und Braunkohleverflüssigungsmittelöle.

Auch diese Tatsache läßt sich durch obige Ausführungen erklären, denn im Schwelteer sind neben den in obiger Reihe genannten ersten Basen wie Anilin auch ebenso alle weiteren Basen wie Chinolin, Pyridin über vorhanden, während im Verflüssigungöl, wie die bisherigen Erfahrungen zeigen, Basen vom Typus Anilin vorherrschen.

gez. Boente

.....
.....
.....
.....
.....

Hydrierversuche mit spanischen Kohlen in Drehautoklaven.

(Vorläufige Ergebnisse)

Von den bei uns eingegangenen spanischen Kohleproben wurden K 1254 (Arinogrube), K 1255 (Anderragrube) und K 1256 Utrillasgrube) untersucht. Die beiden ersteren Proben haben 14 bzw. 10,7 % Asche, während Utrillaskohle 32,9 % Asche enthält. Nach der Elementaranalyse handelt es sich bei diesen Kohlen um Ältere sehr schwefelreiche Braunkohlen. Nach ihrem Aussehen, dem Schliffbild und besonders auch hinsichtlich ihrer Ascheszusammensetzung, die viel Kieselsäure und wenig CaO enthält, haben sie den Charakter von Steinkohlen. Auch ihr Verhalten bei der Umsetzung nach dem Schwimmsinkverfahren deutet auf Steinkohlecharakter hin. In der Elementaranalyse haben sie Ähnlichkeit mit Lignit Gardanne, sind jedoch noch sauerstoff- und schwefelreicher als dieser; die Asche des Lignit Gardanne hat viel CaO und wenig SiO₂ und gleicht der von Braunkohle.

Bei den Entaschungsversuchen, die von Dr. Lemme ausgeführt wurden, ließen sich Arino und Anderrakohle von 14 % bzw. 10,7 % auf 6 bis 8 % Asche mit ca. 93 % Ausbeute und die Utrillaskohle von 32,9 auf 6 % Asche entaschen. In Anbetracht des hohen Aschegehaltes erscheint dieses Ergebnis bei letzterer günstig.

Hydrierversuche wurden mit diesen Kohlen bei 350 und 600 atm ausgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle I und II im Vergleich zu Lignit Gardanne, Rheinischer Braunkohle und oberrechtl. Kohle K 1242 zusammengestellt.

Nachdem dürfte zwischen den 3 spanischen Kohlen, sofern sie auf etwa gleichen Aschegehalt entascht sind, keine erheblichen Unterschiede in der Hydrierfähigkeit vorhanden sein. Wegen des unterschiedlichen Aschegehaltes ist ein exakter Vergleich der Hydrierergebnisse nicht möglich. Von den 3 spanischen Kohlen scheint die Arinokohle (K 1254) etwas günstiger als die beiden anderen Proben zu sein. Schon bei 350 atm lassen sich die spanischen Kohlen gut abbauen und geben verhältnismäßig günstige Daten. Bei der Utrillaskohle (K 1256) ist der Einfluß des hohen Aschegehaltes in jeder Hinsicht groß. Im Vergleich zu Lignit Gardanne wurden mit den spanischen Kohlen mit etwa gleichem Aschegehalt nur wenig ungünstigere Ergebnisse erhalten; die Vergasung ist bei Lignit Gardanne etwas geringer. Rheinische Braunkohle, die viel jünger ist, gibt etwas besseren Asphalt und andererseits höhere Vergasung, wobei zu bemerken ist, daß bei dieser schwefelarmen Kohle nur Bayernmasse 2 % Schwefel zugesetzt wurde. Verglichen mit oberrechten Steinkohle K 1242 sind, wie zu erwarten war, die Unterschiede in den Hydrierergebnissen am größten.

ges. Graßl

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann
Dr. Lemme
Dr. Heilmann

21408

Tabelle I

Wärmeresistenz mit spanischen Kollon bei 320 atm im Zylinderbehälter

Minimale 3 Stufen, Reaktionszeit 3 Minuten, Temperatur: 420°C (23,5 bar)
 Anfeuchtung: 1:1 mit Steinkohlensulfid + FeSO₄ (9:1)
 Schichtdruck: ca. 320 atm. Füllungsgrad: ca. 10 %.

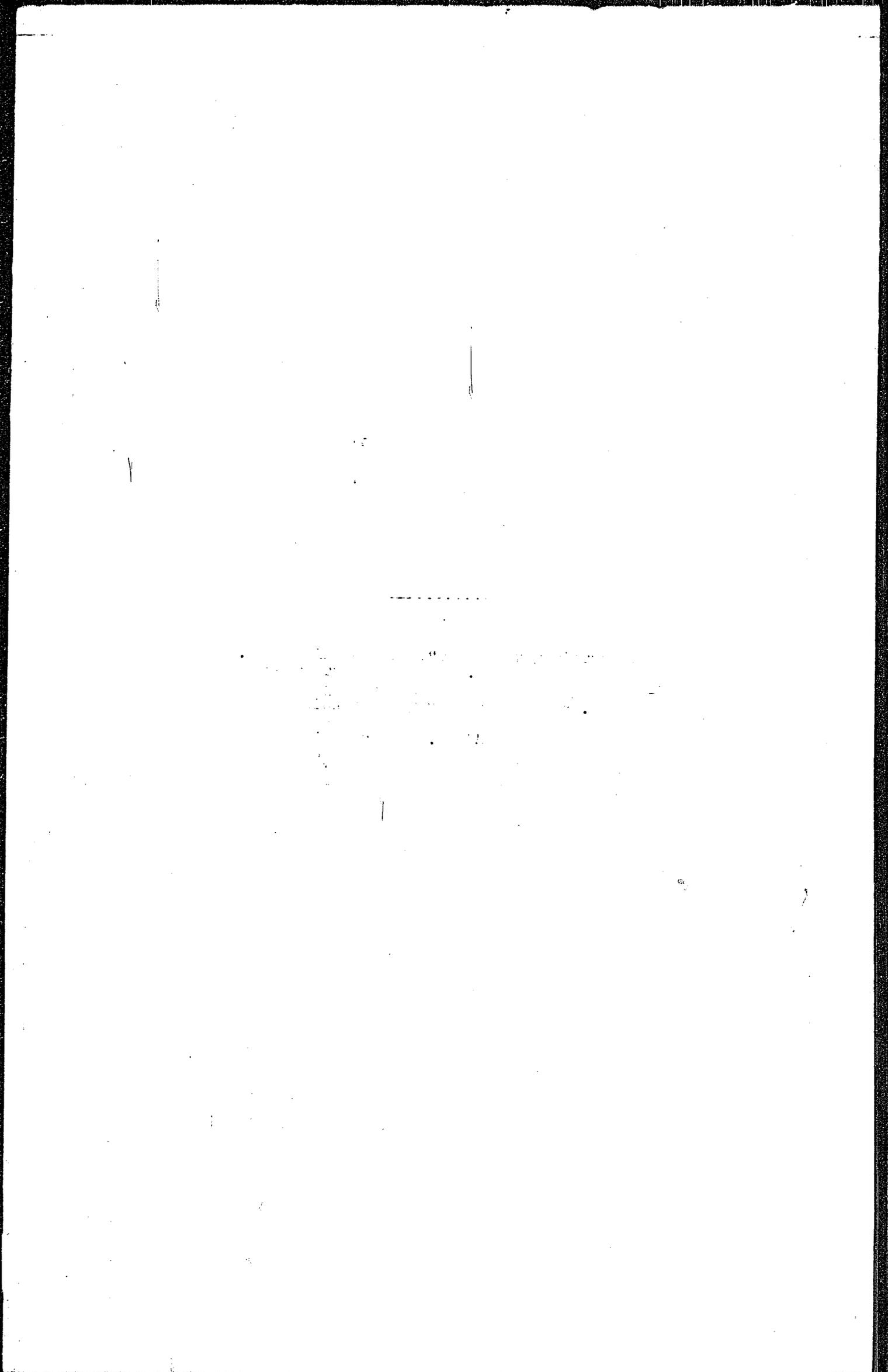
K o l l o	E 1254 v. 3.9.42 original (Ardura)	E 1255 v. 3.9.42 original (Ardura)	E 1256 v. 3.9.1942 Original lab. entachtet	E 1199 v. 30.6.42 Meth. Versuch Kohle	E 1242 v. 28.4.42 Reaktion lab. entachtet (Oberhalb)
3 Asche 1.2r.-Kohle	14,1	10,7	32,5 ca. 7	6,2	4,9
Katalysator	3 3 Bayer- masse	3 3 Bayer- masse	3 3 Bayer- masse	3 3 Bayer- masse 10% ein. Schwefel	1,25 200 1,56 200 0,5 200
Abbau Glycol-Gew. v. 0,1/100° 3 Asphalt 1.01 3 Neubildung bis 325° 3 Vergütung o. Neubildung -325 + Vergütung	99,9 1,070 2,9 65,7 18,1	96,1 1,072 ca. 4 69,5 80,7	94,2 1,044 1,9 110 20,2	100 1,092 2,5 75,6 22,3	99,5 1,070 6,8 57,5 20,5
Temperatur 40	25,5	25,5	25,6	25,5	25,5

Tabelle II

Wirkungsversuche mit spanischen Rohlen bei 600 atm im Drehstromverfahren.

Anzeigzeit: 3 Stunden, Reaktionszeit: 3 Stunden
 Anzeigzeit: 1 : 1 mit Stickstoffdruckverhältnis + Reoh (9 : 1)
 Höchstdruck: ca. 600 atm. Füllungsgrad: ca. 20 g

K o l o	K 1254 v. 3.9.42 lab. entascht (Arino)	K 1255 v. 3.9.42 original (Andorra)	K 1255 v. 3.9.42 lab. entascht (Andorra)	K 1135 v. 4.1.38 original (Sigsitz Gar- tense)	K 229 v. 30.6.42 Rhein-Bräu- grube (Gummi)	K 1242 v. 28.4.42 Beuthen-Feinlit- grube (Oberschl.)
g Asche 1. d. Str. Mahle	7,6	10,7	212,6	12,6	6,2	4,9
Katalysator	1,2% FeSO ₄ 1,5% H ₂ O ₂ 0,5% H ₂ S	1,2% FeSO ₄ 1,5% H ₂ O ₂ 0,5% H ₂ S	1,2% FeSO ₄ 1,5% H ₂ O ₂ 0,5% H ₂ S	3% Bayern.	3% Bayern. - 5% elem. Schwefel	1,2% FeSO ₄ 1,5% H ₂ O ₂ 0,5% H ₂ S
g Abben	99,7	99,3	99,4	100	100	97,4
Spez.-Gew. v. Öl/20°	1,040	1,042	1,042	1,014	1,050	1,056
g Asphalt 1.01	2,4	2,2	3,1	1,0	2,1	4,3
Neubildung bis 525°	96,3	92,5	116	133	67	62
Vergasung a.-Neubildung bis 525° + Vergasung	20,5	19,9	23,4	21,4	22,3	22,0
Temperatur m7	25 ¹	23,2	23,3	23,2	23,2	23,2



WS₂ als Kontakt für die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten.

1) Vergleich WS₂ und Ni.

Die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten wie Phenanthren, Anthracen, Pyren, Chrysen usw. wurde bisher, wie Literaturangaben zeigen, hauptsächlich mit Ni oder NiO als Kontakt durchgeführt. Die Reaktionszeit war s.Fl. sehr lang und man mußte verschiedentlich, um zur Perhydro - stufe zu gelangen, von teilweise hydrierten Produkten ausgehen, also in 2 Stufen arbeiten.

Dagegen kommt man mit WS₂ als Kontakt in kürzerer Zeit und zwar leicht in einer Stufe zu perhydrierten Substanzen.

2) Isomere

Bei den oben genannten perhydrierten Aromaten sind verschiedene Isomere möglich. Einzelne dieser Isomeren wurden bei der Perhydrierung mit Ni, wie die Literatur zeigt, aufgefunden.

Hiesige Versuche zeigen, daß bei der Perhydrierung mit WS₂ als Kontakt weitere neue Isomere perhydrierte Verbindungen entstehen.

Versuche liegen vor beim Pyren:

a) Hydrierung mit Nickel (2 isomere perhydrierte Verbindungen)

- | | |
|---|--|
| 1) $K_{P760}^{\circ} = 290-310^{\circ}$ | } Arbeiten von Smeykal und Kaufmann
Leuna (Ber.v. 17.9.31)
und Ituo Kagehira (O 1932 I 1959) |
| 2) $P = 68-89^{\circ}$ | |

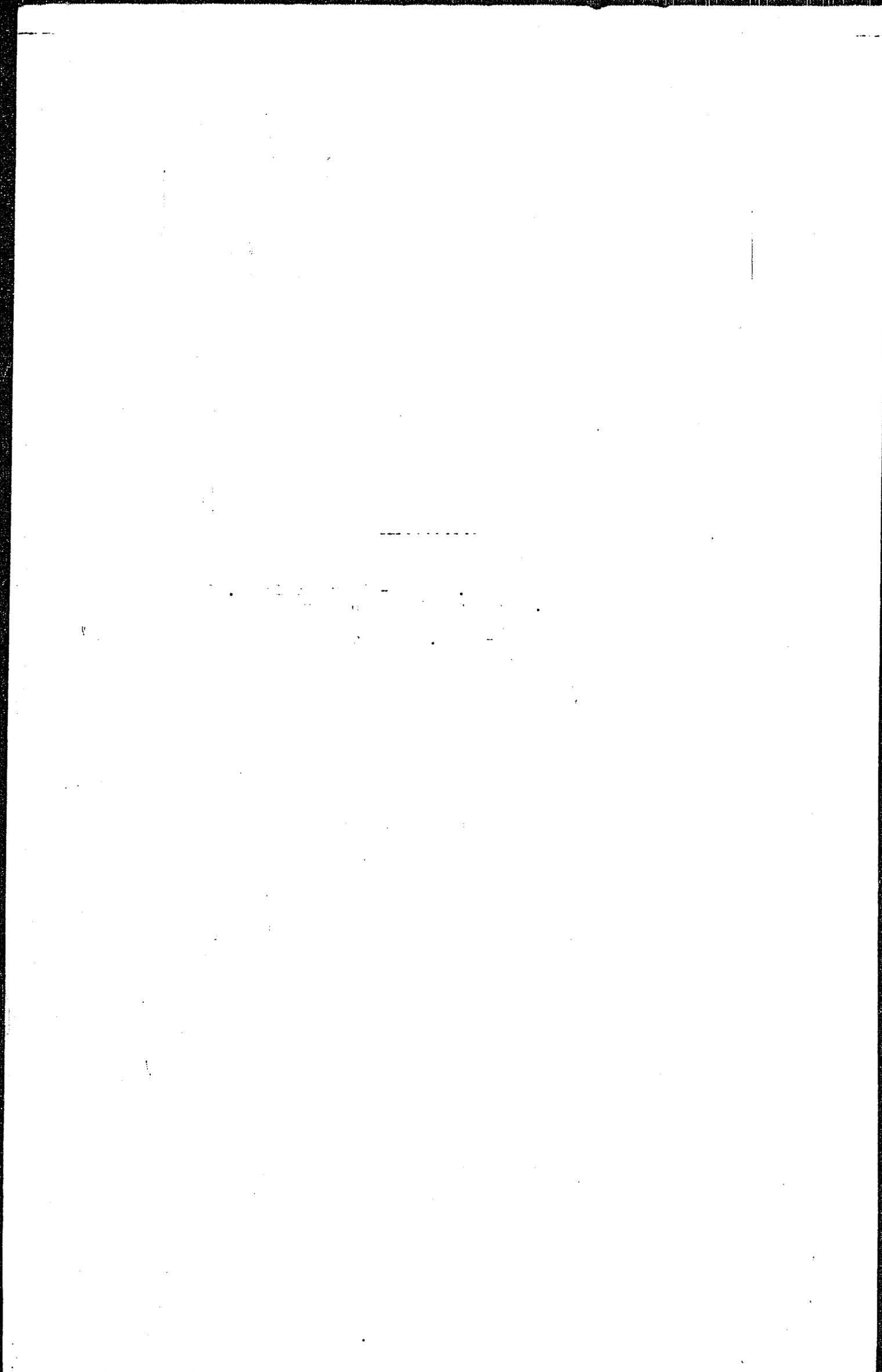
b) Hydrierung mit WS₂ (2 neue Isomere perhydrierte Verbindungen)

- | | |
|---|--|
| 1) $P = 104^{\circ}$ (Hauptprodukt ^x) | } hiesige Versuche,
in der Literatur noch nicht bekannt |
| 2) $P = 67^{\circ}$ | |

*) Bei den Kristallen, die von der Erprobungsstelle der Luftwaffe Rechlin in Specialdieselöl Lu 2 isoliert wurden, handelt es sich um dieses perhydrierte Pyren von $P = 104^{\circ}$ (nicht um Reten).

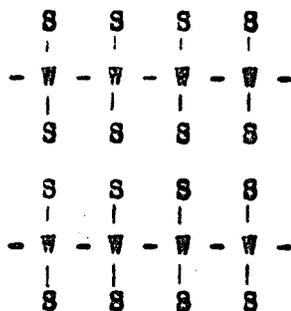
gez. Boente

21398



Zum Vortrag Frankfurt.

WS₂ ist ein einstoffkatalysator. Die meisten Herstellungsweisen führen zu einem wenig aktiven Kontakt. Seine Herstellung über eine Pseudomorphose ergibt einen hochaktiven Kontakt. WS₂, das aus einem Schichtgitter besteht,:



entsteht dabei in sperriger Form, wobei die Schichtgitterebenen wie Seiten eines Buches aufblättern (Gitterstörungen und Fehlstellen) und so die große Oberfläche schaffen.

Die Schwefelung des WO₂ zu WS₂ führt nicht zu so guten Ergebnissen,

Beim Verpressen zu Pillen bleibt die Sperrigkeit erhalten. Die Pillengröße hat bis zu 1 cm Durchmesser wenig Einfluß auf die Leistung.

Soweit es O zu hydrieren gilt, ist WS₂ der Prototyp der Hydrierkontakte. Das verwandte MoS₂ wirkt schwächer. Für beide ist typisch, daß sie wahrscheinlich den Hydrierwasserstoff an S gebunden halten. Gegensatz hierzu sind die Hydrierkontakte der 8. Gruppe, Ni, Co, Pd, Pt, die schon von Spuren von S vergiftet werden. Umgekehrt werden WS₂ und MoS₂ durch Sauerstoff geschädigt und zwar WS₂ mehr als MoS₂. 10 at Partialdruck von H₂O^x z.B. führt den größten Teil des wirksamen WS₂ selbst bei 200 at H₂-Druck rasch in WOS über, das inaktiv ist:



WOS läßt sich durch Schwefelung nicht mehr in ein voll wirksames WS₂ zurückführen.

WS₂ gibt in den ersten beiden Tagen seiner Wirksamkeit in Gasphase eine Leistungsspitze, die wieder verschwindet und dann einer etwas kleineren, aber gleichbleibenden Aktivität Platz macht. Man kann die Spitze als einen Aktivitätsbezirk 1. Ordnung deuten, der klein an Umfang, hochwirksam und sehr empfindlich ist, während der Bezirk 2. Ordnung weniger aktiv, weniger empfindlich ist und bleibt, wobei er die eigentliche Nutzarbeit verrichtet.

x) CO₂ wirkt viel schwächer als H₂O. Die hohe Empfindlichkeit gegen H₂O teilt WS₂ mit anderen hochaktiven Katalysatoren, wie AlCl₃, BF₃.

Bringt man den Kontakt in sauerstoffhaltigen z.B. asphalthaltigen Sumpf, so werden auch die Aktivitätsbezirke 2. Ordnung in kurzer Zeit (z.B. 1/4 Stunde) zerstört und übrig bleibt nur mehr eine geringe Aktivität (Bezirk 3. Ordnung).

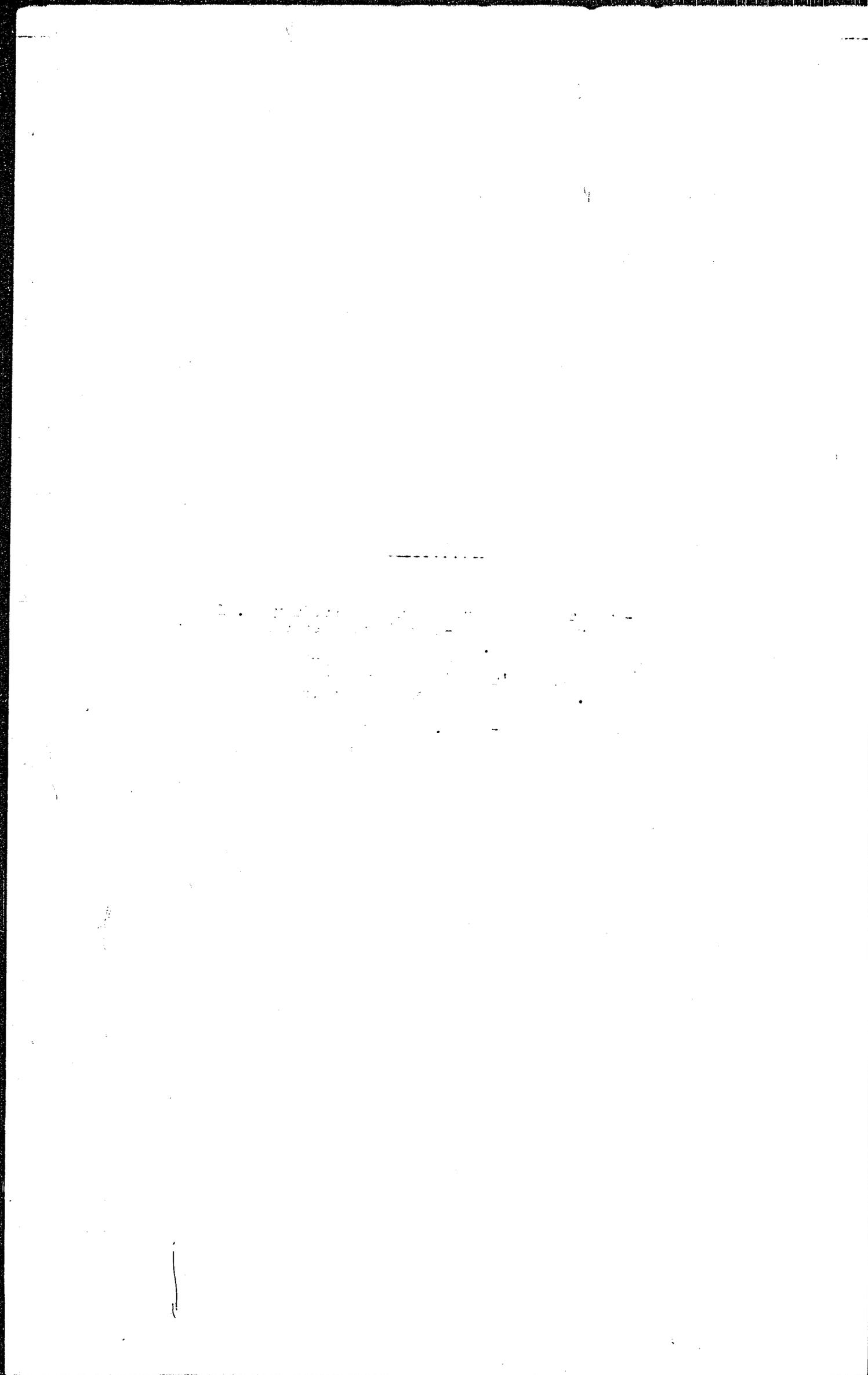
Die Aktivität 1. Ordnung zeigt sich im Vermögen, bestimmte Reaktionen schon bei gewöhnlicher Temperatur auszulösen, z.B. die Verbrennung von H_2 . Sie wird durch den Kontakt erst leicht bewirkt, hört aber dad auf, weil das gebildete Wasser die Kontaktfläche blockiert und ausserdem WS_2 teilweise in WOS überführt. Der Kontakt vermag aber dann noch in anderer Weise weiterzuwirken, indem er in feuchter Luft den Schwefel allmählich zu H_2SO_4 oxydiert. Das tut er beim Lagern immer dann, wenn feuchte Luft Zutritt hat.

Die hohe Aktivität des Kontakts führt in anderer Hinsicht wieder zu Einschränkungen in seiner Verwendung. So dehydriert er unter geeigneten Bedingungen so scharf und weitgehend, daß die adsorbierten Kohlenwasserstoffe rasch zu kondensierten Ringssystemen zusammenwachsen und auf dem Kontakt unverdaampfbar verbleiben. Diese irreversiblen Kondensationen vermehren sich soweit, daß eine merkliche Gewichtszunahme des Kontakts festzustellen ist. Sie lassen sich auch durch hohen H_2 -Druck nicht mehr rückgängig machen. Der Kontakt ist inaktiv geworden. Diese Erscheinung zeigt sich sehr deutlich bei Verwendung in einem unreinen Sumpf.

Die dehydrierende und kondensierende Wirkung läßt sich sehr leicht beobachten, wenn man eine Kontaktprobe, die an einer Federwaage hängt, bei 300° dem Dampf von z.B. Hexan aussetzt, wobei man die Gewichtszunahme laufend verfolgen kann. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in Minuten ein. Dann folgt eine weitere langsame Gewichtszunahme, die sich über Tage hinzieht. Durch scharfes Abpumpen läßt sich die Gewichtszunahme nicht mehr entfernen. Es sind durch Dehydrierung zu Stoffen höherer Ungesättigtheit irreversible Kondensationen entstanden, die die Katalysatoroberfläche bedecken und blockieren.

(Näher auszuführen wäre die Kontaktherstellung und die verschiedenen Verwendungsarten in der Technik).

gez. Michael



Reichsversuchsamt, Bearbeitung von Rohmaterialien der Fischer-
Synthese über Kontakt 5175 bei 590 st.

3. Mitteilung über Paraffinaffinität.

Zusammenfassung:

1. Rohmaterialien der Fischer-Synthese, die 40 bis 60 % über 500° siedende, für die Oxidation und Sulfidierung ungünstige Anteile enthalten, lassen sich durch hydrierende Spaltung über Kontakt 5175 bei 590 stü mit einer Ofenleistung von 0,9 kg/liter Kat./Stde. und mit 89 bis 99 %iger Ausbeute in Produktfraktionen, die in den gewünschten Molekulargewichtsbereichen von 140 bis 500 g fallen und den Anforderungen für Oxidation und Sulfidierung entsprechen. Es ist dabei erforderlich, unter Rückführung des in Ofenfallprodukt noch enthaltenen über 500° siedenden Anteils zu fahren. Mit Katalysator 90/10 sind die Ergebnisse ungünstiger.
2. Die Ofenleistung weist je nach der Art des Einspritzproduktes und der Aktivität des verwendeten Vanade-Nickel-Oberflächenkatalysators zwischen 11 und 22,9 stü Ofentemperatur ein ausgeglichenes Maximum auf. Bei tieferen Temperaturen sinkt die Leistung, weil die Anteile über 500° zu wenig gespritzt werden, bei höheren Temperaturen vermindert eine zu starke Mittelsteinbildung die Leistung. Aus Versuchen mit 5175-Paraffin ist zu schließen, dass sich die Leistungen bei Verarbeitung der Fischer-Paraffine durch Hydrierung des Rohmaterials noch wesentlich (etwa auf das Doppelte) steigern lassen könnten. Die Vergasung beträgt im Bereich der optimalen Leistung weniger als 1 %.
3. Die Abtrennung der für die Rückführung bestimmten Anteile über 500° aus dem Ofenfallprodukt kann erfolgen:
 - a) durch Vakuumdestillation,
 - b) durch Anordnung eines Heissabscheiders hinter den Ofen. Dabei wird ein Heissabscheiderprodukt für die Rückführung erhalten, das noch bis zu 50 % über 500° siedende Anteile enthält. Das in Hochdruck überdestillierende Produkt enthält nur wenige Prozent über 500° siedende Anteile und entspricht nach Abtrennung des Mittelsteins bis 100 % vollständig den Anforderungen für Oxidation und Sulfidierung. Die für den Heissabscheider erforderliche relativ hohe Temperatur

214241

von 440-600° bewirkt eine zusätzliche Aufspaltung des Produktes.)

- e) Durch Anwendung einer Hochdruckdestillationskolonne hinter dem Ofen, durch die im Vergleich zum Heißenbocheler eine schärfere Trennung des Ofenfallproduktes (in über und unter 500° siedende Anteile erreicht wird. (Überschneidung der Siedekurven nur etwa 10 %).
4. Da für die Schmierölsynthese durch Eracken und anschließende Polymerisation nach Angabe von Dr. Baumister auch Fischgras-Paraffine geeignet sind, die erhebliche Mengen über 500° siedende Anteile enthalten, kann in solchen Fällen auf die Durchführung der hochsiedenden Anteile verzichtet werden, wodurch die Ausbeute an brauchbarem Produkt um einige Prozente erhöht wird.
5. Bei der hydrierenden Raffination von Fischerparaffinen erfolgt eine quantitative Entfernung der geringen Mengen Sauerstoff, die bei der Schmierölherstellung zur Bildung saurer Öle führen können. Es ist deshalb auch bei Produkten mit günstigen Siedebereichen einehydrierende Raffination empfehlenswert.
6. Die Extraktwachsen können durch hydrierende Spaltung leicht in ausgezeichnete Ausgangsprodukte für die Paraffinoxydation von jedem geforderten Siedebereich übergeführt werden. In erster Linie die hydrierende Raffination vieler Paraffinwachsen aus der Erdölverarbeitung zu brauchbaren Produkten für die Schmierölsynthese führt¹⁾, ist es zur Verwitterung der Isostoffmasse zweckmäßig, die Syntheseparaffine ausschließlich der Oxidation zuzuführen und die Schmierölsynthesen mit hydrierten Erdölparaffinen zu versorgen.

Mitbearbeitet von
Dr. Mosde

gen. Peters
gen. Heilmann.

1) Vgl. 7. Mitteilung über Paraffinoxydation.

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden in 500 cm³ Gef. mit Ablaufvorrichtung bei 930 at durchgeführt.

Endgemenge:	Kontakt	3376 g Pallen
	Katalysator	0,8 kg/Liter Kat./Diad.
	Wasserstoff	1 m ³ /kg Paraffin
	Temperaturen	18,5 - 24 Millivolt.

Ein störungsfreier Betrieb war nur möglich, wenn alle Ein- und Ausgangeleitungen, die Einspritzpumpe mit Ansauggefäss, sowie Schmelze und Abscheider mit Mitteldruckdampf geheizt wurden. (Der hohe Schmelzpunkt bis ca. 95° der Extrahartwachs bewirkt bei Niederdruckdampf beheizten Apparaturen häufige Störungen durch Verstopfung.)

Untersuchung der Produkte.

Von den Gefallenprodukten wurden jeweils Proben von 500 g bei 9 mm Vakuum in folgende Fraktionen zerlegt:

Vakuumfraktion	entsprechend auf 760 mm
171-200) bzw. bis 179	240-270) bzw. bis 240
200-220) bzw. bis 200	270-290) bzw. bis 270
220-240)	290-310)
240-260)	310-330)
260-280) bzw. bis 260	330-350) bzw. bis 330
280-300) bzw. bis 280	350-370) bzw. bis 350
300-320) bzw. bis 300	370-390) bzw. bis 370
320-340) bzw. bis 320	390-410) bzw. bis 390
340-360) bzw. bis 340	410-430) bzw. bis 410
360-380) bzw. bis 360	430-450) bzw. bis 430
380-400) bzw. bis 380	450-470) bzw. bis 450
400-420) bzw. bis 400	470-490) bzw. bis 470
420-440) bzw. bis 420	490-510) bzw. bis 490
440-460) bzw. bis 440	510-530) bzw. bis 510
460-480) bzw. bis 460	530-550) bzw. bis 530
480-500) bzw. bis 480	550-570) bzw. bis 550
500-520) bzw. bis 500	570-590) bzw. bis 570
520-540) bzw. bis 520	590-610) bzw. bis 590
540-560) bzw. bis 540	610-630) bzw. bis 610
560-580) bzw. bis 560	630-650) bzw. bis 630
580-600) bzw. bis 580	650-670) bzw. bis 650
600-620) bzw. bis 600	670-690) bzw. bis 670
620-640) bzw. bis 620	690-710) bzw. bis 690
640-660) bzw. bis 640	710-730) bzw. bis 710
660-680) bzw. bis 660	730-750) bzw. bis 730
680-700) bzw. bis 680	750-770) bzw. bis 750
700-720) bzw. bis 700	770-790) bzw. bis 770
720-740) bzw. bis 720	790-810) bzw. bis 790
740-760) bzw. bis 740	810-830) bzw. bis 810
760-780) bzw. bis 760	830-850) bzw. bis 830
780-800) bzw. bis 780	850-870) bzw. bis 850
800-820) bzw. bis 800	870-890) bzw. bis 870
820-840) bzw. bis 820	890-910) bzw. bis 890
840-860) bzw. bis 840	910-930) bzw. bis 910
860-880) bzw. bis 860	930-950) bzw. bis 930
880-900) bzw. bis 880	950-970) bzw. bis 950
900-920) bzw. bis 900	970-990) bzw. bis 970
920-940) bzw. bis 920	990-1010) bzw. bis 990
940-960) bzw. bis 940	1010-1030) bzw. bis 1010
960-980) bzw. bis 960	1030-1050) bzw. bis 1030
980-1000) bzw. bis 980	1050-1070) bzw. bis 1050
1000-1020) bzw. bis 1000	1070-1090) bzw. bis 1070
1020-1040) bzw. bis 1020	1090-1110) bzw. bis 1090
1040-1060) bzw. bis 1040	1110-1130) bzw. bis 1110
1060-1080) bzw. bis 1060	1130-1150) bzw. bis 1130
1080-1100) bzw. bis 1080	1150-1170) bzw. bis 1150
1100-1120) bzw. bis 1100	1170-1190) bzw. bis 1170
1120-1140) bzw. bis 1120	1190-1210) bzw. bis 1190
1140-1160) bzw. bis 1140	1210-1230) bzw. bis 1210
1160-1180) bzw. bis 1160	1230-1250) bzw. bis 1230
1180-1200) bzw. bis 1180	1250-1270) bzw. bis 1250
1200-1220) bzw. bis 1200	1270-1290) bzw. bis 1270
1220-1240) bzw. bis 1220	1290-1310) bzw. bis 1290
1240-1260) bzw. bis 1240	1310-1330) bzw. bis 1310
1260-1280) bzw. bis 1260	1330-1350) bzw. bis 1330
1280-1300) bzw. bis 1280	1350-1370) bzw. bis 1350
1300-1320) bzw. bis 1300	1370-1390) bzw. bis 1370
1320-1340) bzw. bis 1320	1390-1410) bzw. bis 1390
1340-1360) bzw. bis 1340	1410-1430) bzw. bis 1410
1360-1380) bzw. bis 1360	1430-1450) bzw. bis 1430
1380-1400) bzw. bis 1380	1450-1470) bzw. bis 1450
1400-1420) bzw. bis 1400	1470-1490) bzw. bis 1470
1420-1440) bzw. bis 1420	1490-1510) bzw. bis 1490
1440-1460) bzw. bis 1440	1510-1530) bzw. bis 1510
1460-1480) bzw. bis 1460	1530-1550) bzw. bis 1530
1480-1500) bzw. bis 1480	1550-1570) bzw. bis 1550
1500-1520) bzw. bis 1500	1570-1590) bzw. bis 1570
1520-1540) bzw. bis 1520	1590-1610) bzw. bis 1590
1540-1560) bzw. bis 1540	1610-1630) bzw. bis 1610
1560-1580) bzw. bis 1560	1630-1650) bzw. bis 1630
1580-1600) bzw. bis 1580	1650-1670) bzw. bis 1650
1600-1620) bzw. bis 1600	1670-1690) bzw. bis 1670
1620-1640) bzw. bis 1620	1690-1710) bzw. bis 1690
1640-1660) bzw. bis 1640	1710-1730) bzw. bis 1710
1660-1680) bzw. bis 1660	1730-1750) bzw. bis 1730
1680-1700) bzw. bis 1680	1750-1770) bzw. bis 1750
1700-1720) bzw. bis 1700	1770-1790) bzw. bis 1770
1720-1740) bzw. bis 1720	1790-1810) bzw. bis 1790
1740-1760) bzw. bis 1740	1810-1830) bzw. bis 1810
1760-1780) bzw. bis 1760	1830-1850) bzw. bis 1830
1780-1800) bzw. bis 1780	1850-1870) bzw. bis 1850
1800-1820) bzw. bis 1800	1870-1890) bzw. bis 1870
1820-1840) bzw. bis 1820	1890-1910) bzw. bis 1890
1840-1860) bzw. bis 1840	1910-1930) bzw. bis 1910
1860-1880) bzw. bis 1860	1930-1950) bzw. bis 1930
1880-1900) bzw. bis 1880	1950-1970) bzw. bis 1950
1900-1920) bzw. bis 1900	1970-1990) bzw. bis 1970
1920-1940) bzw. bis 1920	1990-2010) bzw. bis 1990
1940-1960) bzw. bis 1940	2010-2030) bzw. bis 2010
1960-1980) bzw. bis 1960	2030-2050) bzw. bis 2030
1980-2000) bzw. bis 1980	2050-2070) bzw. bis 2050
2000-2020) bzw. bis 2000	2070-2090) bzw. bis 2070
2020-2040) bzw. bis 2020	2090-2110) bzw. bis 2090
2040-2060) bzw. bis 2040	2110-2130) bzw. bis 2110
2060-2080) bzw. bis 2060	2130-2150) bzw. bis 2130
2080-2100) bzw. bis 2080	2150-2170) bzw. bis 2150
2100-2120) bzw. bis 2100	2170-2190) bzw. bis 2170
2120-2140) bzw. bis 2120	2190-2210) bzw. bis 2190
2140-2160) bzw. bis 2140	2210-2230) bzw. bis 2210
2160-2180) bzw. bis 2160	2230-2250) bzw. bis 2230
2180-2200) bzw. bis 2180	2250-2270) bzw. bis 2250
2200-2220) bzw. bis 2200	2270-2290) bzw. bis 2270
2220-2240) bzw. bis 2220	2290-2310) bzw. bis 2290
2240-2260) bzw. bis 2240	2310-2330) bzw. bis 2310
2260-2280) bzw. bis 2260	2330-2350) bzw. bis 2330
2280-2300) bzw. bis 2280	2350-2370) bzw. bis 2350
2300-2320) bzw. bis 2300	2370-2390) bzw. bis 2370
2320-2340) bzw. bis 2320	2390-2410) bzw. bis 2390
2340-2360) bzw. bis 2340	2410-2430) bzw. bis 2410
2360-2380) bzw. bis 2360	2430-2450) bzw. bis 2430
2380-2400) bzw. bis 2380	2450-2470) bzw. bis 2450
2400-2420) bzw. bis 2400	2470-2490) bzw. bis 2470
2420-2440) bzw. bis 2420	2490-2510) bzw. bis 2490
2440-2460) bzw. bis 2440	2510-2530) bzw. bis 2510
2460-2480) bzw. bis 2460	2530-2550) bzw. bis 2530
2480-2500) bzw. bis 2480	2550-2570) bzw. bis 2550
2500-2520) bzw. bis 2500	2570-2590) bzw. bis 2570
2520-2540) bzw. bis 2520	2590-2610) bzw. bis 2590
2540-2560) bzw. bis 2540	2610-2630) bzw. bis 2610
2560-2580) bzw. bis 2560	2630-2650) bzw. bis 2630
2580-2600) bzw. bis 2580	2650-2670) bzw. bis 2650
2600-2620) bzw. bis 2600	2670-2690) bzw. bis 2670
2620-2640) bzw. bis 2620	2690-2710) bzw. bis 2690
2640-2660) bzw. bis 2640	2710-2730) bzw. bis 2710
2660-2680) bzw. bis 2660	2730-2750) bzw. bis 2730
2680-2700) bzw. bis 2680	2750-2770) bzw. bis 2750
2700-2720) bzw. bis 2700	2770-2790) bzw. bis 2770
2720-2740) bzw. bis 2720	2790-2810) bzw. bis 2790
2740-2760) bzw. bis 2740	2810-2830) bzw. bis 2810
2760-2780) bzw. bis 2760	2830-2850) bzw. bis 2830
2780-2800) bzw. bis 2780	2850-2870) bzw. bis 2850
2800-2820) bzw. bis 2800	2870-2890) bzw. bis 2870
2820-2840) bzw. bis 2820	2890-2910) bzw. bis 2890
2840-2860) bzw. bis 2840	2910-2930) bzw. bis 2910
2860-2880) bzw. bis 2860	2930-2950) bzw. bis 2930
2880-2900) bzw. bis 2880	2950-2970) bzw. bis 2950
2900-2920) bzw. bis 2900	2970-2990) bzw. bis 2970
2920-2940) bzw. bis 2920	2990-3010) bzw. bis 2990
2940-2960) bzw. bis 2940	3010-3030) bzw. bis 3010
2960-2980) bzw. bis 2960	3030-3050) bzw. bis 3030
2980-3000) bzw. bis 2980	3050-3070) bzw. bis 3050
3000-3020) bzw. bis 3000	3070-3090) bzw. bis 3070
3020-3040) bzw. bis 3020	3090-3110) bzw. bis 3090
3040-3060) bzw. bis 3040	3110-3130) bzw. bis 3110
3060-3080) bzw. bis 3060	3130-3150) bzw. bis 3130
3080-3100) bzw. bis 3080	3150-3170) bzw. bis 3150
3100-3120) bzw. bis 3100	3170-3190) bzw. bis 3170
3120-3140) bzw. bis 3120	3190-3210) bzw. bis 3190
3140-3160) bzw. bis 3140	3210-3230) bzw. bis 3210
3160-3180) bzw. bis 3160	3230-3250) bzw. bis 3230
3180-3200) bzw. bis 3180	3250-3270) bzw. bis 3250
3200-3220) bzw. bis 3200	3270-3290) bzw. bis 3270
3220-3240) bzw. bis 3220	3290-3310) bzw. bis 3290
3240-3260) bzw. bis 3240	3310-3330) bzw. bis 3310
3260-3280) bzw. bis 3260	3330-3350) bzw. bis 3330
3280-3300) bzw. bis 3280	3350-3370) bzw. bis 3350
3300-3320) bzw. bis 3300	3370-3390) bzw. bis 3370
3320-3340) bzw. bis 3320	3390-3410) bzw. bis 3390
3340-3360) bzw. bis 3340	3410-3430) bzw. bis 3410
3360-3380) bzw. bis 3360	3430-3450) bzw. bis 3430
3380-3400) bzw. bis 3380	3450-3470) bzw. bis 3450
3400-3420) bzw. bis 3400	3470-3490) bzw. bis 3470
3420-3440) bzw. bis 3420	3490-3510) bzw. bis 3490
3440-3460) bzw. bis 3440	3510-3530) bzw. bis 3510
3460-3480) bzw. bis 3460	3530-3550) bzw. bis 3530
3480-3500) bzw. bis 3480	3550-3570) bzw. bis 3550
3500-3520) bzw. bis 3500	3570-3590) bzw. bis 3570
3520-3540) bzw. bis 3520	3590-3610) bzw. bis 3590
3540-3560) bzw. bis 3540	3610-3630) bzw. bis 3610
3560-3580) bzw. bis 3560	3630-3650) bzw. bis 3630
3580-3600) bzw. bis 3580	3650-3670) bzw. bis 3650
3600-3620) bzw. bis 3600	3670-3690) bzw. bis 3670
3620-3640) bzw. bis 3620	3690-3710) bzw. bis 3690
3640-3660) bzw. bis 3640	3710-3730) bzw. bis 3710
3660-3680) bzw. bis 3660	3730-3750) bzw. bis 3730
3680-3700) bzw. bis 3680	3750-3770) bzw. bis 3750
3700-3720) bzw. bis 3700	3770-3790) bzw. bis 3770
3720-3740) bzw. bis 3720	3790-3810) bzw. bis 3790
3740-3760) bzw. bis 3740	3810-3830) bzw. bis 3810
3760-3780) bzw. bis 3760	3830-3850) bzw. bis 3830
3780-3800) bzw. bis 3780	3850-3870) bzw. bis 3850
3800-3820) bzw. bis 3800	3870-3890) bzw. bis 3870
3820-3840) bzw. bis 3820	3890-3910) bzw. bis 3890
3840-3860) bzw. bis 3840	3910-3930) bzw. bis 3910
3860-3880) bzw. bis 3860	3930-3950) bzw. bis 3930
3880-3900) bzw. bis 3880	3950-3970) bzw. bis 3950
3900-3920) bzw. bis 3900	3970-3990) bzw. bis 3970
3920-3940) bzw. bis 3920	3990-4010) bzw. bis 3990
3940-3960) bzw. bis 3940	4010-4030) bzw. bis 4010
3960-3980) bzw. bis 3960	4030-4050) bzw. bis 4030
3980-4000) bzw. bis 3980	4050-4070) bzw. bis 4050
4000-4020) bzw. bis 4000	4070-4090) bzw. bis 4070
4020-4040) bzw. bis 4020	4090-4110) bzw. bis 4090
4040-4060) bzw. bis 4040	4110-4130) bzw. bis 4110
4060-4080) bzw. bis 4060	4130-4150) bzw. bis 4130
4080-4100) bzw. bis 4080	4150-4170) bzw. bis 4150
4100-4120) bzw. bis 4100	4170-4190) bzw. bis 4170
4120-4140) bzw. bis 4120	4190-4210) bzw. bis 4190
4140-4160) bzw. bis 4140	4210-4230) bzw. bis 4210
4160-4180) bzw. bis 4160	4230-4250) bzw. bis 4230
4180-4200) bzw. bis 4180	4250-4270) bzw. bis 4250
4200-4220) bzw. bis 4200	4270-4290) bzw. bis 4270
4220-4240) bzw. bis 4220	4290-4310) bzw. bis 4290
4240-4260) bzw. bis 4240	4310-4330) bzw. bis 4310
4260-4280) bzw. bis 4260	4330-4350) bzw. bis 4330
4280-4300) bzw. bis 4280	4350-4370) bzw. bis 4350
4300-4320) bzw. bis 4300	4370-4390) bzw. bis 4370
4320-4340) bzw. bis 4320	4390-4410) bzw. bis 4390
4340-4360) bzw. bis 4340	4410-4430) bzw. bis 4410
4360-4380) bzw. bis 4360	4430-4450) bzw. bis 4430
4380-4400) bzw. bis 4380	4450-4470) bzw. bis 4450
4400-4420) bzw. bis 4400	4470-4490) bzw. bis 4470
4420-4440) bzw. bis 4420	4490-4510) bzw. bis 4490
4440-4460) bzw. bis 4440	4510-4530) bzw. bis 4510
4460-4480) bzw. bis 4460	4530-4550) bzw. bis 4530
4480-4500) bzw. bis 4480	4550-4570) bzw. bis 4550
4500-4520) bzw. bis 4500	4570-4590) bzw. bis 4570

- 5) einen Vakuumrückstand über 400° aus Extrahartparaffin Schaffgotsch P 1555 vom 15.11.43. (Das Restillat bis 400° wurde von Dr. Baumgarter auf die Eignung für die Schmierölkonzentration untersucht und geeignet befunden. Vgl. Bericht Ammon-Labor vom 23.1.1949 (Hochdruck 89809)).
- 6) einen Heissabscheider-Sammelprodukt aus Versuchen mit Schaffgotschparaffin P 1555 vom 12.12. und 31.12.42.
- 7) einem Gemisch von P 1555 vom 31.12.42 und Heissabscheider-Sammelprodukt (Rückführung) 1:1.
- 8) P 1555 in Verdünnung 1:1 mit einer Leichtölfraction 180-260 aus Bruchsaler Gasöl P 1209.
- 9) Ein synthetisches Hartparaffin der Essener Steinkohlen A.G. in Bergkamen wurde nur analytisch untersucht, weil nur eine kleine Probe zur Verfügung stand.

In der Sahlentafel 1 sind die analytischen Daten der Ausgangsmaterialien zusammengestellt und in Abb. 1 ist das Siedeverhalten der Ringspritzprodukte graphisch dargestellt. Dabei ist in der Fraktion bis 370° (300° Vakuum) die 340° Grenze (175° im Vakuum) durch einen grünen Strich und in der Fraktion 407 bis 510° (300-325° im Vakuum) die 300° Grenze (315° bei 9 mm Vakuum) rot eingezeichnet.

Man erkennt, dass die Siedekurven und die übrigen analytischen Daten des synthetischen Hartparaffins der Essener Steinkohlen A.G., Bergkamen und des Extrahartwachses P 1555 der Gesellschaft Viktor Haezel fast vollkommen übereinstimmen.

Die 3 Lieferungen Extrahartwachs P 1555 Schaffgotsch haben gegenüber den zwei erstgenannten Proben wesentlich weniger tiefer siedende Anteile und mehr Vakuumrückstand. Im übrigen zeigen diese drei Proben untereinander ganz beträchtliche Unterschiede in Siedeverhalten.

Bei allen Proben entsprechen die physikalischen Eigenschaften weitgehend denen der Normalparaffine gleicher Siedelage.

Der Zweck der hydrierenden Verarbeitung dieser Produkte kann demnach neben einer hydrierenden Raffination (Entfernung von Sauerstoff, Aufhydrierung von Ungesättigten und Isomerisierung der Produkte) nur eine Spaltung der über 300° siedenden Anteile sein, bei der möglichst hohe Ausbeuten an Normalparaffinen im erstgenannten Siedebereich 140-300° erhalten werden.

Versuchsschlussatz.

In der Sahlentafel 2 sind die wichtigsten Ergebnisse aller Versuche mit Kat. 678 den Eigenschaften der Ringspritzprodukte (Spalten 1 bis 6) gegenübergestellt.

Die Spalte 9 enthält die Hydriertemperatur und Spalte 10 die des Heissabscheiders. Die Eigenschaften der hydrierten Produkte sind in den Spalten 11 bis 13 wiedergegeben. Vom der betreffenden Versuch mit Heissabscheider ausgeführt worden ist, un-

den Reissabscheider- und Abstreifer-Produkt getrennt untersucht; in diesen Fällen wurden in die Tabelle die aus diesen beiden Untersuchungen errechneten Werte des Gesamtanfalles eingesetzt.

Der Wert in Spalte 19: $\frac{\text{Gew.} \% \text{ über } 340^{\circ} \text{ in Anfall}}{\text{Gew.} \% \text{ über } 340^{\circ} \text{ in Anfall pro Liter}}$

gibt ein Mass für die Ausbeute für den Fall, dass die darin noch enthaltenen über 300° siedenden Anteile bei der Schmierölsynthese nicht stören, also bei der Hydrierung nicht zurückgeführt werden müssen. Der Prozentsatz dieser Ausbeute an Paraffin, das im Gebiet $340-500^{\circ}$ siedet, ist in Spalte 20 angegeben.

Der Wert in Spalte 21:

$\frac{\text{Gew.} \% \text{ der Fraktion } 340-500^{\circ}}$

$\frac{\text{Gew.} \% \text{ Mittelölsbildung} + \text{Gew.} \% \text{ Frakt. } 340-500^{\circ}}$

gibt die Ausbeute an Paraffin wieder, das in geforderten Siedebereich $340-500^{\circ}$ liegt, wobei vorausgesetzt wird, dass die über 300° siedenden Anteile zurückgeführt wurden.

Spalte 22 gibt die beim Fahren mit Rückführung über 300° erzielte Leistung in kg Fraktion $340-500^{\circ}$ / je Liter Kohalt und Stunde wieder.

Nach Angaben von Dr. Baumister lässt sich das Extrahierparaffin von Schaffgotsch im Gegensatz zu dem Extrahierwachs von Viktor Haugel in der Krackstufe der Schmierölsynthese schlecht verarbeiten.

Aus den Zahlen der Tabelle 2 geht hervor, dass bei der hydrierenden Verarbeitung solche charakteristischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten nicht vorhanden sind. In Besonderen ist z. B. ein Unterschied in der Menge der hochsiedenden Anteile über 300° praktisch ohne Einfluss auf die Hydrierergebnisse.

Wohl erfordert das Extrahierparaffin Schaffgotsch zur Erzielung maximaler Leistung etwas höhere Arbeitstemperaturen, z. B. 22 at gegenüber 21,5 bei dem Extrahierwachs von Viktor Haugel, die hydrierten Produkte unterscheiden sich aber kaum. Die Ausbeute ist bei dem Schaffgotschprodukt einige Prozent niedriger, die Leistung nur unwesentlich kleiner.

~~Einzigartig für physikalischen Eigenschaften die von Schaffgotsch~~
~~erhaltenen Extrahierparaffin unterscheidet sich von dem von Viktor~~
~~Haugel erhaltenen Extrahierparaffin.~~

In Siedepunkt-Sichte-Diagramm liegen die Punkte für alle Fraktionen zwischen 340 und 500° der vielen untersuchten Hydrierprodukte auf der Geraden, die dem Normalparaffin entspricht, bzw. an unteren Ende des "Säurepunktes". Abweichungen treten lediglich bei den höchst siedenden Fraktionen auf, die gewisse für die Oxidation ungenügend sind. Abb. 2 zeigt die Siedepunkt-Versuchsergebnisse mit P 1545 Extrahierwachs Viktor Haugel.

In Siedepunkt-Sichte-Diagramm (Abb. 3) und in Siedepunkt-Säurepunkte-Diagramm (Schmierölsänder) (Abb. 4) liegen die den eig-

erkennt ausserdem, dass bei extrem hohen Hydriertemperaturen die Heuleistungen schliesslich negative Werte annehmen, was durch die zunehmende Aufspaltung der Anteile im erwünschten Siedebereich bedingt ist.

Bei dem Schaffgotsch-Produkt P 1997 ist das Heuleistungs-Maximum bedeutend höher als bei dem Produkt P 1948 von Viktor Raugel, entsprechend dem grösseren Gehalt an hochsiedenden Anteilen in P 1997.

Für die technische Verarbeitung folgt aus diesen Versuchen, dass zur Erzielung maximaler Ausbeuten und Leistungen ein für jedes Produkt verschiedenes, sehr enges Temperaturgebiet eingehalten werden muss.

Welche Veränderungen die Vakuum-Siedekurven eines Produktes (P 1948 Viktor Raugel) bei steigender Hydriertemperatur erleiden, ist aus Abb. 6 links zu ersehen. Aus derartigen Diagrammen wurde wie in Abb. 6 durch gestrichelte Linien dargestellt ist, jeweils der mittlere Siedepunkt (50 % Punkt) der Vakuumfraktion 175-319 entsprechend der Fraktion 140-300 bei 760 mm graphisch ermittelt. In rechten Teil der Abb. 6 sind diese mittleren Siedepunkte gegen die Hydriertemperatur aufgetragen. Die Darstellung zeigt, dass in der Fraktion 140-300 des Ausgangsproduktes der 50 % Punkt 95° oberhalb des arithmetischen Mittels der Siedegrenzen liegt und dass mit steigender Hydriertemperatur der 50 % Punkt zunächst langsam und dann steil abfällt. Bei einer Hydriertemperatur von 24 Milligrad liegt der 50 % Punkt bereits 95° unterhalb des arithmetischen Mittels der Siedegrenzen.

Versuche mit Mittelölverdünnung.

Um die Mittelölbildung bei der Spaltung möglichst herabzusetzen, wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen das Hauptparaffin in Mischung 1:1 mit einer Leichtölfraktion 110-200 aus Brauchöl (Casei P 180) zur Anwendung kam. Die nachträgliche Abtrennung des Verdünnungsmittels sollte durch die Siedelinie von 180° zwischen dem Siedebeginn des Extraktwachses und dem Siedepunkt des Leichtöls erleichtert werden. Nach Durchföhrung der Hydrierversuche wurden 50 % des Anfallproduktes abdestilliert und verworfen. Der höher-siedende Rest wurde ebenso untersucht wie bei den Versuchen ohne Verdünnung.

In der Tabelle 2 sind die Versuche mit Mittelölverdünnung in den Absätzen 5 und 6 verzeichnet. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit dem unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Verdünnung angeführten Versuch bei 21,5 m² in Absatz 5 zeigt, dass die Spaltung durch Mittelölverdünnung praktisch nicht beeinflusst wird. Bei den physikalischen Eigenschaften der Hydrierprodukte wurde nur beim Siedepunkt ein Unterschied von wenigen Gradn beobachtet.

Das Fahren mit Mittelölverdünnung bringt demnach, abgesehen von einer geringen Verbesserung der Heuleistung an Produkt im Siedebereich 140-300 ° keinen Vorteil.

solchen Fraktionen der Hydrierprodukte entsprechenden Punkte in der Mehrzahl bei niedrigeren spezifischen Gewichten und in vielen Fällen bei höheren Anilinpunkten als der unteren bzw. oberen Grenze der "Schmelzgebiete" entspricht. Diese Grenzen entsprechen, wie ein Vergleich mit Literaturwerten über spez. Gewichte von isolierter Normal-Paraffine bekannter C-Zahl ergibt, den Daten der Normalparaffine. Höhere Anilinpunkte und niedrigere Dichten sind theoretisch nicht möglich.

Diese bei unseren Produkten, die tatsächlich nur aus Paraffin-kohlenwasserstoffen bestehen, zu niedrige spez. Gewichte und zu hohe Anilinpunkte der Fraktionen gefunden werden, kann nicht auf Analysefehler zurückgeführt werden, sonst müssten diese Fehler auch im Siedepunkt-Dichte-Diagramm in Erscheinung treten. Zur Beurteilung der gefundenen Abweichungen muss angenommen werden, dass bei der Destillation der Paraffingemische die Molfraktion bestimmter C-Zahl bei höherer Temperatur überdestillieren, als dem Siedepunkt der isolierten Paraffine gleicher C-Zahl entspricht.

Einfluss der Reaktionstemperatur.

Die Spaltung tritt bei Verwendung des Kontaktes 8376 bei 20,9 Millivolt deutlich in Erscheinung. Es werden bei dieser Temperatur etwa 2 bis 3 % Mittelöl neu gebildet. Mit steigender Temperatur steigt die Spaltung in der Weise an, dass bei u. B. 22,9 mV 15 - 20 % Mittelöl entstehen. Bei noch höherer Temperatur tritt eine weitgehende Aufspaltung zu Mittelöl ein (bei 24 mV fast 30 %). In der Abb. 9 sind diese Verhältnisse links oben für das Produkt 1948 von Viktor Kumpel und links unten für P 1957 von Schaffgotsch graphisch dargestellt. Man ersieht daraus, dass die Spaltung bei P 1957 stärker von der Reaktionstemperatur beeinflusst wird als bei P 1948. In welcher Weise mit zunehmender Hydrieratemperatur und Spaltung (bei Durchführung der über 90% siedenden Anteile) die Ausbeute an Produkt im Siedebereich 140-200° abnimmt, ist aus den beiden Kurven Abb. 9 rechts oben zu ersehen.

Die Leistung in kg Fraktion 140-200° je Liter Kontaktstrom und Stunde steigt bei steigender Spalttemperatur zunächst in Gebiet geringer Spaltung einen steilen Anstieg. Die voll ausgeprägten Leistungskurven (Abb. 9 rechts unten) durchlaufen bei 21,9 mV für P 1948 und bei 22,9 mV für P 1957 ein Maximum. Bei höheren Temperaturen fällt die Leistung infolge der starken Mittelölentwicklung wieder steil ab.

Es ergibt sich daraus, dass bei einer Leistung von mehr als 0,9 (bei Durchsatz 0,9) bei beiden Produkten eine Ausbeute an Paraffin 140-200° von über 90% zu erzielen ist, wobei 20 bis 30 % beschwerende Anteile zurückgeführt werden müssen.

Betrachtet man jetzt die Leistung an Fraktion 140-200° nur den Anteil der Leistung, der ausschließlich an der im Hauptprodukt schon vorhandenen Menge an solchen Anteilen 140-200°, also der Spaltung (gestrichelte Kurven in Abb. 9 rechts unten, die in 10-%-Schritt überzeichnung gezeichnet sind), so erscheinen die oben produzierten Maxima bei den gleichen Temperaturen, aber viel ausgeprägter. Man

Versuche mit Vakuumrückstand aus Extrahartparaffin
Schaffgotsch.

Die in der letzten Spalte (23) der Zahlentafel 2 angegebenen Neuleistungen, d.h. kg Fraktion 340-500°, die je Liter Kontaktraum und Stunde zu den bereits im Einspritsprodukt vorhandenen Anteilen dieses Siedebereiches, bei der hydrierenden Raffination hinzu kommen, sind sehr niedrig. Das liegt daran, dass gleichzeitig mit der Spaltung der hochsiedenden Anteile über 500° zu Anteilen im Siedebereich 340-500°, die dort schon vorhandenen Anteile s.T. zu Mittelöl bis 340° gespalten werden.

Es müsste deshalb von Vorteil sein, vor der hydrierenden Raffination, die bis 500° siedenden Anteile möglichst weitgehend abzutrennen und da sie in ihren Eigenschaften bereits den Anforderungen der Oxidation und der Schmierölsynthese entsprechen - direkt diesen Prozessen zuzuführen, während der Rückstand allein hydrierend gespalten wird.

Der verarbeitete Vakuumrückstand über 460° aus P 1553 vom 18.11.42, der bei Dr. Gering aus einer 100 kg-Probe hergestellt worden ist, enthielt noch 41 % bis 500° siedende Anteile, also sogar noch etwas mehr als die P 1553-Probe vom 12.12.43 mit 36 %.

Vergleicht man die Neuleistung, die mit diesen beiden Proben mit 40 bzw. 36 % bis 500° siedenden Anteilen erzielt wurde, mit den Neuleistungen bei Verwendung von Produkten mit 96 und 61 % der gleichen Fraktion (P 1946 u. P 1953 vom 18.11.42), so ist in der Neuleistung deutlich der Vorteil festzustellen, der durch Verwendung von Einspritsprodukten mit möglichst viel hochsiedenden Anteilen gegeben ist. Es ist danach empfehlenswert, aus den synthetischen Hartparaffinen möglichst alle bis 500° siedenden Anteile vor der hydrierenden Verarbeitung abzutrennen.

Versuche mit Heissabscheider.

Um bei der Abtrennung der über 500° siedenden Anteile aus dem Anfallprodukt, die zurückgeführt werden sollen, die Vakuumdestillation zu vermeiden, wurde versucht, die Trennung durch einen Heissabscheider zu erzielen, der hinter den Ofen angeordnet war. Die Zahlentafel 3 gibt die Versuchsergebnisse wieder. Für jeden Versuch sind in der Tabelle jeweils für das am Heissabscheider (H.A.) und für das am Abstreifer, der bei der verwendeten Apparatur ein Schauglas (S.G.) war, entspannte Produkt der stündliche Anfall in Gramm, die Siedekurve, und die physikalischen Eigenschaften angegeben. Neben dem Schauglasprodukt sind die Ausbeuten und Leistungen in der gleichen Art angegeben, wie in Tabelle 3. (Die Spalten in dieser Tabelle 3 tragen entsprechende Bezifferung wie in Tabelle 2). Die in Spalte 19 angegebene Ausbeute:

1 > 340 in Anfall
2 > 340 in Einspritsprodukt

gilt unter der Annahme, dass das Schauglasprodukt nach Abtrennung

des Mittels für die Weiterverwendung für die Schmierölsynthese geeignet ist, ohne vorher die noch darin enthaltenen 2 bis 11 % über 900° siedenden Anteile abzutrennen, und weiter liegt hierbei die Annahme zugrunde, dass das Heissabscheiderprodukt als Rückführprodukt benützt wird.

Bei jedem Versuch (Absatz der Tabelle) sind jeweils in der dritten Zeile, die aus Heissabscheider- und Schauglas-Produkt errechneten Werte für das Gesamtprodukt angeführt. Aus den Zahlen der Spalte 11 bzw. Spalte 19 ist ersichtlich, dass die Ausbeute, die sich aus dem Gesamtprodukt, unter der Annahme einer vollständigen Rückführung der über 900° siedenden Anteile, errechnet, bei allen Versuchen einige Prozente höher liegt und zwar 3 bis 19 %, als die in der jeweils zweiten Zeile angegebenen Ausbeute bei Rückführung der Heissabscheiderprodukte, die noch bis zu 90 % unter 900° siedende Anteile enthalten.

In Absatz 3 der Tabelle ist ein solcher Versuch angeführt, bei dem das Heissabscheiderprodukt in Anfallverhältnis 1 : 1 zurückgeführt worden ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbeuten etwas besser sind als beim Fahren in geradem Durchgang.

Abb. 7 zeigt die Vakuumiederkurven des Schaffgotach-Extrahartparaffins P 1555 vom 31.12.42 (grüne Kurve), ferner des daraus hergestellten Abstreiferproduktes (blau), das erhalten wurde, wenn das Heissabscheiderprodukt (rot) in Mischung mit P 1555 verarbeitet wurde. Man sieht, dass das Heissabscheiderprodukt, abgesehen von einem geringen Mittelölverlust und einem um 10 % grösseren Vakuumrückstand in der Siedekurve fast mit dem Ausgangsmaterial P 1555 übereinstimmt und sich dementsprechend bei der hydrolytischen Spaltung genau so verhält.

Der Versuch 2, bei dem das Rückführprodukt (Heissabscheider-Sammelprodukt) für sich verarbeitet worden ist, bestätigt die Feststellung, dass durch Rückführung des Heissabscheiderproduktes die Ausbeuten günstig beeinflusst werden.

Die Versuche zeigen also, dass durch Verwendung eines Heissabscheiders die Vakuumaufarbeitung des Anfallproduktes vermieden werden kann. Die beim Heissabscheider gegenüber der Vakuumdestillation wesentlich schlechtere Trennwirkung bedingt einen Ausbeuteverlust, der dadurch verursacht wird, dass relativ viel Produkt noch einmal durch den Ofen geschickt wird, das bereits im erwünschten Siedebereich 340-500° liegt.

Um diese Ausbeuteverluste zu verringern, wurden deshalb Versuche mit einer Hochdruckkolonne in Angriff genommen, die gezeigt haben, dass damit wesentlich schärfere Trennungen zu erzielen sind. Über diese Versuche wird gesondert berichtet.

Da bei dem von uns angewandten Heissabscheider erhebliche Verweilzeiten des Produktes nicht zu vermeiden waren und die Temperaturen relativ hoch (23 - 24 mV) gewählt werden mussten, um ausreichende Trennung zu erzielen, trat eine unbedeutende Spaltung des Produktes ein. Bei Versuch Nr. 7 (der Tabelle 3) wurde der Heissabscheider nur so warm gehalten (3,9 mV = 105°), dass das Anfallprodukt flüssig blieb, und nicht überdestillierte. Versuche Nr. 6 ist unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Heissabscheider-Temperatur von 24 mV durchgeführt. Aus den beiden Zahlenreihen

ist die zusätzliche Spaltung im Heissabscheider direkt abzulesen. Die Mittelanteile betragen bei der Heissabscheider-Temperatur von 24 mV 9 % gegenüber 7 % bei 3,5 mV. Die entsprechenden Zahlen für die Fraktion 340-500 sind 60 % und 48 % und für den Rückstand über 500 71 und 52 %. Die Eigenschaften der Produkte zeigen im gleichen Siedebereich nur geringe Unterschiede. Der niedrigere Siedepunkt des 24 mV Heissabscheider-Produktes hängt damit zusammen, dass die zusätzliche Spaltung auch eine Erniedrigung des 90 % Punktes der Fraktion 340-500 um 20° bewirkt.

Vergleichsversuche mit den Kontakten 8376 und 8058.

Kontakt 8058 spaltet schon bei wesentlich tieferer Temperatur, z.B. bei 18,5 mV ebenso stark wie der Kontakt 8376 bei 21 mV. Die Spaltung verläuft aber bei 8058 weniger in dem erwünschten Sinn einer starken Vermehrung der zwischen 340 und 500 siedenden Anteile, als im Sinne einer unerwünschten Spaltung dieser Anteile zu niedrigsiedenden Bestandteilen. Der charakteristische Unterschied im Siedeverhalten der Anfallprodukte bei Kat. 8376 und 8058 ist aus Abb. 8 zu ersehen.

In Abbildung 9 sind gegen die Reaktionstemperatur als Abszisse sowohl für 8058 wie für 8376 jeweils die Ausbeuten an Fraktion 340-500 bezogen auf Mittelanteilebildung plus Fraktion 340-500 sowie die im Hydrieranfall noch vorhandenen über 500 siedenden Anteile aufgetragen. Man sieht, dass für gleiche Ausbeute, z.B. 90 % an Fraktion 340-500 bei Verwendung von Kontakt 8058 noch ein nicht gespaltener Rückstand über 500 von 38,5 % vorhanden ist, während mit dem Kontakt 8376 nur 28,9 % nicht gespalten sind. Bei der gleichen Menge Rückstand gibt der Kontakt 8058 nur eine Ausbeute von 79 %.

In der Zahlentafel 4 sind die Versuchsergebnisse mit den beiden Kontakten auszugsweise angeführt.

Zahlentafel 1.

Analytische Daten der verarbeiteten Hartparaffine aus der Fischer-Synthese.

Benennung	Synth. Hartparaffin der Kaiser Stein- hohlen A.G. Werk Bergmann		P 1546 Extrahiertes Gewach- schafte "Viktor" Benzol		P 1553 v. 10.11.42 Extrahiertparaffin Schaffgötsch Oderthal		P 1553 v. 12.12.42 Extrahiertparaffin Schaffgötsch		P 1553 v. 11.12.42 Extrahiertparaffin Schaffgötsch		Kohlenwasser- schmelzprodukt aus P 1553 v. 12.12.42 + 11.12.42.	
	Farbe	Spez. Gew. /70°	Farbe	Spez. Gew. /70°	Farbe	Spez. Gew. /70°	Farbe	Spez. Gew. /70°	Farbe	Spez. Gew. /70°	Farbe	Spez. Gew. /70°
Farbe	hellgelb	0,768	dunkel braun	0,773	schwarzbraun	0,769	dunkelbraun	0,769	grün	0,784	grün	0,784
Spez. Gew. /70°	0,768	0,768	0,773	0,773	0,769	0,769	0,769	0,769	0,784	0,784	0,784	0,784
Amillspunkt	96°	96°	96°	96°	94°	94°	94°	94°	99°	99°	99°	99°
Schmelzpunkt	110°	110°	100°	100°	214°	214°	214°	214°	102°	102°	102°	102°
Erweichbeginn												
-370°-Verlust	7,2	7,2	4,3	4,3	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1
370-430°	22,9	18,9	19,7	19,7	1,7	1,7	5,8	5,8	16,6	16,6	16,6	16,6
430-450°	15,0	53,9	38,7	38,7	28,7	28,7	7,9	7,9	17,9	17,9	17,9	17,9
450-487°	83,5	57,4	54,5	54,5	30,6	30,6	12,7	12,7	19,6	19,6	19,6	19,6
487-516°	12,6	70,0	71,1	71,1	60,5	60,5	18,4	18,4	19,5	19,5	19,5	19,5
Σ > 516°	30,9	100	100	100	100	100	55,6	55,6	36,7	36,7	36,7	36,7
	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.
-370°	0,754	101	0,753	102	-	-	-	-	-	-	-	-
370-430°	0,772	114	0,765	112	91,2	91,2	0,755	113	0,772	102	0,750	92
430-450°	0,780	123	0,770	119	59,6	59,6	0,763	119	0,777	107	0,782	102
450-487°	0,780	127	0,780	124	68,7	68,7	0,774	122	0,781	133	0,782	125
487-516°	0,787	132	0,810	129	76	76	0,770	128	0,802	142	0,789	130
Σ > 516°	-	-	-	-	101	101	0,787	-	0,847	-	0,803	143
	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.	Spez. Gew. /70°	AP.
-370°	0,754	101	0,753	102	-	-	-	-	-	-	-	-
370-430°	0,772	114	0,765	112	91,2	91,2	0,755	113	0,772	102	0,750	92
430-450°	0,780	123	0,770	119	59,6	59,6	0,763	119	0,777	107	0,782	102
450-487°	0,780	127	0,780	124	68,7	68,7	0,774	122	0,781	133	0,782	125
487-516°	0,787	132	0,810	129	76	76	0,770	128	0,802	142	0,789	130
Σ > 516°	-	-	-	-	101	101	0,787	-	0,847	-	0,803	143

Versuchsreihe von Extrahartparaffinen für Matherarbeit

Lfd. No.	Bezeichnung	Kieseritprodukt					Hydr. Koal-		Farbe	Härte	Zäh.	Zäh.
		940	940	900	in d. Frakt. 540-500 Sp. Gw. AP. B. 70	59.0	in mV	in mV				
1	Synth. Hartparaffin d. Essener Stein- kohlen A.G. Berg- mann	9	95,8	45,8	0,778	121	59,0					
2	1946 Extrahartwachs "Viktor" Rausel	8	61	37	0,760	119	59	20,9 21,9 22,9 23,9 24,0	ohne ohne ohne ohne ohne	farblos grün farblos " "	7 7 19 28 38	64 68 68 69 68
3	1933 v. Extrahartparaffin 10.11. v. Schaffgotsch	0	96	44	0,779	122	64,5	20,9 21,9 22,9	ohne ohne ohne	grün weiß grün	27 9 29	16 19 19
4	1933 v. Extrahartparaffin 12.12. von Schaffgotsch	0	96	64	0,770	121	60,3	20,9	23,0	weiß	19	98
5	1933 v. Extrahartparaffin 10.11. von Schaffgotsch verdünn mit H ₂ O 2.1933 1:1	0	96	44	0,779	122	64,5	21,9	ohne	weiß	20	68
6	1933 v. Extrahartparaffin 10.12. von Schaffgotsch verdünn mit H ₂ O 2.1933 1:1	0	96	64	0,770	121	60,3	21,9	ohne	weiß	3	68
7	1933 v. Extrahartparaffin 10.10. von Schaffgotsch u. n. (9.11) 10.43	0	90	50	0,777	124,5	64,1	19,9	23,5	gold- lich- grün	27	94
8	1933 v. Extrahartparaffin 11.12. v. Schaffgotsch + Weißabscheiderem- melprodukt 1:1	3,9	49,8	46,7	0,779	122,9	61,5	19,9	23,9	grün	20,9	60, 60,
9	" Weißabscheiderem- melprodukt aus Ex- trahartparaffin v. Schaffgotsch	70	43,1	49,9	0,777	119	57,2	19,5	23,9	weiß	10,9	98
10	1933 v. Vakuumdestand 10.11. 400 aus Extra- hartparaffin von Schaffgotsch	0	41	39	0,789	122	59	18,9 20,9 21,9 22,9	23,9 24, 24, 24,9	weiß grün grün	11,9 9, 9,9	11, 91, 48,
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Schlusstafel 2.

Analysen der Fleischsynthese HBSF Ent. 5176 bei 290 etc.

658

Teil-		Hydrisiertes Produkt												
Produkt		340	340	>500	In d. Frakt. Sp. Gew. AP.	Sp.	Nittel. Sieckpunkt	>340	340	340	340	340	340	340
		340	340	340	340	340	340	340	340	340	340	340	340	340
10,5	ohne farbles	7	64	29	0,772	129	60	499						
12,9	ohne gran	7	68,9	24,9	0,772	122	59	446						
12,9	ohne farbles	19	68	19	0,769	119	55,2	424						
13,3	ohne "	28	69	9	0,769	119	45,0	410						
24,0	ohne "	58	47	1,4	0,747	111	50,2	384						
10,5	ohne gran	27	56,1	41,2	0,769	118	59,0	459						
11,2	ohne weiss	9	69	26	0,769	117,9	59,1	434						
	ohne gran	29	69	10	0,758	114,9	44	409						
10,5	23,0 weiss	19	58,1	22,0	0,769	119	49	429						
11,5	ohne weiss	10	68	22	0,766	117	48,0	497						
11,5	ohne weiss	9	68,2	25,2	0,768	118	49	457						
		27	54,0	29	0,7729	117	52,1	497						
9,9	23,9 gran	19,9	60,9	24,7	0,776	117,9	49,2	490						
9,9	23,9 gran	10,9	60,4	29,1	0,779	117,9	52,1	492						
9,9	23,9 weiss	10,9	58	31,9	0,777	119	51,1	499						
	weiss	11,9	57,9	26,9	0,772	118	51,0	491						
	gran	9,9	48,9	32,4	0,774	121	57,4	499						
						121	61,9	499						

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23

Zahlenblatt 2.

Versuche mit Hydriertes Polymer.

Ab- sätze	Beschreibung	Hydratationsprodukt		Hydrat- temp. in 50	Hydrat- zeit in min	Stu- cken- zahl	Hydratiertes Produkt		Mittel- wert per 50 Stücke	>240 in AP >340 in BP	Anzahl 340-500 + 7% aus 500-600 Stück	Leistungs- wert 340- 500 + 7% aus 500-600 Stück						
		g 340- 500	g 340- 500				g 340- 500	g 340- 500										
1	P 1953 v. 12.12.48 u. 31.12.48 (9:11)	0	50	19,5	25,5	EA EG Gesamt	7 27 17	43,1 63 54,0	49,9 8 29	777 765 772,5	119 119 117	57,2 47 58,1	442 430 436	73 83	70,7 76	0,52 0,43	0,12 0,032	
2	Seihscheider- polymer aus P 1953 v. 12. u. 31. 12.48	7,0	49,9	19,5	25,5	EA EG Gesamt	8 29 10,5	46 70 58	52 11 51,5	782 772 777	124 114 119	58,8 43,5 51,1	476 453 490	87 96	82,5 94,3	0,56 0,46	0,115 0,119	
3	P 1953 v. 31.12.48 + Seihscheider- polymerprodukt 1:1	3,9	46,7	19,5	25,5	EA EG Gesamt	1 29 10,5	49 71,8 60,4	50 5,2 29,1	782 754 779	125 112 117,5	60,3 44 58,1	464 410 432	83 92,7	74,4 80,6	0,57 0,48	0,172 0,082	
4	Polymerisat über 400 aus P 1953 v. 12.11.48	0	41	20,5	25,0	EA EG Gesamt	2 40 22,7	46,8 52 52,7	51,5 8 24,5	775 760 765	122 104 112	59 51,9 36	470 390 430	77,3	70,0	0,48	0,094	
5				20,5	24,0	EA EG Gesamt	5 22 15,6	41,5 59,5 57,9	59,5 5,2 26,3	780 767 772	122 112 116	60,5 47,4 52,8	472 430 492	84,2	78,6	0,46	0,135	
6				18,5	24,0	EA EG Gesamt	1 19 9	52 80,8 59,8	67 4,2 51,2	780 770 774	123 119 121	62,5 59,5 57,4	476 435 448	85 91	84,5 87	0,44 0,43	0,122 0,19	
7				18,5	3,5	Gesamt	3,2	49,3	52,4	790,9	121	61,5	475	96,7	91,3	0,39	0,038	
8		3	4	9	10	24	29	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	23

I

Table 4.

Estimated and Observed Air Pollution Data for 1960 and 1961

St. No.	St. Name																			
1	100-100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	100-100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100-100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fraktion bis 370

370-430

430-458

458-487

48 516

Rü > 516

Abb. I

P 1546

P 1553
v. 18.11.42

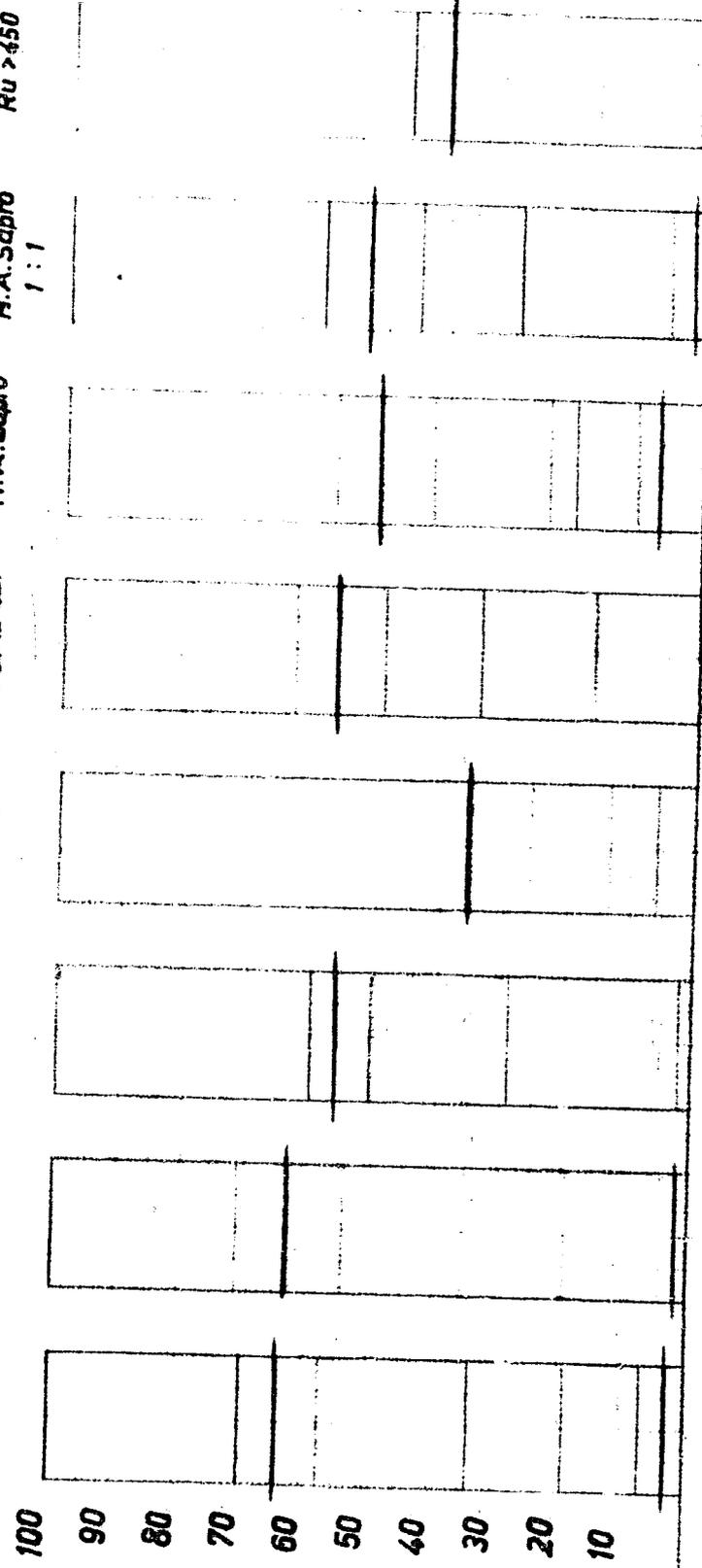
P 1553
v. 12.12.42

P 1553
v. 21.12.42.

P 1553
H. A. Sapro

P 1553+
H. A. Sapro
1 : 1

P 1553
Rü > 450



Berg-
kamen

Viktor-
Rauzel

Schaff-
gotsch

Schaff-
gotsch

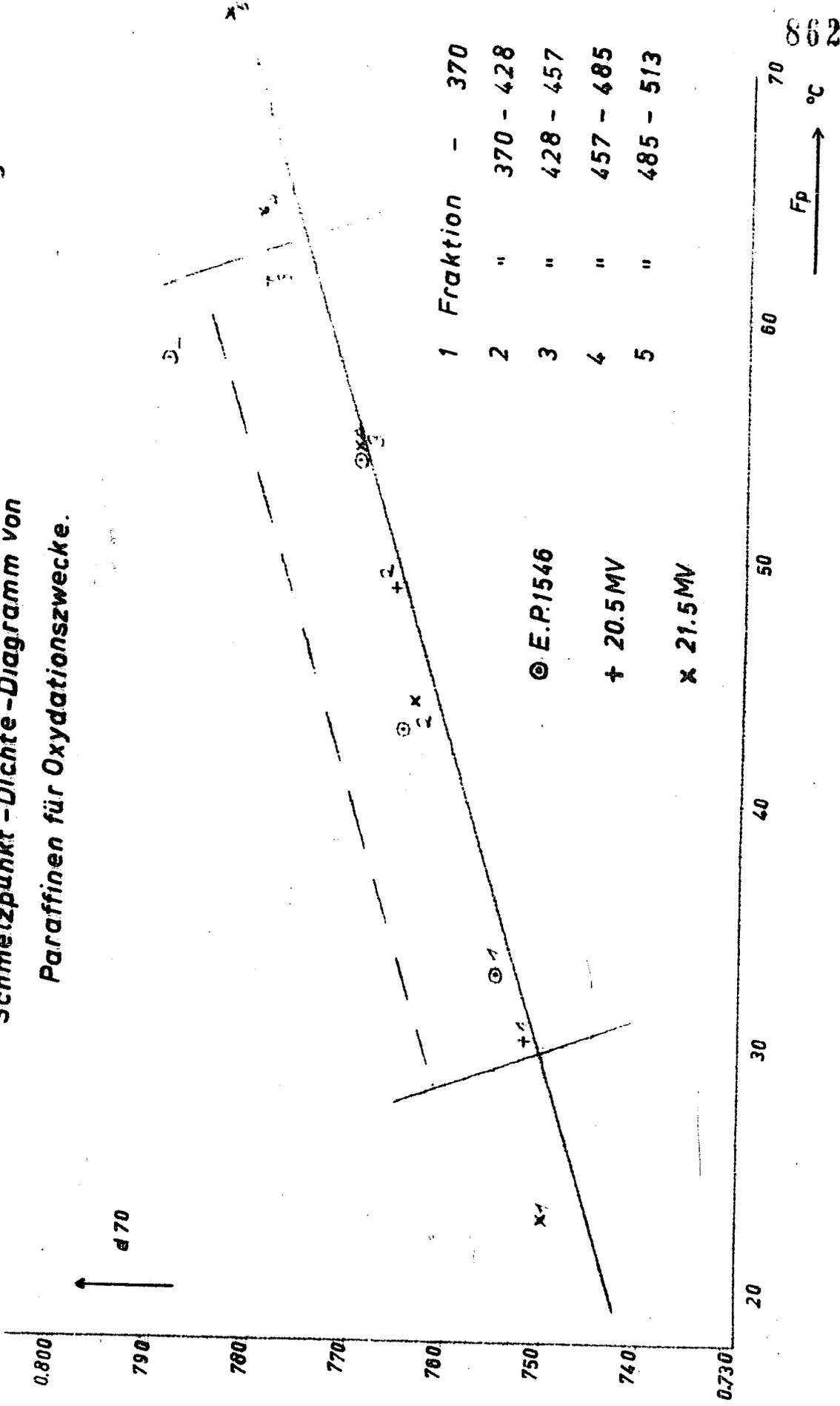
Schaff-
gotsch

P1546 „Viktor“ Rauxel

Abb. 2

95

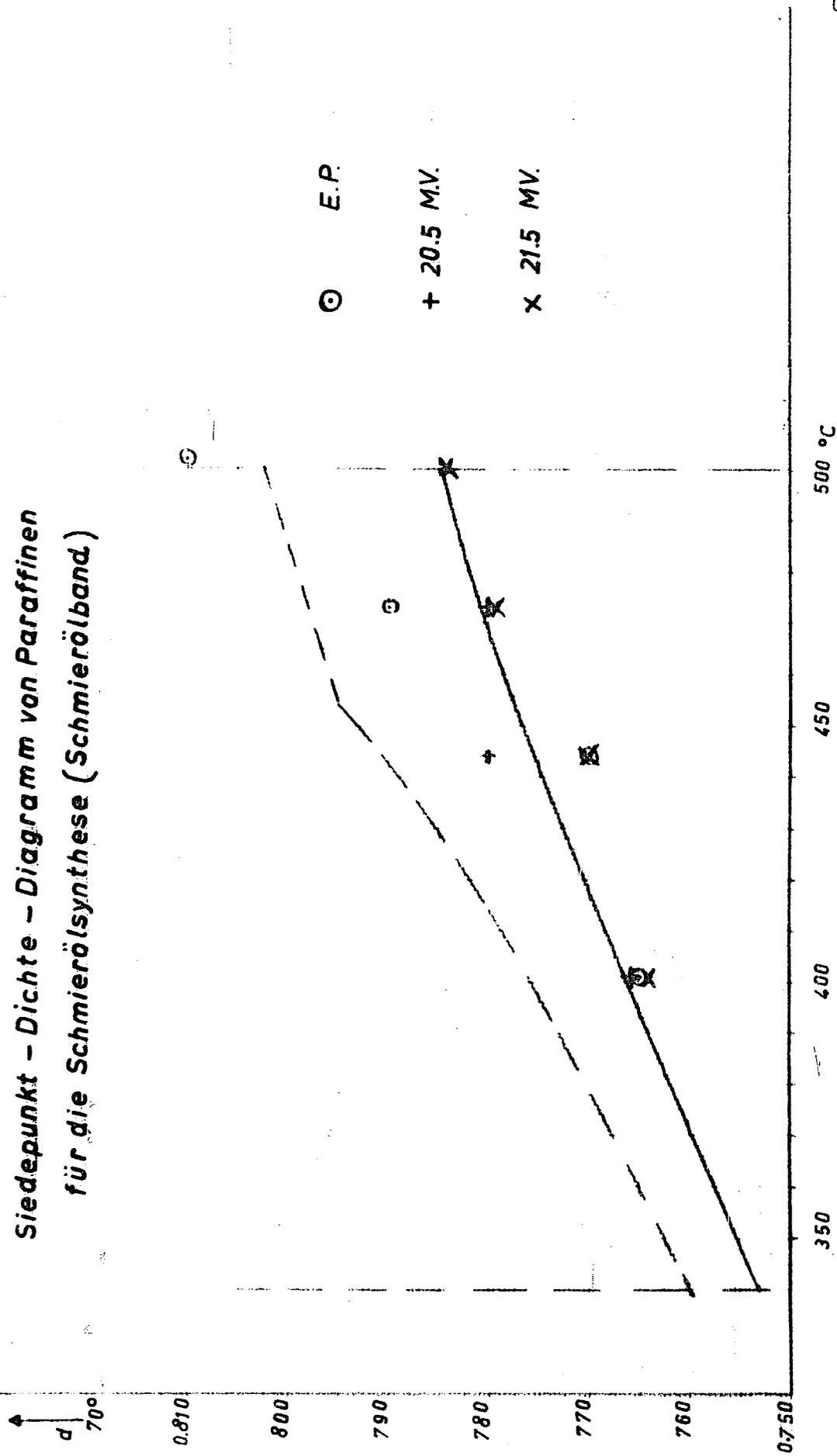
Schmelzpunkt - Dichte - Diagramm von
Paraffinen für Oxydationszwecke.



P1546 „Viktor“ Rauxei

Abb. 3

Siedepunkt - Dichte - Diagramm von Paraffinen
für die Schmierölsynthese (Schmierölband)

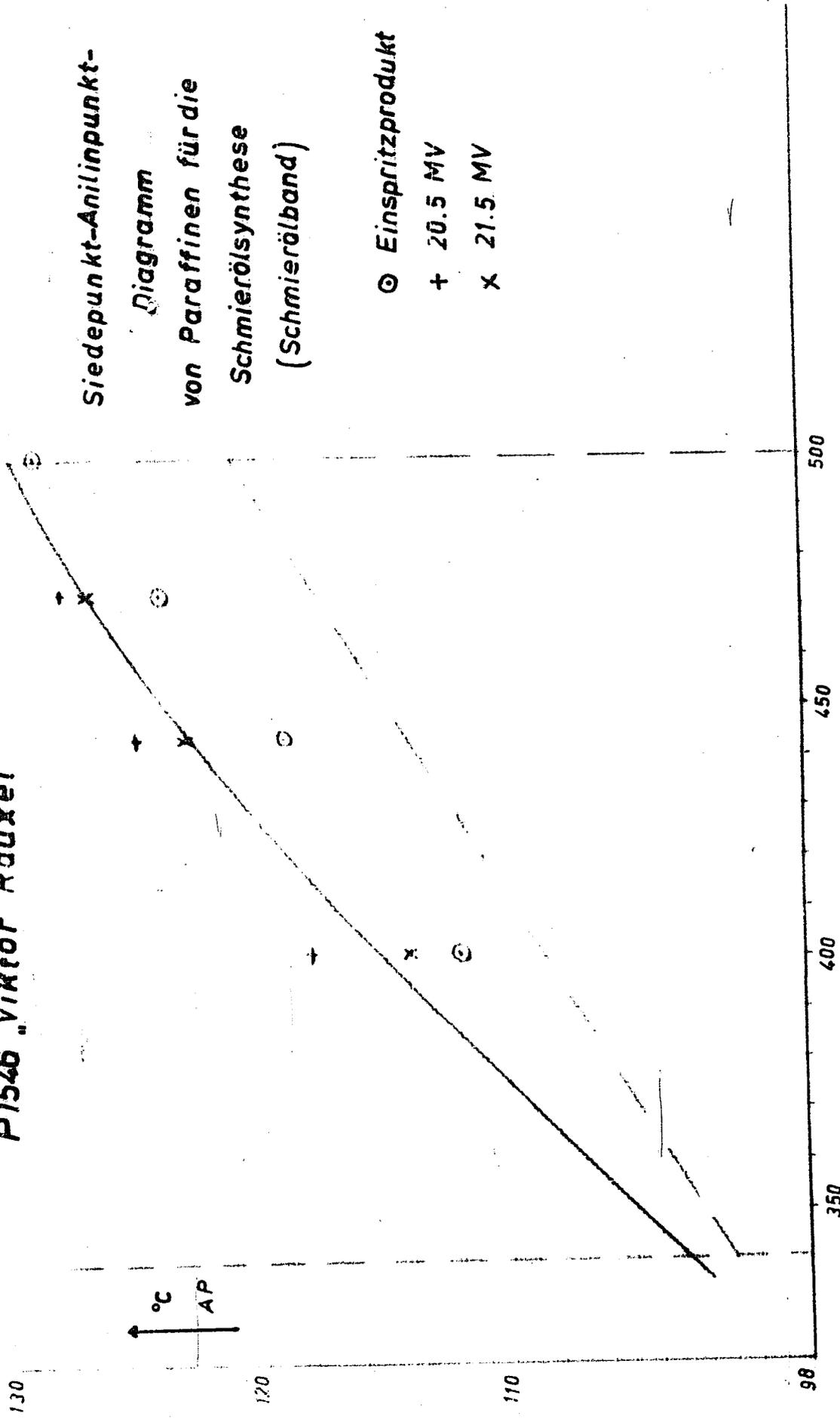


P1546 „Viktor“ Rauxel

Abb. 6

Siedepunkt-Anilinpunkt-
Diagramm
von Paraffinen für die
Schmierölsynthese
(Schmierölband)

⊙ Einspritzprodukt
+ 20.5 MV
x 21.5 MV



Veränderung des Siedeverhaltens

Ausbeute:
% Fraktion 340-500°
Mittelöl neu + Frakt. 340-500°

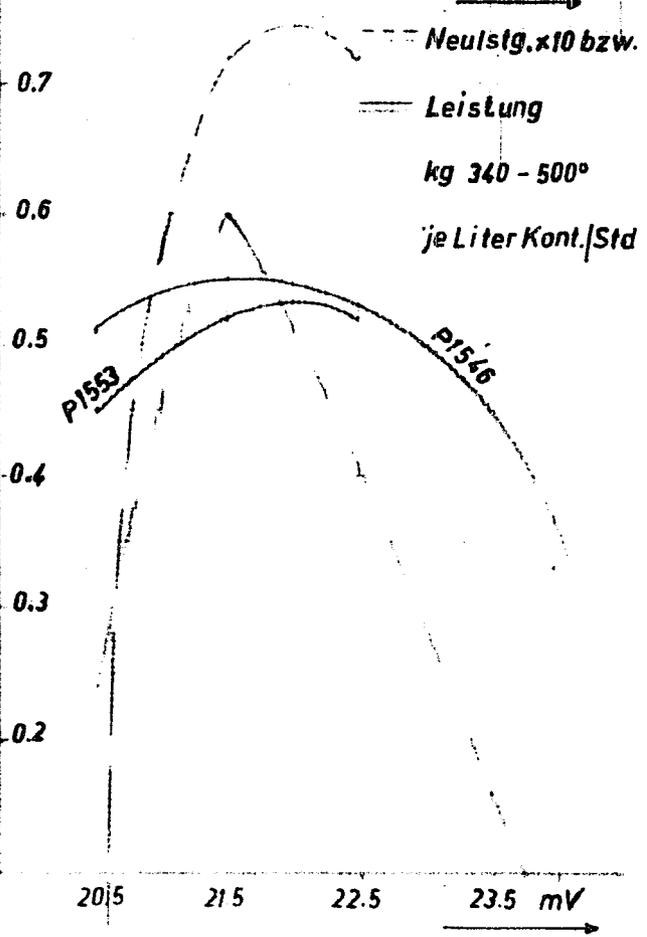
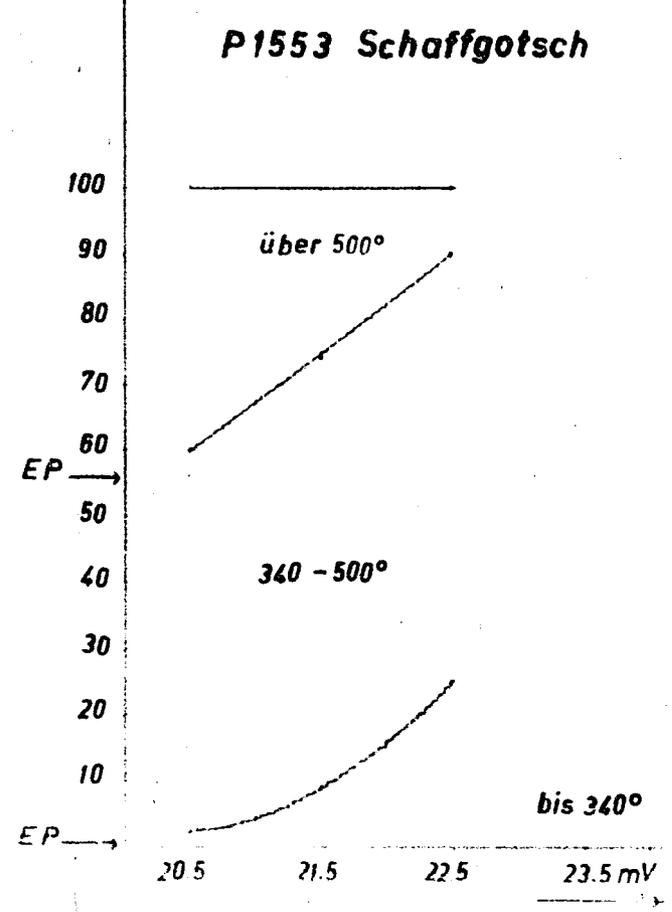
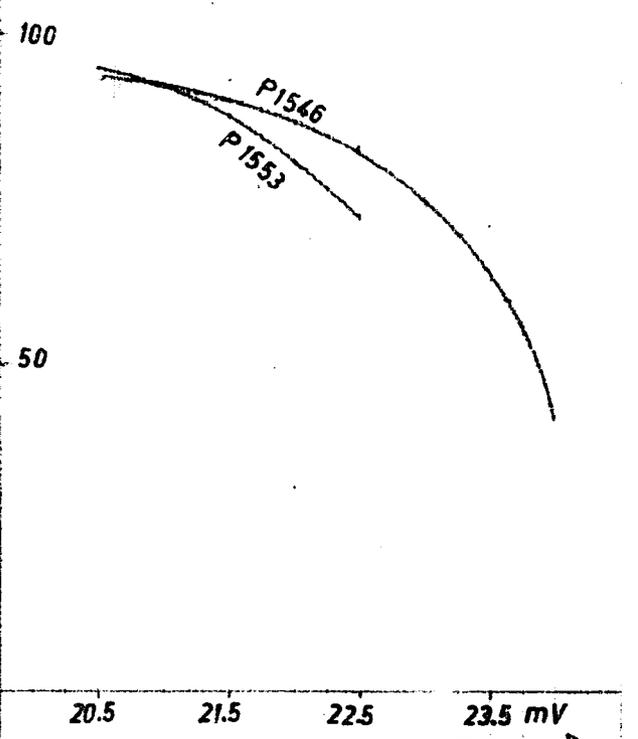
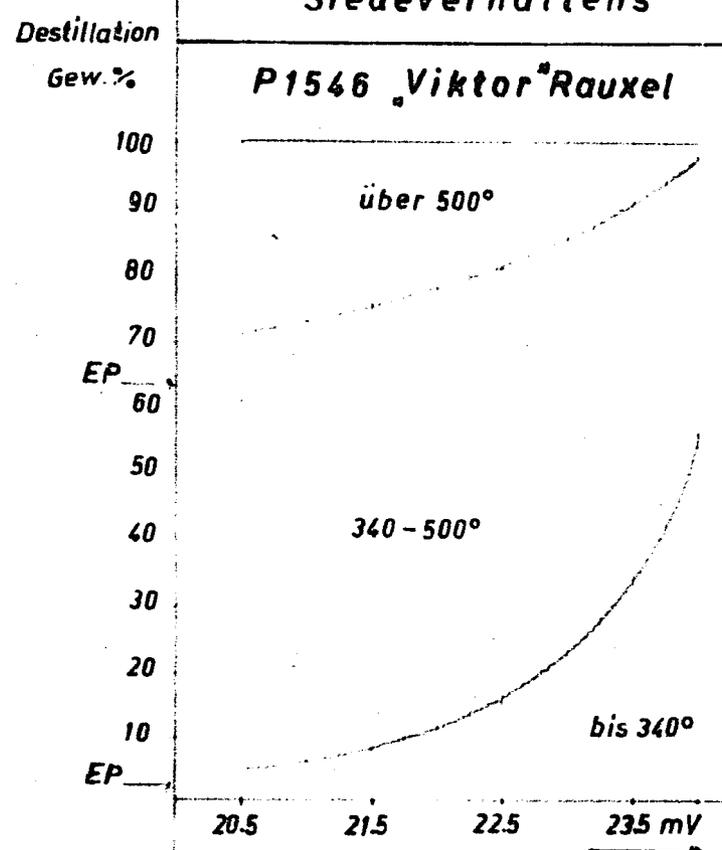


Abb. 6

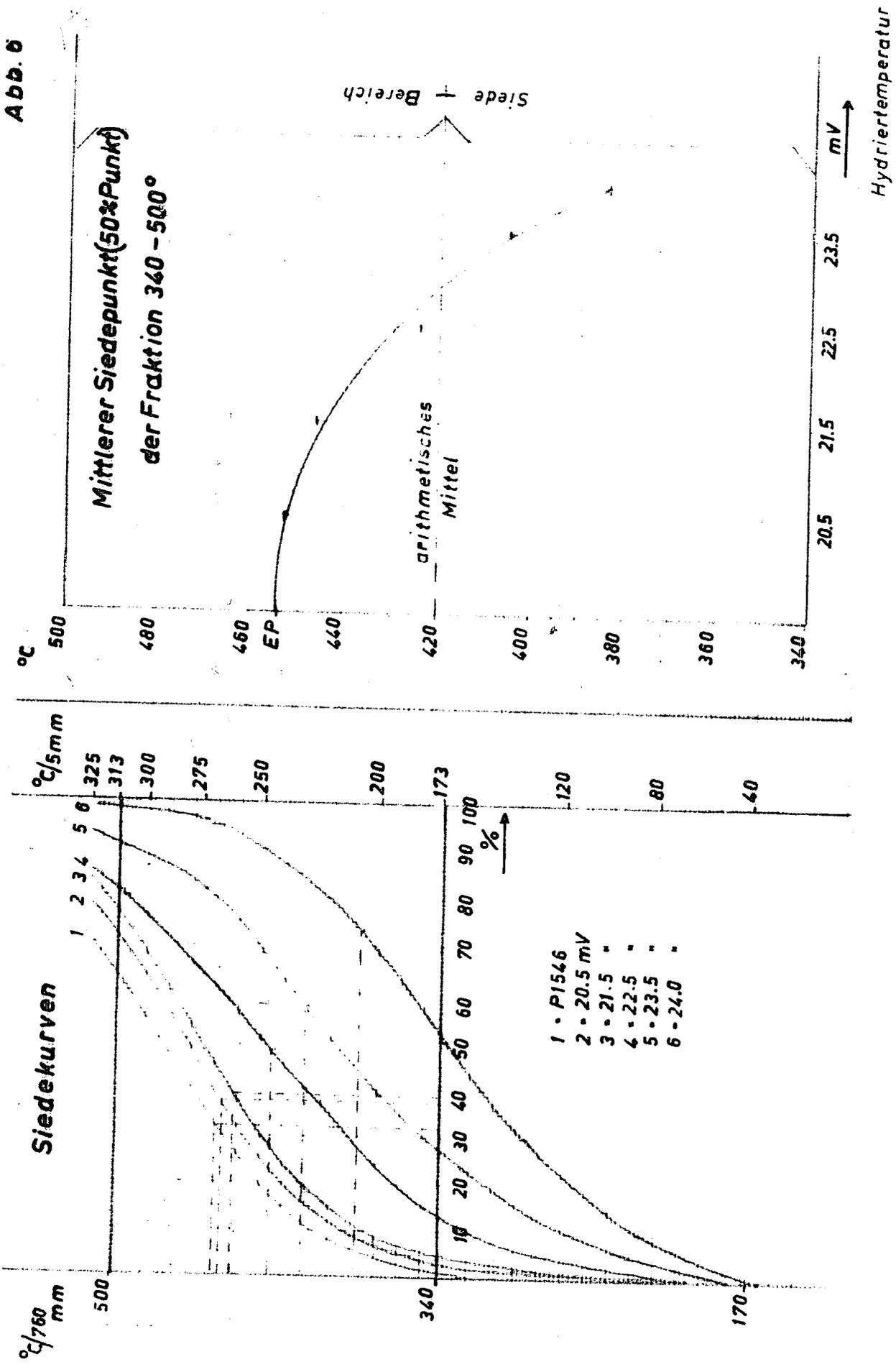


Abb. 7

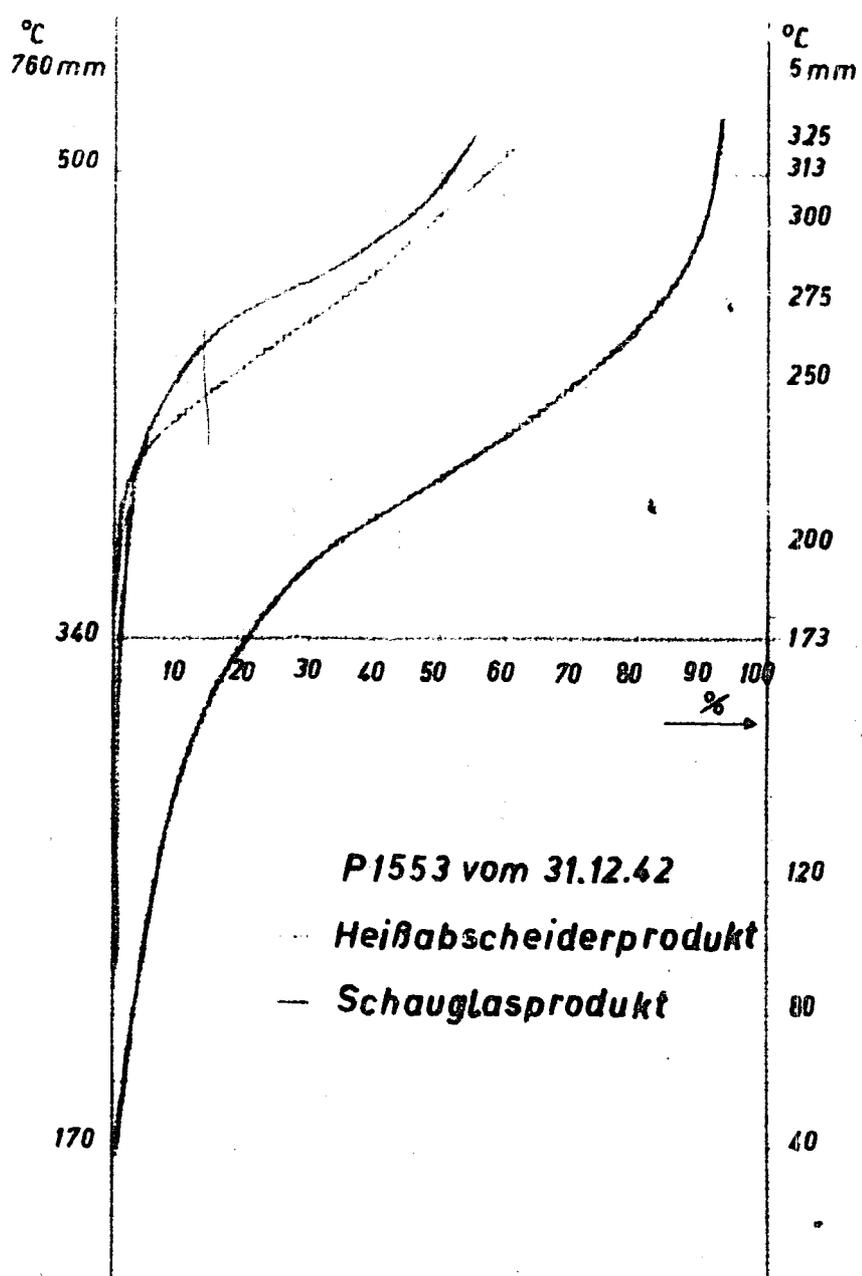
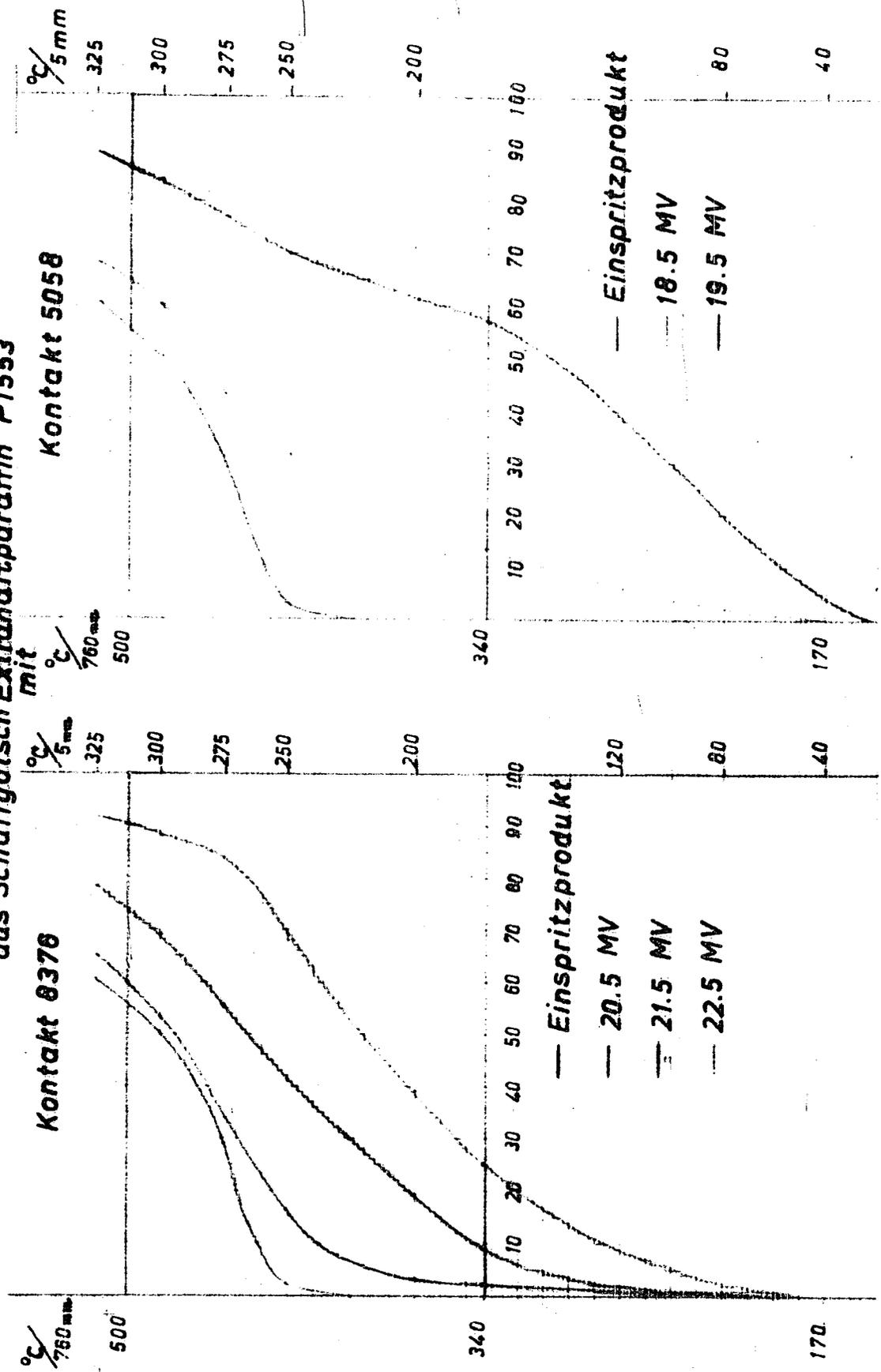
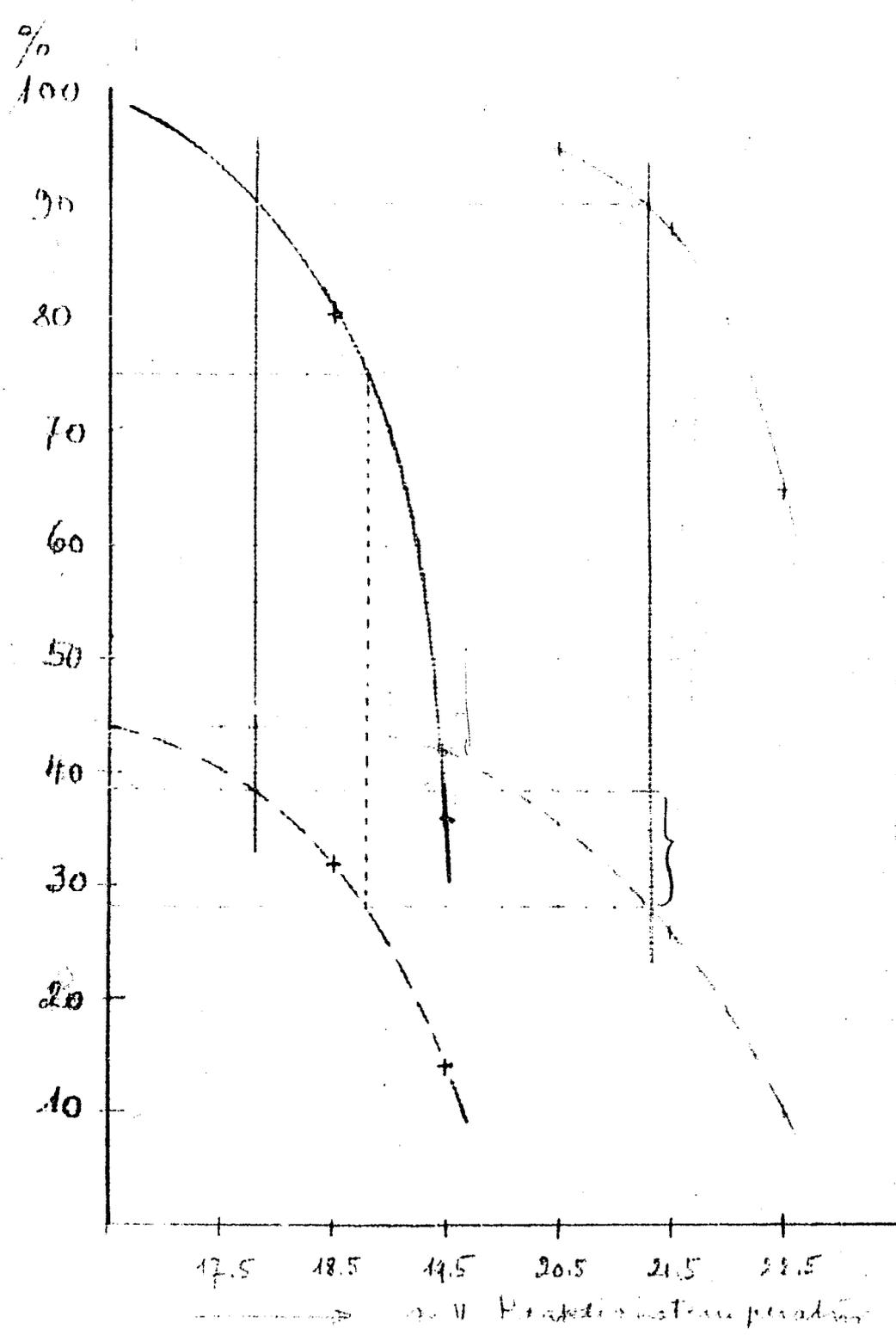


Abb. 8

Siedekurven der Hydrierprodukte
aus Schaffgotsch Extrahartparaffin P1553



.....	8376	Ausblüte im	Gew% 340 bis 500°	A. 66.9
.....	5058			
.....	8376	Rückstand über 500°	Gew% bis 500°	80.9
.....	5058			



17. Alkohol der Anzahl der ...
von ...
Ergebnisse ...
...
...

... 375 - 376

Erhöhung der Schwelenausbeute durch Zugabe von Katalysatoren
und zusätzlichem Wasserdampf.

Von den Hydrierwerken Pölitz wurde im Rahmen des Erfahrungsaustausches mit Brief vom 2.2.43 mitgeteilt, daß sowohl im Laboratorium, wie auch im Betrieb durch gleichzeitige Zugabe von Schwefel 1) und überhitztem Wasserdampf eine Erhöhung der Schwelenausbeute erreicht wurde. In dieser Beobachtung liegen weiterhin Anfertigungen bzw. Versuchsergebnisse der Werke Gelsenberg und Scholven sowie ältere und neuere Versuche in Ludwigshafen 2) vor. Das vorhandene Material ergibt folgendes Gesamtbild über den Stand und die Ergebnisse der Versuche:

I.) Versuche im Laboratorium.

a) Ohne gleichzeitigen Zusatz von Wasserdampf hat der Zusatz von Schwefel (bis 1,2 %) keine verbessernde Wirkung auf die Schwelenausbeute von Schmelzrückständen (Tabellen 1, 2, 3).

b) Ohne gleichzeitigen Zusatz von Wasserdampf verbessert der Zusatz eines Gemisches von 0,3 % Schwefel, 0,1 % Jodwasserstoff und 0,1 % Soda die Schwelenausbeute nur geringfügig um 0,5 - 0,8 % (Tabellen 3 und 4).

c) Ohne gleichzeitigen Zusatz von Wasserdampf bewirkt die Zugabe von gasförmigen Schwefelwasserstoff in Mengen von 0,15 - 2,4 Gewichtsprozent eine geringe Erhöhung der Schwelenausbeute um 0,5-1% (Tabelle 5). Es ist dabei eine geringe Spülgaswirkung des H_2S zu berücksichtigen.

II.) Schon Zusatz von überhitztem Wasserdampf allein (Spülgaswirkung) verursacht starke Erhöhung der Schwelenausbeute. So hat Scholven (siehe Tabelle 7) bei 70 % Wasserdampfzusatz eine Erhöhung der Schwelenausbeute von 78,2 % auf 82,0 % festgestellt. Der von Ludwigshafen gefundene niedrigere Effekt (siehe Tabelle 8) einer Erhöhung der Schwelenausbeute von 89 auf 93 % bei 100 % Wasserdampfzusatz ist damit zu erklären, daß bei den Ludwigshafener Versuchen das Schwelgut nicht wie in Scholven und Pölitz in die heiße Retorte eingetropfelt wurde, sondern in die kalte Retorte auf einmal eingefüllt wurde, wodurch die Wasserdampfpartialdrucke gegenüber den Scholvener Versuchen ungünstiger liegen. Gelsenberg (siehe Tabelle 9) fand für Pölitzer Schmelzrückstand durch Zusatz von Wasserdampf allein (Menge nicht angegeben) eine Erhöhung der Schwelenausbeute von 78,3 % auf 93,1 %.

1) ebenso Solen und Teller.

2) Versuche: Rosato, Gies u. Renk.

2142M

III a) Während ein Zusatz von Schwefel ohne gleichzeitige Wasserdampfzugabe keinen Effekt hatte, gibt (siehe Tabelle 9) gemeinsame Schwefel- und Wasserdampfzugabe einen zusätzlichen Schwefel-effekt. Bei 100 % Wasserdampfzugabe wurde in Ludwigshafen die Schwel-ausbeute ohne Schwefelzusatz von 80,0 auf 83,0 gesteigert, bei Zugabe von 1,2 % Schwefel hingegen von 80,0 % auf 85,7 %. Gelsenberg fand keine bzw. nur eine sehr geringe Erhöhung von 0,2 %, vermutlich in-folge sehr hoher H_2O -Dampf-Zugabe (Tabelle 5).

b) Für die gemeinsame Zugabe von Wasserdampf und einem Gemisch von 0,3 % Schwefel + 0,3 % Sulfigran + 0,3 % Soda bzw. 0,27 % Soda konnte ebenso wie unter Punkt IIIa ein zusätzlicher Katalysatoreffekt (Tabellen 10 und 11) festgestellt werden.

c) Auch die gemeinsame Zugabe von Wasserdampf und gasförmigem Schwefelwasserstoff zeigt eine zusätzliche Wirkung des Schwefel-wasserstoffs (Tabelle 12), die mehrfach größer ist als die Wirkung des H_2S allein ohne gleichzeitige Wasserdampfzugabe (Tabelle 6).

IV.) Die Verschmelzung von feststoffreichem Öl aus Schmelzrückstand (Tabelle 13) zeigt gegenüber feststoffreichem Öl noch stärkeren Wasserdampf-effekt (Vergleich zu Tabelle 11).

V.) Die Katalysatorwirkungen wurden bisher bei Hochabschluss Pölitz, Schmelzrückstand Pölitz, Schmelzrückstand Scholven und Schmelzrückstand Ludwigshafen Großversuch beobachtet.

Betriebsversuche.

Pölitz konnte durch Erhöhung der Wasserdampfmenge von 150 kg/Lt. auf 320 kg/Lt. und Zugabe von 1,2 % Schwefel seine Schwel-ausbeute von 71,9 % auf 79,5 % bei Schmelzrückstand aus Kehl steigern und gleichzeitig die Durchsätze auf 3,9 - 3,8 t/Lt. in Kugelöfen er-höhen.

Pölitz gibt neben Schwefel auch Sulfigran und Soda zu, da diese alkalischen Zuschläge betrieblich insofern günstig wirken, als sie ein Plastischwerden¹⁾ des Schmelzrückstandes verhindern. Andererseits wir-ken nach Pölitzer und Gelsenberger Erfahrungen Alkalien ausbeutever-mindernd. Pölitz hat durch Schwefelzusatz diese Verminderung der Öl-ausbeute ausgeglichen bzw. festgestellt, daß eine geeignete Mischung von Schwefel, Sulfigran und Soda den gleichen ausbeuteerhaltenden Effekt zeigt, wie er bei Schwefelzugabe allein auftritt. Mit einer Mischung von 0,3 % Schwefel, 0,3 % Sulfigran und 0,27 % Soda und Erhöhung der Wasserdampfmenge konnte in großen eine Ausbeutesteige-rung von 76,5 % auf 86,5 - 87,9 % erreicht werden. Damit wurden die Ergebnisse der Kleinversuche in Pölitz bestätigt.

Scholven beabsichtigt Betriebsversuche mit erhöhter Wasserdampf-angabe (zur Zeit beträgt diese 150 kg/Ltr. - ca. 5 % auf Schmelz-rückstand).

1) Das Plastischwerden des Rückstandes ist auf unvollständige Anschwelung zurückzuführen.

Eigenschaften des Schweißöls.

Sowohl im Laborversuch wie im Betrieb wurde von Pölitz eine Erhöhung der Benzol- und Mittelölmenge im Schweißöl beim Zusatz von Schwefel und überhitztem Wasserdampf festgestellt.

In Ludwigshafener Versuchen, bei denen ^{an} in kleinen Kugelöfen mit Schwefelzusatz und ohne Wasserdampfungabe gearbeitet wurde, wurde keine Veränderung der Schweißölsiedekurve beobachtet. Bei der in Pölitz gemachten Feststellung käme als Erklärung einerseits ein durch Wasserdampf und Kontaktzugabe veränderter Krackverlauf, andererseits eine durch die Kontaktzugabe verursachte Polymerisation bzw. Kondensation von Krackgasen in Frage. Es wäre weiterhin zu prüfen, ob bei Zusatz von Wasserdampf allein ebenfalls eine Erhöhung der leichten Schweißölmteile auftritt; aus den vorhandenen Unterlagen geht dies nicht hervor.

Anwendung auf dem Großbetrieb.

Wie weit die gemachten Feststellungen im Großbetrieb angewendet werden können, hängt von 2 Umständen ab:

- 1.) Wie weit die Wasserdampfmenge betrieblich gesteigert werden kann, ohne daß der Staubgehalt im Vorkühleröl zu hoch wird.
- 2.) Von der Wirtschaftlichkeit der erhöhten Wasserdampfkosten und den Kosten des zugesetzten Kontaktes.

Schölven weist in diesem Zusammenhang daraufhin, daß die gleiche Ausbeuteerhöhung wie bei gleichzeitiger Dampf- und Kontaktzugabe auf billigerem und einfacherem Weg durch weiter erhöhte Dampfungabe allein erreicht werden kann. Dies ist bei den einzelnen Werken infolge verschiedener Dampfzustandskosten jeweils gesondert zu prüfen.

gez. Rank

• Gieg

• Boente

1. Zusatz von 0,6 % S ohne Wasserdampf (Hohe)

Schwelausbeute	ohne S	mit 0,6 % S
Schleuderrückstand 1	79,8 %	76,0 %
" 2	82,8 "	79,0 "
" 3	71,6 "	71,0 "
" 4	73,5 "	73,3 "
" 5	81,5 "	82,0 "
Im Mittel	77,8 %	76,2 %

2. Zusatz von 1,2 % S ohne Wasserdampf (Lm)

Schwelausbeute	ohne S	mit 1,2 % S
Schl'Rü Großversuch	80,0 %	80,0 %

3. Zusatz von 0,3 % S + 0,3 % Sulfidogen + 0,3 % Soda
ohne H₂O-Dampf (Hohe)

Schwelausbeute	ohne Zusatz	mit 0,3 % S + 0,3 % Na ₂ S + 0,3 % Na ₂ CO ₃
Schl-Rü 1	78,5 %	79,5 %
" 2	79,8 "	82,8 "
" 3	79,6 "	80,4 "
" 4	80,6 "	80,6 "
" 5	82,0 "	83,8 "
" 6	82,4 "	83,0 "
" 7	85,3 "	85,3 "
" 8	81,1 "	81,9 "
" 9	84,0 "	84,8 "
" 10	78,3 "	78,3 "
Im Mittel	81,0 %	81,8 %

4. Zusatz von 0,3 % S + 0,3 % Sulfidogen + 0,2 % Soda ohne
H₂O-Dampf (Lm)

Schwelausbeute	ohne Zusatz	mit 0,3 % S + 0,3 % Na ₂ S + 0,2 % Na ₂ CO ₃
Schl'Rü Großversuch	80,0 %	80,5 %

5. Zusatz von Wasserdampf und Schwefel (Gel) bei Pülitzer Schlauchrückstand

Zusatz		Schwelausbeute %
Wasserdampf ¹⁾	Schwefel	
ohne	ohne	70,5
ohne	1 %	70,5
mit	ohne	95,1
mit	1 %	95,3

6. Zusatz von gasförmigen H₂S ohne Wasserdampf (Sehe)

Zusatz	Schwelausbeute
ohne	72,2
0,15 % H ₂ S	73,0
0,33 % H ₂ S	73,0
1,4 % H ₂ S	73,2

7. Zusatz von Wasserdampf allein (Sehe)

Zusatz	Schwelausbeute
ohne	72,2 %
7 % H ₂ O-Dampf	74,9 %
25 % " "	79,5 %
70 % " "	82,8 %

8. Zusatz von Wasserdampf allein (Lu)

Zusatz	Schwelausbeute
ohne	80,0
50 % H ₂ O-Dampf	81,6
100 % H ₂ O-Dampf	83,0

1) Menge nicht angegeben.

9. Erste von Wasserdampf und Schwefel (Ia)

Erste		Schwefel %
H ₂ O-Dampf %	Schwefel %	
ohne	ohne	80,0
ohne	1,2	80,0
10	1,2	80,8
30	1,2	82,4
75	1,2	84,7
100	1,2	85,7
200	1,2	87,3
100	ohne	83,0

10. Erste von Wasserdampf und Schwefel + Salzfürer + Soda (Ia)

Erste		Schwefel %
H ₂ O-Dampf %	Katalysator	
5	ohne	76
5	0,3 % S + 0,3 % H ₂ S + 0,87 % Na ₂ CO ₃	76,5

11. Erste von Wasserdampf und Schwefel + Salzfürer + Soda (Ia)

Erste		Schwefel %
H ₂ O-Dampf %	Katalysator	
ohne	ohne	80,0
ohne	0,3 % S + 0,3 % H ₂ S + 0,9 % Na ₂ CO ₃	80,5
100 %	ohne	83,0
100 %	0,3 % S + 0,3 % H ₂ S + 0,9 % Na ₂ CO ₃	83,7

18. Zusatz von Wasserdampf und H₂S (Sehe)

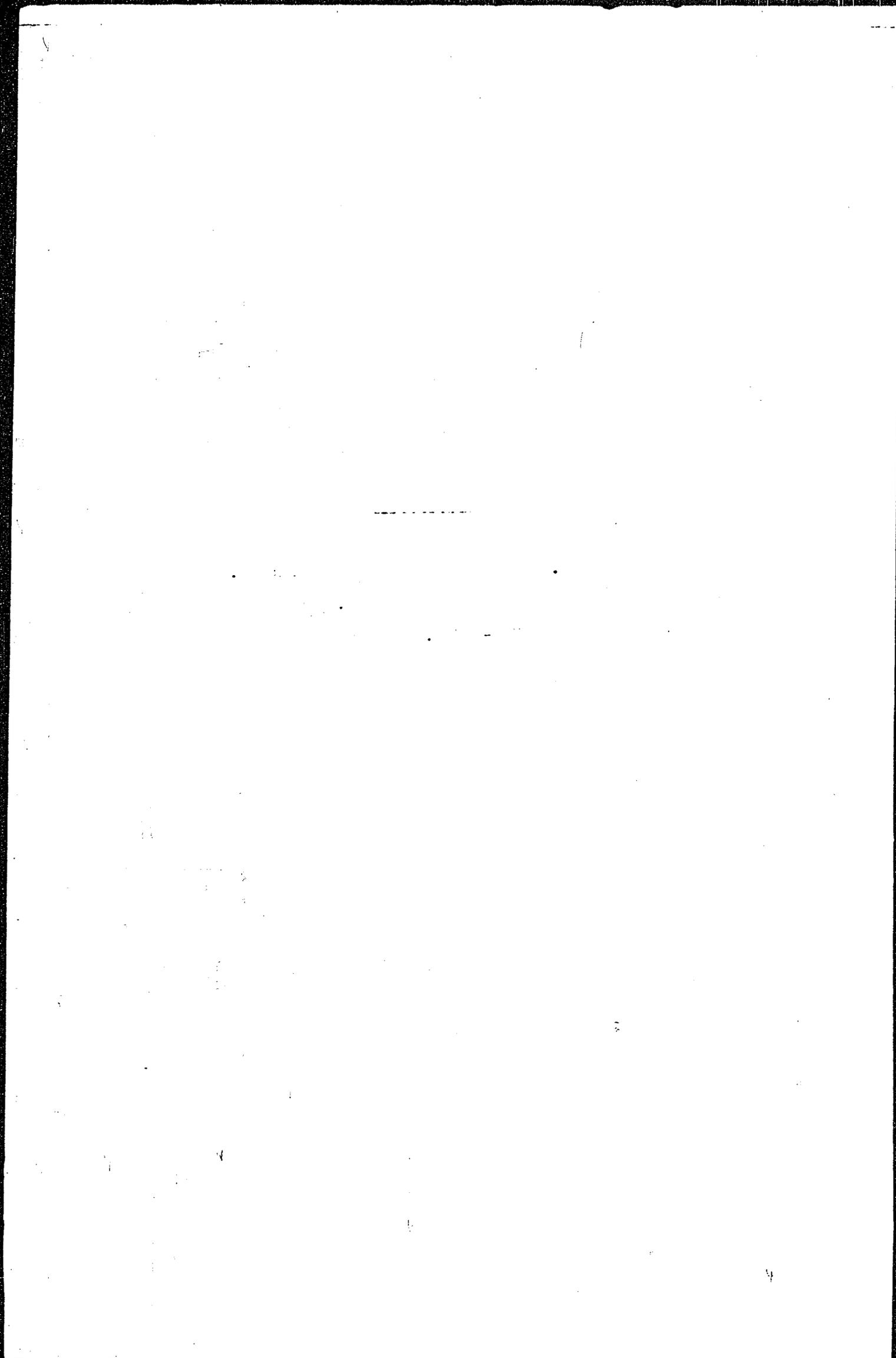
Zusatz		Schwefelanteile %
% H ₂ O-Dampf	% H ₂ S-Gas	
5	ohne	74,0
5	1,4	77,0
7	ohne	74,9
7	0,33	79,8
37	ohne	81,0
37	0,33	84,0

1

19. Verkohlung von festem Öl aus einem Schmelzverfahren

Zusatz		Schwefelanteile %
% H ₂ O-Dampf	% Schwefel	
ohne	ohne	84,0
ohne	1,2	82,4
100	ohne	90,4
200	ohne	91,4
300	1,2	92,2

1



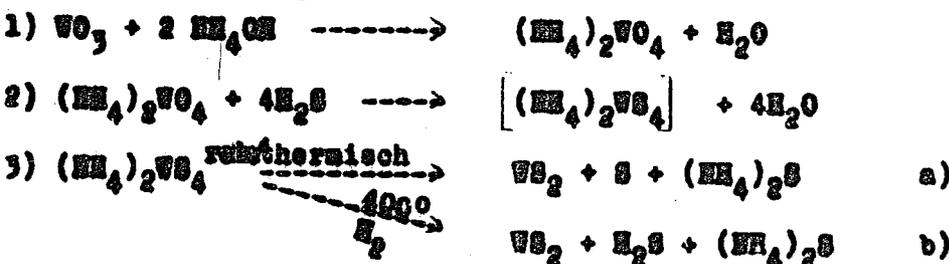
Technische Herstellung von 5958

I. Herstellung aus Wolframsäurehydrat.

Als Ausgangsprodukt dient das in Bitterfeld aus dem Erzkonzentrat (65-70% Wassergehalt aus Wolframt) erzeugte Wolframsäurehydrat ($WO_3 \cdot H_2O$) mit ca. 92,6 % WO_3 -Gehalt. Das Erz wird hier mit HCl aufgeschlüsselt, das erhaltene Na-Wolframat mit Salzsäure versetzt, das Wolframsäurehydrat gewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Salzsäure wieder versetzt und das reine Hydrat nach dem Filtrieren und Waschen im Dampf Trockenschrank getrocknet. Die WO_3 -haltigen salzsaurigen Filtrate werden mit Kalk von den WO_3 -Resten befreit und das so gewonnene Ca-Wolframat mit Salzsäure versetzt.

Das Wolframsäurehydrat von Bitterfeld ist sehr rein und enthält außer Wasser nur etwa 0,2 % Verunreinigungen (ca. 0,05 % Fe, Spuren Molybdän, geringe Mengen Ca und Na (ca. 0,01 %)).

Die Herstellung von WS_2 erfolgt über die Zwischenstufe des Ammoniumsulfowolframs, das in fester Phase in Gegenwart von Wasserstoff bei bis ca. 400° steigender Temperatur entsprechend folgenden Gleichungen in WS_2 übergeht:



zur Herstellung des festen $(NH_4)_2WS_4$ wird das Wolframsäurehydrat

entweder in 12%igen NH_3 oder in der nach dem Abfiltrieren des Thio-wolframsäure zurückbleibenden NH_3 - (12-13%ig)- und H_2S - (ca. 10%ig)-haltigen Mutterlauge bei $65-70^\circ$ gelöst, die Lösung wird vom Un-gelösten abfiltriert gelassen, filtriert ($50-60^\circ$) und in einem Rühr-gefäß (Sättiger) bei bis 70° ansteigender Temperatur mit H_2S ge-sättigt (H_2S -Überdruck beträgt 250 mm Hg), darauf wird die Temperatur langsam unter Beibehaltung des H_2S -Überdruckes auf $20-25^\circ$ erniedrigt. Es scheidet sich dabei das monoklin kristallisierende Ammonium-sulfowolframat als schön kristallisiertes orangerotes Kristallpulver aus.

Bei der hohen Wolframsäurekonzentration (ca. 20%) muß das Sättigen mit H_2S bei höheren Temperaturen ($60-70^\circ$) erfolgen, da sonst die Gefahr besteht, daß in der Kälte neben dem Sulfowolframat auch noch ein Oxy-sulfowolframat sich abscheidet. Dieses Salz ist in der Kälte ziemlich schwer löslich und läßt sich, wenn es einmal angefallen ist, mit H_2S nicht schnell genug zu dem gewünschten Sulfowolframat umsetzen.

214091

Die Bildung dieses Salzes erfolgt entsprechend folgender Gleichung:



Das Oxyulfowolframat kristallisiert in citronengelben Nadeln und liefert bei der thermischen Zersetzung einen bedeutend inaktiveren Kontakt als WS_2 .

Die Anwendung der hohen Temperatur bei der Sättigung mit H_2S beschleunigt auch die Bildung des Sulfosalzes, das in der Kälte auch bei genügend hoher H_2S -Konzentration erst nach einigen Tagen zur Kristallisation gebracht werden kann.

Das kristallisierte Sulfosalz wird in einer geschlossenen Kutsche von der Mutterlauge, die zur Auflösung neuer WO_3 -Mengen benutzt wird, getrennt und darauf in einem mit Rührer versehenen, dampfbeheizten Gefäß (Rührpfanne) unter H_2 getrocknet.

Zersetzung zum WS_2 .

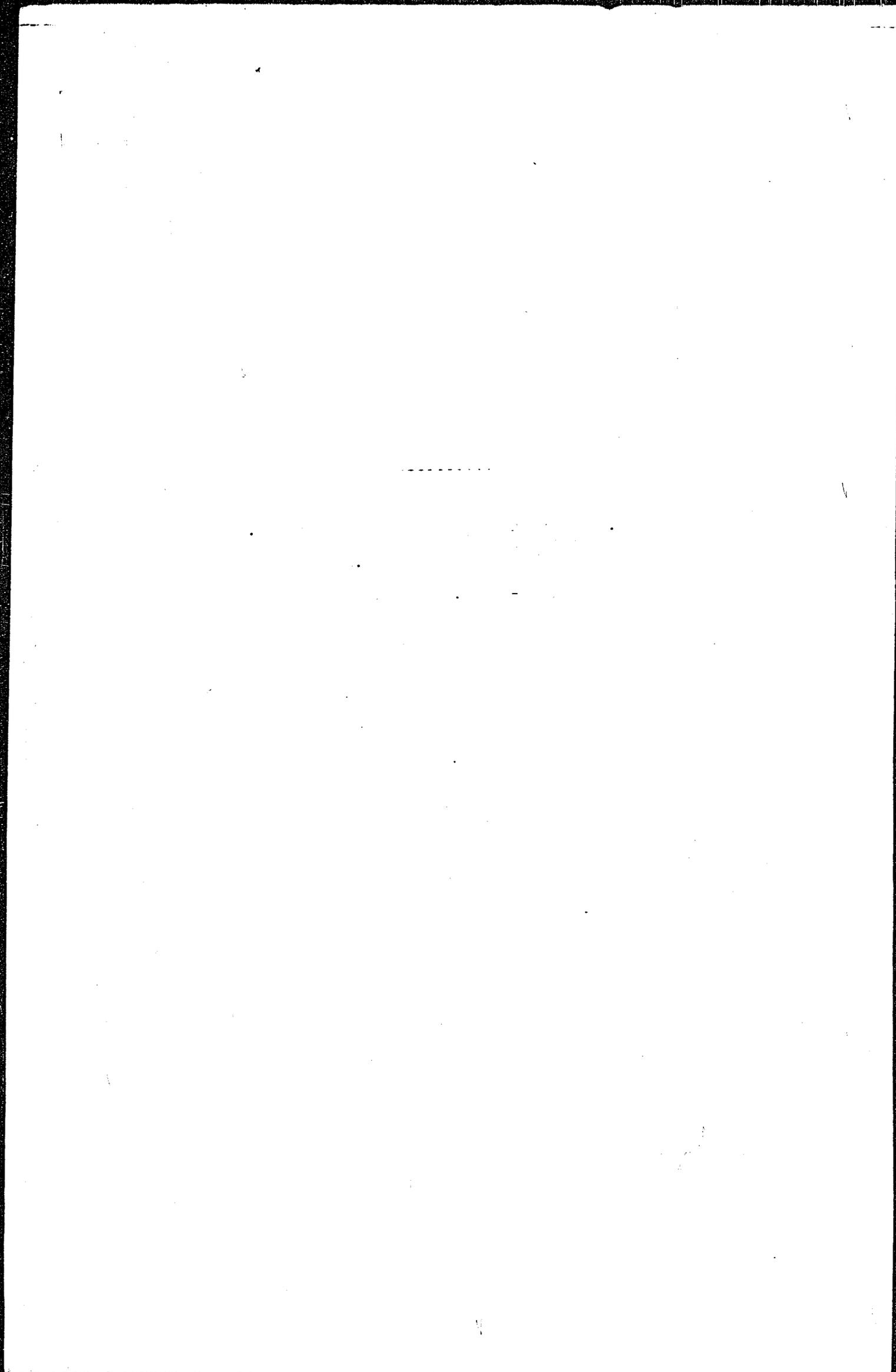
Das feste, trockene Ammoniumsulfowolframat wird in einem kontinuierlich arbeitenden Schneckenofen bei höherer Temperatur (21-22 stv Höchsttemperatur) im H_2 -Strom entsprechend der Gleichung 3b) zersetzt und geht dabei in festen Zustand unter Beibehaltung der monoklinen äußeren Kristallform des Ammoniumsulfowolframats in das sonst hexagonal kristallisierende WS_2 über. Diese Erscheinung der Pseudomorphie führt durch Auflockerung des Kristallgitters zum aktiven Kontaktpulver.

Das im letzten Teil des Schneckenofens im H_2 -Strom erkaltende WS_2 -Pulver wird auf bestimmte Mahlfeinheit gemahlen und in Kiliapressen mit einem Maximaldruck von 10 - 15 Tonnen in Zylindertabletten von 10 mm Durchmesser und Höhe gepreßt. Die so erzeugten Tabletten halten einen Druck von 300-350 kg/cm² aus.

Der Kontakt hat eine Betriebslebensdauer von 1-2 Jahren je nach den Betriebsbedingungen und wird danach in der Kontaktfabrik zu neuem Kontakt regeneriert.

Die Regeneration verläuft sehr einfach. Der verbrauchte Kontakt wird im außenbeheizten Drehrohrofen mit Luft abgeröstet, das erhaltene Fe-haltige Rüstgut in den Mutterlauge aus der Herstellung des Ammoniumsulfowolframats gelöst und die Lösung genau so weiter verarbeitet wie bei der Herstellung aus Wolframsäurehydrat.

Der stark Fe-haltige Löserückstand, der aus FeS und nicht in Lösung gegangene WO_3 (bzw. WS_2) besteht, wird nochmals geröstet und ausgelaugt. Der zweite Laugerrückstand, der schon über 30 % FeS enthält, wird dann nach dem Rüsten wie das Erz auf reine WO_3 verarbeitet.



Herstellung von anhydrierter Kohle

(Anlage zu Tabelle „Versuche zur Herstellung von anhydrierter Kohle“ von 21.4.43; 21811).

Zusammenfassung.

Es werden die bis jetzt bekannten Verfahren besprochen, welche zur Herstellung von anhydrierter Kohle dienen können. Dabei wird festgestellt, dass das durchgeführte Verfahren der entzinkenden Hydrierung von Kohle allein für die Erzeugung von anhydrierter Kohle nicht die optimalen Bedingungen aufweist und deshalb bei der Kostenberechnung zu ungünstigen Zahlen ergibt. Günstigere Gesichtspunkte werden voraussichtlich bei Anwendung höherer Temperaturen bzw. bei gleichzeitiger Erzeugung asphaltfreier Öle in größeren Mengen bestehen.

Erzeugung von Kohle bei der Hydrierung von Schwelzenen gibt die Möglichkeit, in gleichen Reaktionsräumen ohne wesentliche Modifizierung der Reaktionsbedingungen noch zusätzlich Erhötmittel (Anhydrierter Kohle) zu erzeugen, welches sich dann in Form billiger stellen wird.

Aus Gründen der Regeneration ist die Fahrweise mit einem Kaltabscheider vorteilhaft, es muss unter Berücksichtigung der Abscheiderqualität geprüft werden, wie hoch die Abscheider Temperatur gehalten werden kann.

21412i

Die Verwendbarkeit der feste- und asphalthaltigen anhydrierten Kohle als Brikkettiermittel hat folgende Voraussetzungen:

- 1) Die anhydrierte Kohle muss bei geringsten Bindevermögen einen Erweichungspunkt von nicht über 70-75 aufweisen.
- 2) Der Preis der anhydrierten Kohle darf den Preis der dadurch ersetzten Fechmenge nicht überschreiten.

Aus diesen Voraussetzungen ergibt sich für das Herstellungsverfahren der anhydrierten Kohle:

- 1) In der anhydrierten Kohle ist hoher Asphalt- und Harzgehalt, jedoch geringes Asche- und Feststoffgehalt erwünscht.
- 2) Das Verfahren muss instant sein, bei einem Erweichungspunkt von 70-75 des erzeugten Brikkettiermittels, das Anreibegleichgewicht zu halten.
- 3) Soll (z.B. aus Kohle allein) die anhydrierte Kohle als wesentliches Hauptprodukt erzeugt werden, was der Fall ist, wenn daneben nur unwesentliche Mengen von asphaltfreien Ölen entstehen, so muss die anhydrierte Kohle die gesamten Verfahrenskosten tragen, das heißt, das Verfahren muss so billig sein, dass der Fechpreis gehalten werden kann.
- 4) Zur Herstellung von anhydrierter Kohle geeignete Verfahren sind auch solche, bei welchen eine Beschränkung der verfügbaren Qualität des Brikkettiermittels neben der anhydrierten Kohle solche Mengen asphaltfreier Öle (Benzin, Mittelöl, Heizöl) entstehen, dass von den Gesamtkosten des Verfahrens nur so viel auf die anhydrierte Kohle entfällt, wie von ihr preislich getragen werden kann.

Skizze der verschiedenen Verfahren.

Von den bis jetzt bekannten Verfahren sollen zunächst die Verfahren der Extraktion und der extrahierenden Hydrierung auf ihre Eignung untersucht werden. Diese Verfahren setzen die Kohle mit Mittelöl an, besitzen hohen oder wenig Wassergehalt, vermeiden Übermäßige Spaltung und arbeiten auf filtrierfähige Produkte. Wird bei diesen Verfahren die Filtration weggelassen, so entsteht anhydrierte Kohle:

- A) Extraktion nach Bruch.
Bei einem Erweichungspunkt der anhydrierten Kohle von über 100 wird das Anreibegleichgewicht nicht erreicht. Das Verfahren scheitert daher ab.
- B) Extrahierende Hydrierung bei 100 atm (Hösa).
Bei einem Erweichungspunkt der anhydrierten Kohle von über 100-120 wird das Anreibegleichgewicht bei der Arbeitstemperatur auf anhydrierte Kohle nicht erreicht. Das Verfahren ist ebenfalls ungeeignet.

6) Extrahierende Hydrierung bei 700 atm (Lehrverfahren).

Bei einem geeigneten Erweichungspunkt der anhydrierten Kohle von 70-75° wird bei jungen Kohlen aus Lothringen bzw. Oberrheinland das Anreibegleichgewicht erreicht bzw. ein kleiner Überschuss an asphaltfreiem Öl erhalten. Das Verfahren ist in chemischer Hinsicht geeignet. Der Preis des Driktionsmittels liegt jedoch wahrscheinlich über dem Preis.

Wie eingangs erwähnt, sind diese Verfahren aber keine Verfahren mit dem Ziel anhydrierte Kohle, sie sollen vielmehr gas-triebaren Extrakt erzeugen. Diesem Zweck entsprechend sind ihre Verfahrensbedingungen gewählt. Für die Herstellung von anhydrierter Kohle kann auf Filtrierbarkeit verzichtet werden. Damit ergibt sich die Möglichkeit desfahrens grösserer Gasmenge. Durch diese Änderung wird voraussichtlich leichtere Einhaltung des Anreibegleichgewichts bzw. gleichzeitige Erzeugung wesentlicher Mengen höherwertiger asphaltfreier Öle, sowie Durchsatzserhöhung ermöglicht.

Zur Kostenberechnung von anhydrierter Kohle aus Kohle allein bzw. aus Vergleich der Kosten einer solchen anhydrierten Kohle mit der anhydrierten Kohle aus einem Kombinationsverfahren (s.B. Kohle + Schmelze) sind deshalb folgende Verfahren heranzuziehen:

- 1.) Extrahierende Hydrierung bei 300 atm mit hoher Gasmenge.
- 2.) Extrahierende Hydrierung bei 700 atm mit hoher Gasmenge und hohem Durchsatz bzw. bei gleichzeitiger Erzeugung wesentlicher Mengen von Benzol, Mittelöl und Heizöl.

Grundsätzlich müssen auch Fahrweisen möglich sein, die neben Benzol und Mittelöl bzw. Benzol und Heizöl als Hauptmenge, Driktionsmittel als Nebenprodukt erzeugen. Versuchsunterlagen für diese Fahrweisen liegen s.B. nicht vor.

Die Kostenberechnung unter Zugrundelegung der Versuchsergebnisse der extrahierenden Hydrierung mit geringerer Gasmenge ergibt ein ungunstiges Bild.

7) Verfahren unter Einsatz von Schmelze.

Wenn bei der hydrierenden Extraktion unter Verwendung kleiner Gasmenge statt Mittelöl und Rückführbockel ein höherwertiges Schmelze als Extraktions- und Anreibemittel verwendet wird, findet gleichzeitig eine Anhydrierung der Kohle und eine Raffination des Saures statt. Verglichen mit der extrahierenden Hydrierung unter Anwendung von geringen Gasmenge (in Tabelle Fall 1 gegen 1) geht dabei durch das gleiche Hochdruckvolumen in beiden Fällen praktisch die gleiche Kohlenmenge und kann bei der Schmelzeverfahren etwas kleinere Frischschmelze wie sonst Anreiböl.

	Fall 1 Extrahierende Hydrirung 700 atm mit Mittelöl	Fall 2 Extrahierende Hydrirung 700 atm mit mittelölhalt. (42%) Schmelztee.
m ³ Eing. Gas/kg Brei	0,53	1,04
Breidurchsatz	2,41	2,20
Reinkohledurchsatz	0,85	0,82
Teerdurchsatz	-	1,33
Leistung Bensen	0,05	0,10
Mittelöl (neu)	0,09	0,71 (0,17)
Schwefel	-	0,20
Brik.Mittel	0,66 (77°K ₈)	1,03 (74°K ₈)
Abbau des org. Festen	92,8 %	89,4 %
§ chem. H ₂ -Verbrauch der Anhydrirung/Teer	2,6	2,6 2)
§ chem. H ₂ -Verbrauch der Teerref./Teer	-	1,1 3)

Da der Versuch der extrahierenden Hydrirung mit Mittelöl und höherer Gasmenge nicht vorliegt, ist der angeführte Vergleich nicht streng gültig. Jedoch ist leicht zu sehen, dass ein wesentlicher Teil des Teeres in das Brikettiermittel geht, es werden nur 75 % des Teeres als asphaltfreie Öle erhalten, von denen ein Teil aus der Koble stammt. Das gleiche Hochdruckvolumen leistet in Fall 2 etwa doppelte Bensen- und Mittelölleistung und Gas noch etwas Schwefel. 1) Für die Teerrefination errechnet sich ein H₂-Verbrauch von ca. 1,1 %. Der Abbau des organisch Festen ist in Fall 2 etwas schlechter, was aber hinsichtlich der Brikettiermittelqualität (Festgehalt) wieder dadurch ausgeglichen wird, dass dieses Teerbestandteile enthält. Dieses Verfahren hat offensichtlich keine besonderen Vorteile, da ein erheblicher Bestandteil des Teeres nicht auf asphaltfreie Öle verarbeitet wird.

- 1) Heizölqualität vermutlich nicht ausreichend.
 2) von Fall 1 übernommen.
 3) errechnet.

Ein günstigeres Bild bietet sich bei der Verwendung von aktiverem Koks als Anreibe (Extraktionsmittel)

	Fall 1 Extrahierende Hydrierung 700 atm mit Hi- telsl auf Bri- kettiermittel	Fall 4 Extrahierende Hydrierung 700 atm mit getropften Schwel- teer auf Hi- + Hi- + Briktier- mittel	Fall 5 Extrahierende Hydrierung 700 atm mit getropften Schwelteer auf Hi- + Hi- + Briktier- mittel
α Hing. Gas/kg Brenst	0,93	1,19	1,51
Brennstoffcharakter	2,41	2,20	2,19
Reinbleichcharakter	0,83	0,68	0,67
Feuchtheitscharakter	-	0,99	0,73
Leistung Benzol	0,09	0,09	0,12
Mittelöl ¹⁾ (neu)	0,09	0,47 (0,49)	0,40 (0,57)
Schweröl	-	-	0,20
Brik.Mittel	0,68 (77 ^o KB)	0,93 (67 ^o KB)	0,54 (65 ^o KB)
Abbau des org. Festen	92,6	89,2	88,6
β chem. H ₂ -Verbrauch der Anhydrierung bes./kg.	2,6	2,6	2,6 2)
γ chem. H ₂ -Verbrauch der Feuchthydrierung/ Feer	-	3,9	3,9 3)

Der Vergleich ist auch hier aus den oben angeführten Gründen nicht streng gültig. Das praktisch gleiche Reaktionsvolumen setzt etwas weniger Koks durch, erzeugt dementsprechend weniger Briktiermittel, leistet aber bei sonstigen Feuchtheitscharakter die doppelte Benzolmenge, die gleiche Mittelölmenge bzw. die gleiche Schwerölmenge und kann noch wesentliche Schwerverbindungen¹⁾ abtrennen. Der chem. Sauerstoffverbrauch wird bei dieser Fahrweise gleichzeitig für die Feuchthydrierung und für die Anhydrierung der Kohle ausgenutzt, für 1000 kg Feuchtheitscharakter werden in Fall 4 etwa 1000 kg Benzol + Mittelöl erhalten (ein Teil davon stammt wieder aus der Kohle), ca. 70 % der Feuchtheitscharakter erscheinen als Briktiermittel. Unter der Annahme, dass der Feer allein mit 0,93 Sauerstoff und die Kohle allein mit Reinbleichcharakter 1,0 gefahren werden könnte, ergibt sich eine Verbrauchsrate an Reaktionsraum von 40 %. Für diesen Verfahren

- 1) Reaktionsqualität wahrscheinlich nicht ganz ausreichend.
- 2) von Fall 1 übernommen.
- 3) errechnet.

scheint eine wesentliche Verringerung der Herstellungskosten der anhydrierten Kohle gegenüber der Mittellöslösung möglich. Der richtige Gaspreis für das Brückmitteln ergibt sich, wenn bei der Berechnung von einer vorhandenen Feerhydrierung ausgegangen wird, in der zusätzlich Kohle eingesetzt wird.

Bei Verwendung von Heisteer an Stelle von getropften Feer liegen die Verhältnisse ähnlich. Die vorhandenen Versuchsergebnisse ermöglichen den Vergleich der Erzeugung von Benzol, H₂SO₄ und Brückmitteln aus Kohle und Feer mit der Erzeugung von Benzol + Heisteer aus Feer (Fälle 6 und 7).

	Fall 6 Ertragslose Hydratierung 700 atm unter Einsatz von Heisteer auf M + M + Heisteer + Brückmitteln	Fall 7 Benzol + Mittellösl + Heisteer auf Heisteer 700 atm
m ³ Eing. Gas/kg Bröl	1,51	1,99
Brölschwachsaure	2,22	1,10
Heisteerchwachsaure	0,69	"
Feerchwachsaure	0,74	0,73
Leistung: Benzol	0,69	0,67
Mittellösl	0,24 (0,29)	0,21 (0,23)
Schwefel	0,19	0,24
Brückmitteln	0,61 (80% He)	-
Abbau des org. Festes	84,0	
§ chem. H ₂ -Verbrauch der Anhydrierung/He	2,6 2)	-
§ chem. H ₂ -Verbrauch der Feerhydrierung/Feer	3,4 1)	3,4

Bei gleichbleibenden Feerchwachsaure wird in Fall 6 für das gleiche Reaktionsvolumen noch Kohle mit 0,69 Schwachsaure zusätzlich zugeführt und daraus Brückmitteln erzeugt. Im Vergleich zur Verfahren Feer allein wird gleiche Gesamtleistung an 80 Phosphoren über 0,61 erreicht. Ein Teil des Heisteeres geht in

1) von Fall 7
2) errechnet.

Erikottiermittel, dafür liefert die Kohle zusätzliches Benzol und Mittelöl. Da der Erweichungspunkt der anhydrierten Kohle mit 68° so hoch ist, wird bei 70-75° Erweichungspunkt für den Kombinationsfall 6 noch eine kleine Erniedrigung der Belastung an asphaltfreien Ölen eintreten. Eine kleine Ungenauigkeit liegt auch darin, dass der Teer allein (Fall 7) bei 4° tieferer Temperatur gefahren wurde gegen Fall 6. Der für die Anhydrierung der Kohle geschätzte (unter Zugrundelegung von Fall 7) errechnete chemische H₂-Verbrauch stimmt gut mit dem aus Fall 1¹⁾ errechneten H₂-Verbrauch überein. Für die Kombinationsfahrweise Kohle + Heißteer auf Benzol, Heißöl und Erikottiermittel gegenüber getrennter Teer- und Kohleverarbeitung ergibt sich unter der gleichen Voraussetzung wie für die Fälle 4 und 5 eine Einsparung von Reaktionsraum von ebenfalls ca. 40 %.

Allgemeines:

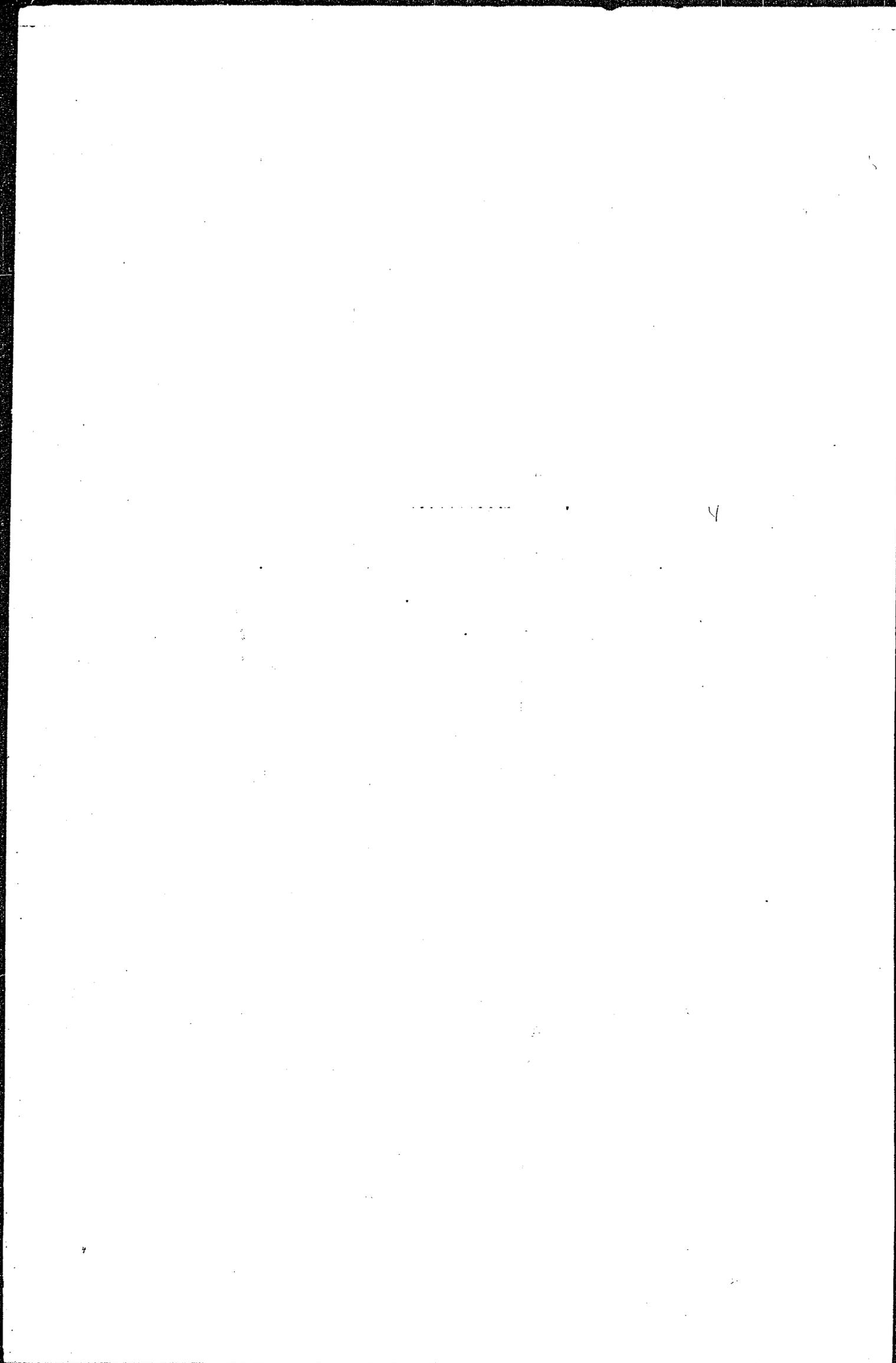
Chemisch und natürlich auch wirtschaftlich bemerkenswert an diesem angeführten Kombinationsverfahren ist die Tatsache, dass innerhalb bestimmter Grenzen, die s.B. für den Fall Kohle und Teer durch Variation des Mischungsverhältnisses noch näher zu bestimmen wären, 2 Hydrirprozesse in einem gesprochen gleichen Reaktionsraum superponiert werden können, ohne dass der eine den anderen wesentlich beeinträchtigt, oder mit anderen Worten, der Reaktionsraum des Kombinationsprozesses ist wesentlich kleiner als die Summe der Reaktionsräume der einzeln durchgeführten Prozesse. Für den vorliegenden Fall kann der Reaktionsraum, der von dem praktisch ohne Reaktion unlaufenden Anreiböl eingenommen wird, durch Wahl eines anderen unter diesen Bedingungen noch spalt- und hydrirfähigen Anreiböls (s.B. Teer statt Mittelöl) zu einer zusätzlichen Spaltung und Hydrirung ausgenutzt werden. Die Anwendung dieses Prinzips auf die Fahrweise Kohle auf Benzol und Heißöl würde z.B. beispielhaft ermöglichen, die Abschleimungsführung durch etwa vorhandenes Schmelzteer zu ersetzen und damit in gleichem Reaktionsraum mehr asphaltfreie Öle zu erzeugen.

Verfahrenstechnik:

Für die extrahierende Hydrirung mit wenig Gas liegt ein Grossversuch vor (Fälle 1 und 2). Ebenfalls im Grossversuch, aber nur kurze Zeit (1 Woche) wurde der Versuch Fall 3 (Kohle + mittelölhaltigen Schmelzteer) gefahren. Die übrigen Fahrweisen wurden in 10 Str.-Öfen durchgeführt. Alle Fahrweisen wurden unter Bedienung eines Haltscheiders durchgeführt, wobei zwischen dem Ofen und dem Abscheider ein Regenerator geschaltet war. Dabei wird Gas gesamte flüssige Reaktionsprodukte zur Regeneration benötigt. Nur von diesem Reaktionsprodukt durchströmte Regeneratorwicklung war nach Beendigung des Grossversuchs teilweise verstopft. Die Frage der Regeneration erscheint deshalb noch als nicht gelöst. Es ist zu prüfen, wie weit die Temperatur des Abscheiders gesenkt werden kann, damit größere Mengen Destillat entstehen, welche als Regenerationsmittel benötigt werden können.

1) Extrahierende Hydrirung mit Mittelölanreicherung.

gez. Luchs.



Aktennotiz.

Betr. Bauweise von Hydrierkammern.

Schreiben von Herrn Dr. Dr. Sauer an Herrn Dr. Pier von 19.3. und 19.4.1943 sowie Schreiben der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie an Herrn Dr. Sauer von 12.3.1943.

Zu den in den genannten Schreiben angeschnittenen Fragen nehmen wir wie folgt Stellung:

1.) In den Hydrierkammern bei Wasserstoffexplosionen auftretende Drücke:

Die Frage, welche maximalen Drücke in einem allseits geschlossenen Raum überhaupt auftreten können, lässt sich ziemlich genau berechnen. In der Anlage I sind in einem Diagramm diese maximal möglichen Drücke und Temperaturen in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Gemisch mit Luft aufgetragen. Für Verbrennung bei konstantem Volumen tritt danach bei etwa 32 % Wasserstoff-Gehalt ein maximal möglicher statischer Druck von etwas über 9 ata auf. Für die Entstehung einer Detonation ist der Anlaufweg in den Hydrierkammern zu klein, so dass die auftretenden Explosionsdrücke natürlich eine ganz andere Grössenordnung haben als es bei Sprengstoffen der Fall ist.

Welche Explosionsdrücke in den Hydrierkammern praktisch auftreten, lässt sich rechnerisch kaum ermitteln, da weder der Wasserstoffgehalt noch seine Verteilung in der Kammer im Augenblick der Explosion bekannt sind. Selbst wenn man durch eine Reihe die Rechnung vereinfachender Annahmen das Problem zu erfassen suchte, liessen sich bestenfalls nur statische Drücke ermitteln, jedoch nicht die bei Explosionen auftretenden und für die Zerstörung massgebenden dynamischen Beanspruchungen und Schwingungserscheinungen, die u.B. durch gerichtete Gasströme verursacht werden. Es kann jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die praktisch auftretenden Drücke wesentlich geringer sind als der oben genannte theoretische Höchstdruck und zwar aus folgenden Gründen:

- a) Die verbrennenden Gase können nach oben entweichen, da die Kammer oben offen ist und auch ein Entweichen des Druckes nach der Vorderseite ist möglich, sofern die Kammer nach dieser Seite grösstenteils offen ist.
- b) Es kann nicht angenommen werden, dass der ganze Kammerinhalt zu Beginn der Explosion mit einer Wasserstoffkonzentration von 32 % angefüllt ist. Dieses optimale Gemisch wird höchstens in einer Randzone der Austrittsstelle vorhanden sein. Bei den bisher vorgekommenen Kammerexplosionen wird das

gebildete Gemisch in der Hauptsache wahrscheinlich stark überfettet gewesen sein, wobei der Druckanstieg flacher verläuft als bei Sauerstoffüberschuss und eher der Fall eines schnellen Abbremsens vorliegt als eine ausgesprochene Explosion.

Welche Erössenordnung der nach diesen Überlegungen noch verbleibende Überdruck annehmen wird, kann zahlenmäßig kaum erfasst werden. Es liess sich jedoch auf Grund der im Dezember 1930 in No 341 bei einer Kammerexplosion aufgetretenen Berstungen durch eine Rückfrage unserer Bauabteilung bei der Baufirma ermitteln, dass der Explosionsdruck bei dieser Kammer noch mindestens 1500 kg/m² betragen haben muss, wie aus der Verformung der Kammer und der angewendeten Bewehrung der Kammerwände errechnet werden kann.

2.) Vorschriften bzw. Richtlinien für den Bau von Hydrant-Kammern.

Dazu bemerken wir, dass wir ebenso wie die Berufsgenossenschaft grundsätzlich auf dem Standpunkt stehen, dass es besser ist, solche nicht schriftlich zu fixieren, da hierdurch einmal die laufende Anpassung der Bauweise an den jeweiligen Stand der technischen Verbesserungen erschwert wird und ferner die Gefahr einer unnötig schweren Bauweise durch Verallgemeinerung gegeben ist, was den heutigen Forderungen zur Einsparung von Bauvolumen und Eisenverbrauch zuwider laufen würde.

Nachdem nun durch das Schreiben des RWiH vom 27.11.1948 an den Regierungspräsidenten von Stettin die Berufsgenossenschaft der Ansicht ist, dass gewisse Richtlinien gegeben werden müssen, schlagen wir für die Bemessung der Kammerbauten die gleichzeitige Erfüllung zweier Bedingungen vor:

- a) Berechnung der Kammer gegen einfachen Winddruck nach den behördlichen Vorschriften mit den üblichen Sicherheitsfaktoren;
- b) Berechnung gegen einen inneren statischen Überdruck von 300 kg/m², gleichfalls mit den üblichen Sicherheitsfaktoren.

Bei Fundamentlegung eines doppelten Winddruckes entsprechend dem Vorschlage von Herrn Dir. Dr. Sauer würde nicht berücksichtigt werden, dass bei einer Explosion die Kammer unter innerem Überdruck steht, so dass in diesem Falle die Eiseneinlagen an der falschen Stelle liegen würden.

In der Berechnung der Kammer auf einen inneren Überdruck von 300 kg/m² sei zum Vergleich erwähnt, dass es möglich ist, die Kammer bei einer Wandstärke von 39 cm, wie sie in ihrem unteren Teil im allgemeinen ausgeführt sind, für einen Explosionsdruck von 300 kg/m² zu bemessen mit einem Eisenverbrauch von etwa 70 kg/obm Beton, was bei den heutigen Forderungen noch verantwortet werden kann. Demnach könnte auch der obere Teil der Kammer, der meist in einer Wandstärke von 29 cm ausgeführt ist, bei entsprechender dem Biegemoment angepasster Bewehrung ohne weiteres für einen inneren Überdruck von 300 kg/m² bemessen werden. Bei Berechnung des üblichen Sicherheitsfaktors gegen Druck kann dann angenommen werden, dass die

Kammern bei etwa 1000 bis 1500 kg/m² zu Bruch gehen werden, wobei aber eine über den Kammerraum hinausgehende nennenswerte Auswirkung der Vorpuffung vermieden würde, wie dies in Louisa der Fall war.

Wir möchten vorschlagen, die in dem Schreiben vom 19.4.1942 von Herrn Dr. Sauer an Herrn Dr. Fier unter 2) und 3) erwähnte Berücksichtigung der Reaktionskraft eines frei austretenden Strahles fallen zu lassen, und zwar aus folgenden Gründen:

Bei dem grössten zur Zeit üblichen Rohr von 135 l.ß beträgt die Reaktionskraft bei 700 atm Betriebsdruck im Falle des Platzens rund 200 t. Davon kommen 100 t als Kraftkomponente zur Erzeugung von äusseren Momenten auf das Ofensystem zur Wirkung.

Es ist jedoch praktisch nicht möglich, etwa einer Baufirma genaue Angaben über Richtung und Verteilung dieser Kraft auf die Wände zu machen. Nimmt man s.B. an, dass sich die Bruchstelle des Rohres in unmittelbarer Nähe einer Kammerwand befindet, so wird die Stosskraft eines Strahles von 100 t sich auf eine kleinere Fläche verteilen als bei grösserer Entfernung. Macht man die Annahme, dass die Bruchstelle sich s.B. in der Mitte der Kammer (d.h. 4 m davon entfernt) befindet, und dass der Strahl sich mit einem angenommenen Winkel von 30° kegelförmig erweitert, so würden sich die obengenannten 100 t auf eine Fläche von 3,7 m² verteilen, was immer noch eine untragbare Belastung darstellen würde, selbst wenn angenommen wird, dass die Umsetzung der kinetischen Energie in statischen Druck nur mit relativ kleinem Wirkungsgrad erfolgt. Zu berücksichtigen ist andererseits, dass in Falle einer Entzündung des Strahles eine Erhöhung der Energie eintritt.

Falls die Kammer nach obigen Vorschlag berechnet werden, wird sich ohnehin eine Betonstärke von solcher Grösse ergeben, dass wenigstens beim Bruch kleinerer Leitungen bis schätzungsgewisse 30 l.ß (oder bei Freigabe nur eines Teiles des Querschnittes sowie schrägen Auftreffen auf die Wand bei entsprechend grösserer NW) die Wand ohne weiteres standhalten wird.

3.) Zur Erklärung der Kammerexplosion in Fülitz im Aug. 1942.

Schreiben von Herrn Dr. Sauer an Hydrierwerke Fülitz A.G. vom 23.12.1942, Seite 2 oben.

Wir haben einen kurzen Versuch angestellt über das Verhalten einer Wasserstoff-Flamme bei hoher Ausströmungsgeschwindigkeit.

In einzelnen ist darüber in Anlage IX berichtet.

Danach kann man sich die grosse Ausdehnung der Explosion in Kammer 13 auf die Umgebung auch ohne die Annahme erklären, dass sich eine grosse explosive Gemischwolke gebildet hat, bis eine Stützung eingetreten ist.

Die Erklärung wäre dann folgende:

Beim Abschlagen der Kaltgaszuführung an der Übergangsleitung von Ofen 1 zu Ofen 2 strömte Wasserstoff aus und entzündete sich sofort beim Ausströmen an der heissen Leitung. Durch die grosse Ausströmungsgeschwindigkeit wurde die Flamme in die Umgebung abgedrängt und unter heftiger Explosion (Knallen der Flammen beim Versuch) auf einen grossen Raum in der Atmosphäre verteilt.

Einer gefährlichen Auswirkung einer derartigen Explosion müsste man, wie in Pölitz durchgeführt, vor allem durch Schutz der umliegenden Betriebsteile vor Stichflammen begegnen. Um die Explosion in eine gewünschte Richtung zu lenken, müssten die Kammerwände höher geführt werden als die Verbindungsleitungen zwischen den Öfen und die Anschlussleitungen für Kaltgas.

Ausserdem könnten in etwa $\frac{2}{3}$ Höhe der Öfen eine oder mehrere nach oben gerichtete Düsen angeordnet werden, durch die man im Gefahrenfall hochgespannten Dampf ausströmen lässt, um in der Kammer einen starken Zug nach oben zu erzeugen und dadurch eine auftretende Explosionsflamme aus der Kammer nach oben abzufrängen.

4.) Verstärkte Kammerausführung in Pölitz.

Schreiben von Hydrierwerke Pölitz A.G. vom 26.3.1943.

Zu der jetzigen verstärkten Kammerausführung in Pölitz hat unsere Bauabteilung Stellung genommen und einige Änderungsvorschläge gemacht. Diese sind aus Anlage III und Zeichnung Sk 1443 ersichtlich. Wir werden sie bei nächster Gelegenheit mit Pölitz besprechen.

gez. Raichle

3 Anlagen

Hochdruckversuche
Lu 558

Anlage I

7. April 1943 v. H. H. / Fu

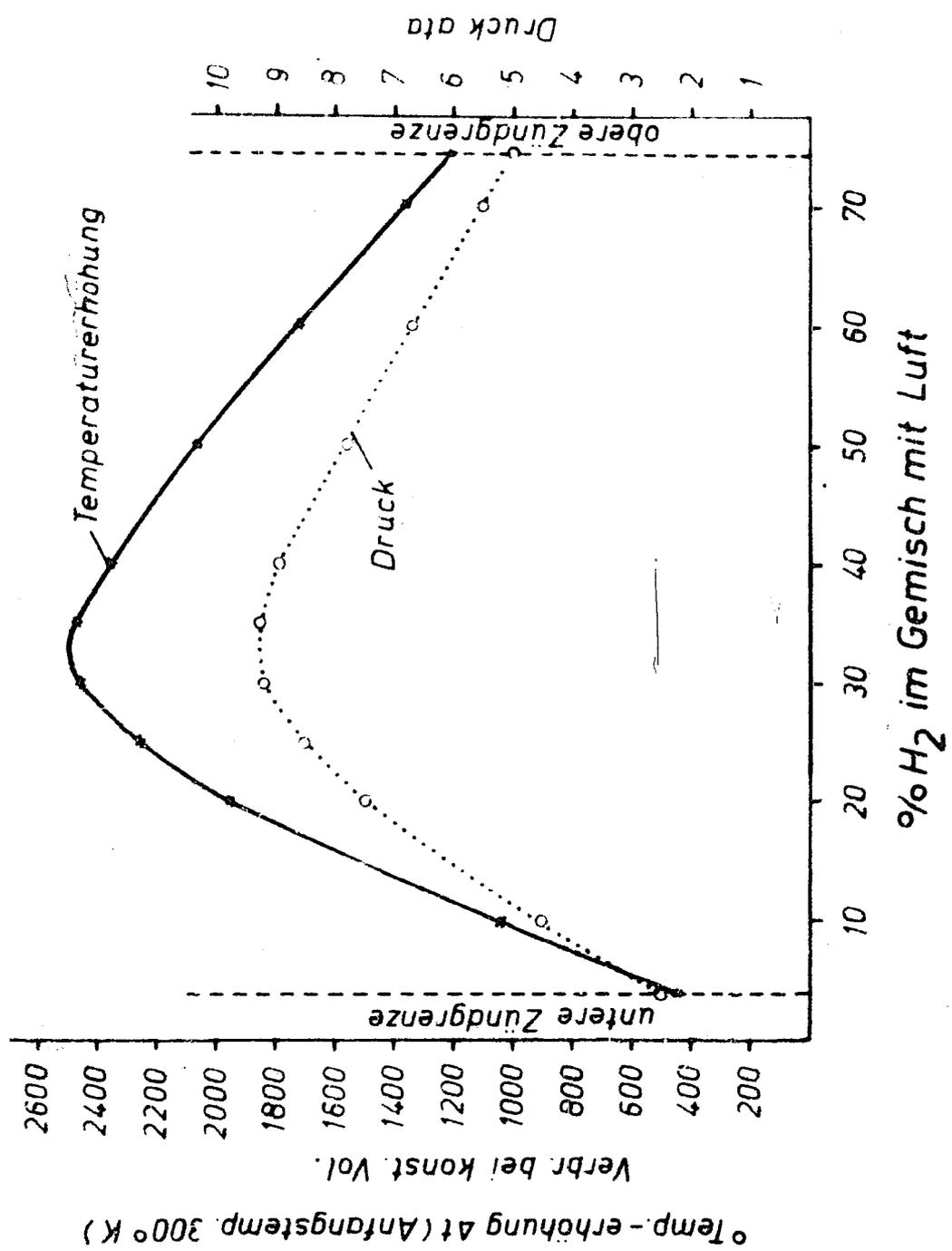
Maximaldrucke und -temperaturen bei Wasserstoffexplosionen.

Zur Beurteilung der bei Wasserstoffexplosionen infolge von Betriebsstörungen in Hochdruckkammern möglicherweise auftretenden Drücke werden die maximal möglichen Temperaturen und Drücke in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration der H_2 -Luft-Mischung berechnet (siehe beiliegendes Diagramm). Diese maximalen Drücke treten dann auf, wenn man sich die Kammer völlig geschlossen denkt, so dass die verbrennenden Gase nicht ins Freie entweichen können; entsprechend sind die Temperaturberechnungen für Verbrennung bei konstantem Volumen durchgeführt bei Anfangstemperatur $300^\circ K$ (unter Berücksichtigung der Dissoziation). Der unter diesen Bedingungen maximal mögliche Druck von etwas über 9 ata wird von einem Gemisch mit etwa 33 % Wasserstoffgehalt erreicht (für den Fall, dass die ganze Gasmenge einheitlich die Maximaltemperatur erreicht). Es handelt sich hierbei natürlich um statische Drücke, während die durch gerichtete Gasströme verursachten Druckwirkungen nicht allgemein zu erfassen sind.

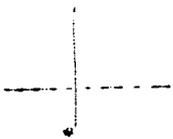
gez. v. Hüffling

Anlage

213281



Druck ata
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1



1. The first part of the document is a list of names and addresses, which are arranged in a columnar format. The names are written in a cursive hand, and the addresses are written in a more formal, printed style. The list is organized into several columns, with the names in the first column and the addresses in the subsequent columns. The text is somewhat faded and difficult to read, but it appears to be a directory or a list of contacts.

2. The second part of the document is a list of names and addresses, which are arranged in a columnar format. The names are written in a cursive hand, and the addresses are written in a more formal, printed style. The list is organized into several columns, with the names in the first column and the addresses in the subsequent columns. The text is somewhat faded and difficult to read, but it appears to be a directory or a list of contacts.

H o t i e .

Betr. Verhalten einer Wasserstoff-Flamme bei hoher Austrittsgeschwindigkeit.

Zur Klärung der Frage, ob eine Wasserstoff-Flamme durch Steigerung der Austrittsgeschwindigkeit des Gases zum Erlöschen gebracht werden kann, wurde ein kurzer Versuch angestellt:

An eine Flasche, die mit Wasserstoff von 130 at gefüllt war, wurde ein gerades Rohr von etwa 300 mm Länge und 9 mm i.W. angeschlossen. Das Rohr wurde in horizontaler Lage etwa 150 mm über dem Boden befestigt.

Bei wenig geöffnetem Ventil wurde der austretende Wasserstoff entzündet. Anschliessendes völliges Öffnen des Ventils hatte zur Folge, dass die Flamme von der Mündung des Rohres weggetragen wurde. Sie konnte jedoch nicht zum Erlöschen gebracht werden, sondern brannte in einem Abstand von etwa 10 cm laut knallend weiter. Wurde das Ventil wieder gedrosselt, so kehrte die Flamme wieder zur Mündung des Rohres zurück.

Offenbar verbreitert sich der Wasserstoffstrahl nach dem Austritt aus der Rohrmündung, sodass die Gasgeschwindigkeit mit wachsender Entfernung von der Rohrmündung und in einiger Entfernung die Grösse der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flammenfront erreicht.

Die maximale Entfernung, bis zu der die Flamme von der Mündung weggetragen werden kann, ist wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grade von der Formgebung der Austrittsdüse abhängig. Im oben beschriebenen Versuch wurde keine besonders ausgebildete Düse verwendet, sondern ein glatt abgeschnittenes Rohr.

ges. Hamacher

abnimmt

5. April 1943 841/84d.

Kammerausführung Pölitz.
Schreiben Stettin-Pölitz vom 26.3.43.

Zu den uns vorgelegten 2 Plänen der Hydrierwerke Pölitz AG für die Verstärkung der Kammerwände bemerken wir folgendes:

Die Wandflächen sind wohl jetzt stärker ausgeführt, aber sehr wesentlich ist dabei, dass die Kammerstützen I P 26 im Gefahrfälle auch in ihrer Lage bleiben. Zu deren Versteifung kann der obere innere 1 m breite massive Umgang auf +26,92 herangezogen werden. Diese massive Platte in Stahlbeton muss nur statisch richtig bewehrt werden. Wesentlich dabei ist noch eine genügend starke Verbindung der Wandpfosten mit diesen horizontalen Riegel. Um zu verhindern, dass bei grösseren Wandverformungen die Stahlbetonplatten aus den Ausfachungen herausgedrückt werden, empfehlen wir, an den Ecken zwischen den Wandplatten noch Voutenverbindungen der Platten anzuordnen gemäß beiliegender Skizze 3443. Verschiedene Schadensfälle haben gezeigt, dass eine gute Voutenverstärkung unbedingt erforderlich ist und nur dadurch bei Explosionen das Auseinanderbrechen der Wände verhindert werden konnte.

Die Rundeisenbewehrung von 130 kg/cbm Stahlbeton für die Wände dürfte mehr wie ausreichend sein. Eine Bewehrung von 300 kg/cbm ist heute bei der Stahlknappheit nicht zu verantworten; viele dünne Rundeisen 8-10 mm \varnothing halten die Betontrümmer auch besser zusammen als die zu starken Rundeisen von 16 mm \varnothing .

Wesentlicher ist eine gute Verankerung der Betonplatten in den stählernen Wandstützen, die nach beiliegendem Vorschlag Sk 3443 mit angeschweissten und genügend weit in den Stahlbeton reichenden Rundeisenbügeln ausgeführt werden kann.

Wir sind uns bewusst, dass bei den heutigen Verhältnissen derartige Verstärkungsarbeiten sehr aufwendig sind und zu dem sich bietenden Nutzen wohl nicht im richtigen Verhältnis stehen. Wichtig ist es, die Verstärkungsarbeiten so auszuführen, dass im ganzen Bauteil im Gefahrfälle die gleiche Sicherheit gegen Bruch vorhanden ist.

I.G. FARBEINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Bautechnisches Konstruktionsbüro
ges. Kaiser

Anlage: Skizze 3443

Die Phenolbestimmung in Mittelölen.
(genauer: Bestimmung saurer Anteile).

Zur Frage der Genauigkeit der Phenolbestimmung durch Extraktion von Ölen mit NaOH und Gewinnung der Phenole aus dem angesäuerten Extrakt wurden im Labor 578 einige Versuche durchgeführt. Durch Mischen von reinen Phenolen aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl I Scholven mit einem phenolfreien Öl wurden Öle verschiedener Phenolkonzentration hergestellt und deren Phenolgehalt nach der Extraktionsmethode mit NaOH bestimmt. Die Ergebnisse gibt folgende Tabelle I wieder:

Öl	gegeben %	gefunden %		Mittel aus I und II	gefund./gegeben	gefund./gegeben
		I	II			
P	0,0090	0,0060	-	0,0060	-	+ 0,0060
Q	0,0017	0,0018	-	0,0010	1,06	+ 0,0001
R	0,0090	0,0090	0,0098	0,0094	1,00	+ 0,0004
S	0,0167	0,0058	0,0052	0,0055	0,33 (1)	- 0,0112
A	0,0290	0,0168	0,0246	0,0207	0,73	+ 0,0043
D	0,0900	0,0680	0,0563	0,0622	1,24	+ 0,0122
H	0,0890	0,0668	0,0799	0,0712	0,86	- 0,0112
U	0,1670	0,1607	0,1609	0,1648	0,98	- 0,0022
S	0,9000	0,9004	0,9128	0,9066	1,01	+ 0,0066

Das Ergebnis ist bis auf den einen herausfallenden Wert bei Öl I sehr befriedigend. Bei der guten Übereinstimmung der Doppelbestimmungen des Öles I muss zudem noch angenommen werden, dass bei der Herstellung des Öles I ein Fehler unterlaufen ist und der wahre Phenolgehalt des Öles I tatsächlich in der Nähe von 0,005 % liegt. Für die Beurteilung der Eignung eines Öles für die Verarbeitung über Kat. 6494 ist eine Genauigkeit der Phenolbestimmung auf $\pm 0,02$ % bei Werten unter 0,1 % erwünscht. Bei höheren Phenolgehalten können weitere Fehlergrenzen gestattet werden. Wie Tabelle I zeigt, werden diese geforderten Genauigkeiten bei sachgemäßer Ausführung der Bestimmung ohne weiteres erreicht.

Im Hochdruck La werden die Ergebnisse der Phenolbestimmungen entsprechend den betrieblichen Anforderungen auf 0,02 % genau angegeben. Kleinere Werte als 0,02 % werden generell als 0,02 % angegeben.

214251

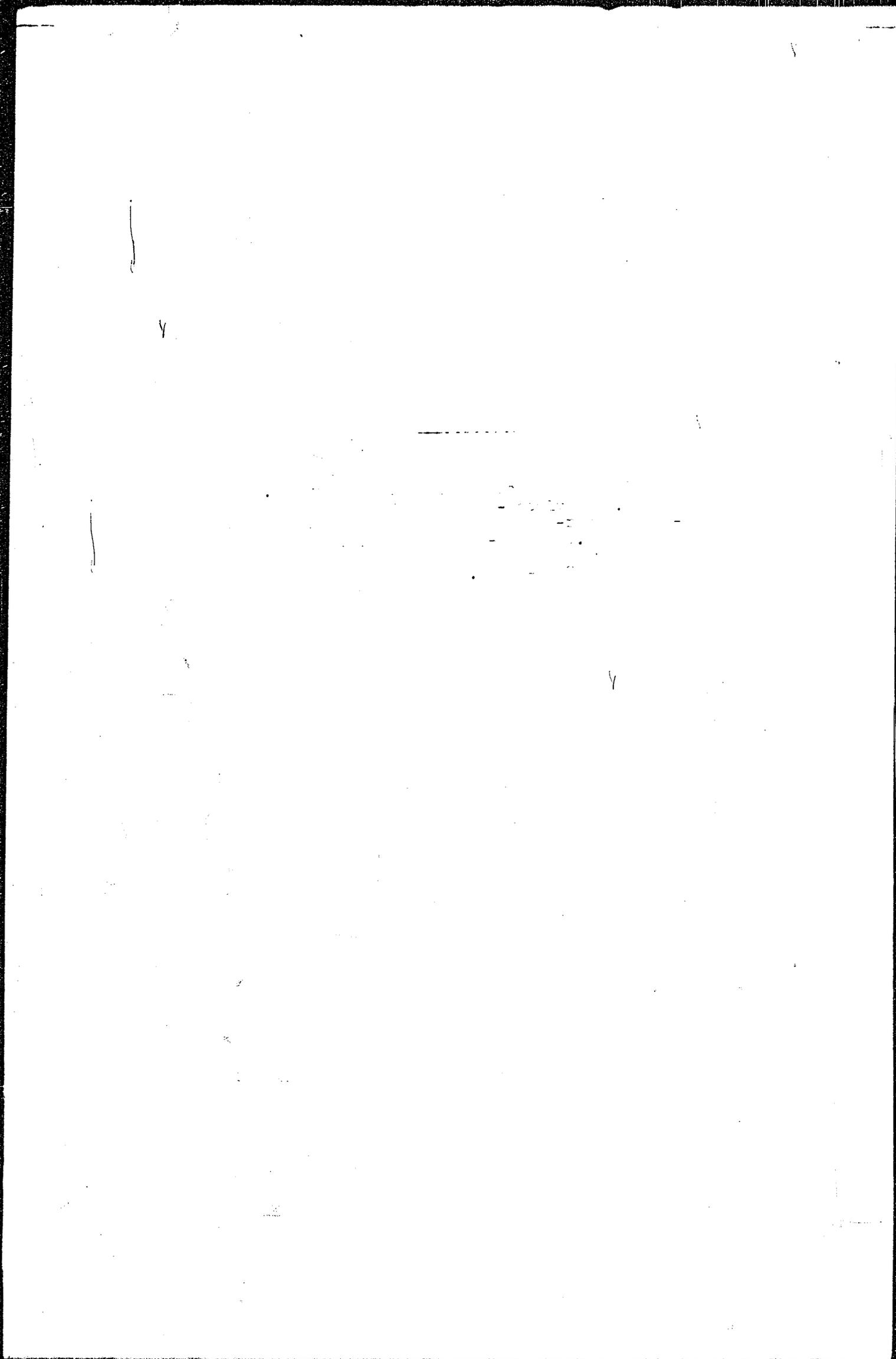
Sofern es in Spezialfällen wünschenswert sein sollte, können Phenolwerte mit sichtlich höher Genauigkeit auch in der dritten Dezimale angegeben werden.

Zur Durchführung der Bestimmung ist noch zu sagen:
Nach Ansäuren des NaOH-Extraktes werden die sauren Öle aus der Lösung mit Äther extrahiert. Der Äther wird mit Na_2SO_4 getrocknet und in einen 200 ccm-Willemeyerkolben filtriert. Der Äther wird dann auf dem Wasserbad abgetrieben. Diese Behandlung wird abgebrochen, wenn auf der Innenwand des Kolbens ein Beschlag öligler Tröpfchen erscheint. Der Kolben wird dann in einen Vakuum-Exsiccator gesetzt und nach Abkühlung nach etwa einer Stunde gewogen. Bei zu langen Belassen des Kolbens auf dem Wasserbad entstehen beträchtliche Verluste. Zur Feststellung derselben wurde ein Modellversuch durchgeführt. In zwei 200 ccm-Willemeyerkolben wurden je 1 g Phenol eingewogen und etwa soviel Äther zugegeben, wie bei normalen Phenolbestimmungen vor dem Abdampfen zugegen ist. Aus beiden Proben wurde zuerst in der oben geschilderten Weise der Äther abgetrieben und der Rückstand ausgewogen. Daraufhin wurden die Kolben noch während einiger längerer Zeitintervalle auf das Wasserbad gesetzt und zwischendurch jeweils gewogen. Das Ergebnis gibt Tabelle II:

Probe	I	II	Mittel	Verlust	
				absolut	prozent-
gegeben %	1,000	1,000	1,000	0,000	0,0
gefunden nach:					
I normaler Verdampfung	0,990	0,989	0,990	0,010	1,0
II norm. Verd. + 30 min.	0,751	0,693	0,722	0,278	27,8
III " + 150 "	0,174	0,130	0,152	0,848	84,8
IV " + 300 "	0,160	0,082	0,091	0,909	90,9
V " + 600 "	0,073	0,069	0,072	0,928	92,8
VI " + 900 "	0,057	0,051	0,054	0,946	94,6

Auf wechselseitige Unterbrechung des Abdampfverganges ist also grosser Wert zu legen.

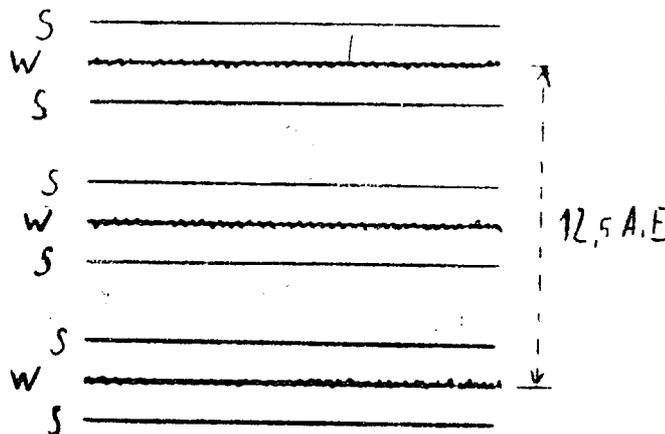
gez. Günther.



Kristallstruktur und röntgenographische Untersuchungen
an WS_2 -Katalysator.

WS_2 kristallisiert hexagonal, die Elementarzelle enthält 2 Molekeln WS_2 , die Kanten sind $a = 3,18 \text{ \AA}$, $c = 12,5 \text{ \AA}$ (für MoS_2 $a = 3,15 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$.)

WS_2 besitzt genau so wie MoS_2 ein Schichtengitter in dem zwischen 2 W-Ebenen 2 S-Ebenen eingelagert sind, so daß jedes W-Atom von 6 S-Atomen umgeben ist. Die Abstände und somit auch die Bindungskräfte sind zwischen 2 S-Ebenen geringer als zwischen der W-Ebene und der benachbarten S-Ebene.



Die hauptsächlich unter Leitung von Prof. Brill in dem I.G. Forschungslaboratorium Oppau durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an WS_2 -Proben, die verschiedene Aktivität aufwiesen bzw. durch längeren Gebrauch des Katalysators im technischen Betrieb die ursprüngliche hohe Aktivität verloren haben, führten zu folgenden Ergebnissen.

Das katalytisch aktive WS_2 zeigt das gleiche hexagonale Kristallgitter wie das auf andere Weise hergestellte inaktive WS_2 ($WO_3 + H_2S$ bei 800° , $WO_3 + K_2CO_3 + S$ bei Rotglut usw.)

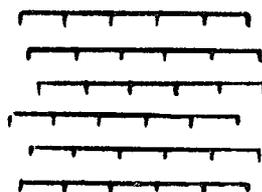
Das aus dem Sulfesals durch Zersetzen hergestellte WS_2 zeigt unabhängig davon, ob das WS_2 katalytisch mehr oder weniger aktiv ist einen gestörten Gitteraufbau. Die Störung ist dadurch charakterisiert, daß in der kristallographischen c-Achse des WS_2 -Gitters zwar die für das WS_2 -Gitter charakteristischen Schichtebenen in den richtigen Abständen sich wiederholen, daß jedoch eine gewisse

214371

Unordnung vorherrscht bezüglich der Anordnung der Schichten übereinander. Die Schichten sind in der Schichtebene in unregelmäßiger Art gegeneinander verschoben.



Nicht gestörtes Gitter. Die übereinander liegenden Schichten sind ausgerichtet



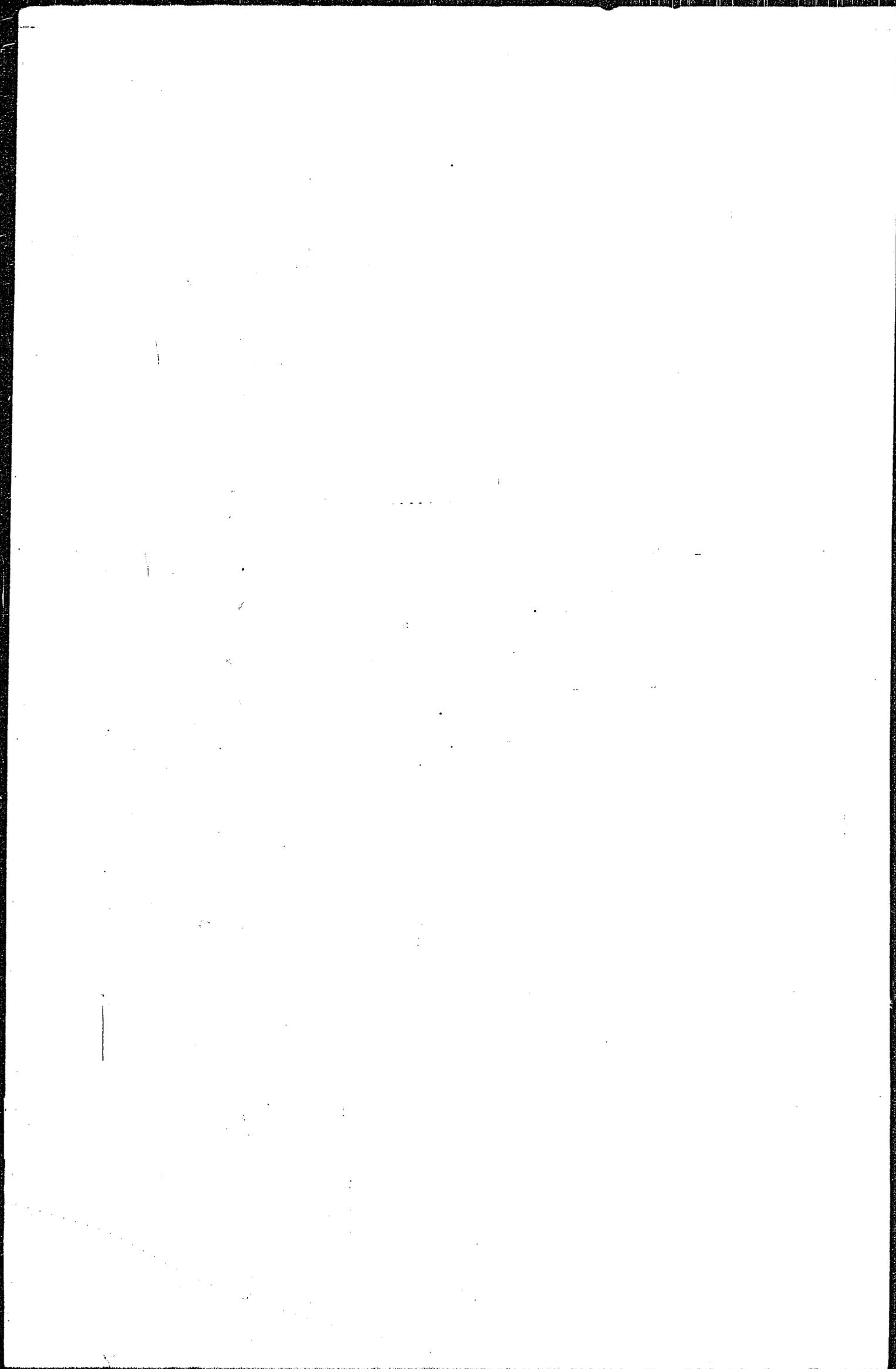
Gestörtes Gitter. Die Schichten sind gegeneinander verschoben.

Für die katalytische Wirksamkeit scheint diese Art der Gitterstörung vielleicht notwendig, jedenfalls aber nicht hinreichend zu sein, da sie auch bei katalytisch unwirksamen Katalysator vorhanden ist. Der Vergleich der Röntgendiagramme von WS_2 -Katalysator vor dem Gebrauch mit der Aufnahme eines gebrauchten (über 1 Jahr in Gebrauch in einer technischen Steinkohlenhydrieranlage) ergab z.B. für beide Proben etwa gleiche Gitterstörungen (Herrn Dr. Brill und Dr. Halle vom 12.10.36 mit Röntgendiagrammen). Das Unwirksamwerden des Katalysators im Laufe seiner Benutzung kann dagegen durch gewisse MokrySTALLISATION von WS_2 erklärt werden. Die beiden obengenannten Proben weisen deutlich verschiedene Teilchengrößen auf. Das Diagramm des gebrauchten WS_2 zeigt im Vergleich zu ungebrauchten WS_2 relativ scharfe Interferenzen. Wird das aktive WS_2 über 400° mit H_2 erhitzt, so nimmt seine Aktivität schnell ab; das Röntgenbild bleibt aber, abgesehen von den Schärfergraden der Interferenzen unverändert, beim Erhitzen über 600° (ca. 600°) wird das WS_2 zum W reduziert und auch das Röntgendiagramm zeigt Veränderungen auf.

Die bis jetzt untersuchten Präparate von WS_2 und MoS_2 waren röntgenographisch amorph, das erste Präparat wurde erhalten durch Zersetzen von Ammoniumsulfogals mit Säure, das MoS_2 durch Zersetzen des Sulfosalzes bei 200° .

gez. v. Fünser
gez. Schneider

/ langsam und nicht vollständig



Nachtrag zu dem Bericht über "Laboriumsversuche zur Erhöhung der Ausbeute an Schwefelprodukt bei der Verschwelung von asphalthaltigen Rückständen".

A) Versuchsanordnung.

Zur Durchführung des Versuches sind zwei Kugelhühler, drei Rundkolben von 500 ccm Inhalt, eine Gaswaschflasche, ein kleiner Dampfüberhitzer, ein Scheidetrichter und eine 500er Fischer-Schwelretorte nötig. Die Fischerretorte kann in ihrer üblichen Form nicht verwendet werden, sondern muß eine Änderung in folgender Weise erfahren:

Der übliche Verschluss wird fortgelassen und statt dessen ein Eisen-
deckel mit Bolzen (B) und Schrauben (vgl. Anlagen) verwendet. In der beigefügten Skizze ist dieser mit "D" bezeichnet. In der Mitte des Deckels ist ein Loch von 10 bis 12 mm Durchmesser, durch welches ein Glasrohr (GR) eingeführt wird. Mit Hilfe einer Asbestpulver-Wasserglas-
mischung wird das Glasrohr am Deckelloch gedichtet und vollkommen fest gesetzt. Die Länge des Rohres beträgt ca 40 mm. Der Einbau des Glasrohres hat den Vorteil, daß das Ablaufrohr des Scheidetrichters (ST) nicht jedesmal im Deckel neu verkittet werden muß und eine Beobachtung des Eintropfens von Produkt ermöglicht ist. Zum weiteren Schutz des Scheidetrichters gegen Erwärmung wird zweckmäßig auf den Deckel eine stärkere Asbestpappe aufgelegt.

Die Dichtung zwischen Deckel und Retorte erfolgt durch einen 5 mm starken Asbest-ring (A), der nach 20 Versuchen erneuert werden muß. Der Austritt des Schwefels aus der Retorte ist etwas verlängert worden und der Dampfaustritt (DA), der bei der normalen Retorte durch den Deckel ging, ist gerade durchgeführt. Die ganze Retorte wird in ein Gestell (W), welches mit Asbest verkleidet ist, eingehängt. An dem Dampfaustrittsrohr (DA) ist eine Dampfüberhitzer angeschraubt, der über eine Glasleitung mit dem Dampferzeuger, einer 5 Liter-Kupferblase verbunden ist.

Zur Kondensation ist am Claustrittersrohr ein 500 ccm-Rundkolben (RK1) angeschlossen, ferner die Rückflusshühler K1 und K2 mit dem Übergangsrohr (U). Auf den Kühler (K2) folgen zwei weitere 500 ccm-Rundkolben (RK2 und RK3) und schließlich die Gaswaschflasche (G).

B) Versuchsdurchführung.

1) Versuche ohne Zugabe von Schwefelkontakt.

Der Schleuderrückstand wird in einer Menge von etwa 200 g in den (leer gewogenen) Scheidetrichter (ST) eingefüllt, und Scheidetrichter + Rückstand gewogen. - Zur Einwaagebestimmung für die Schwelung braucht man nur das Gewicht "Trichter + Rückstand" vor und nach der Schwelung, jedoch ist es zweckmäßig, die ungefähre Sollmenge bereits in den Trichter einzufüllen. Während des Einfüllens werden der Dampferzeuger der Dampfüberhitzer und die Retorte angeheizt.

Nach dem Einfüllen des Rückstandes in den Scheidetrichter wird letzterer auf das Glasrohr (GR) aufgesetzt und befestigt. Als Verschlussmaterial zwischen Trichter- Auslaufrohr und Glasrohr (GR) wird ein Korkstopfen verwendet. Nun wird soweit hochgeheizt, bis das in der Retortenwand eingelassene Thermometer (Th) 530°C zeigt und der Dampf am Dampf-Überhitzerthermometer (Thi) 275°C . Alsdann öffnet man den Hahn des Scheidetrichters (ST) und läßt den Rückstand tropfenweise in die Retorte einfallen. Die Eintropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß in 150 Minuten 200 g Rückstand, gleichmäßig verteilt, eingelassen werden. Die Kontrolle erfolgt durch Zählung der Tropfen. Die Dampfmenge muß mindestens 1000 g Dampf (pro 200 g Rückstand) während des Versuches betragen, da bei der hier gewählten Zugabe-Geschwindigkeit sonst keine ausreichende Ausschmelzung eintritt.

Im Rundkolben (RK1) kondensieren zunächst die schweren Anteile. Die leichteren Anteile und der Wasserdampf gehen durch den als Luftkühler dienenden Kühler (K1), das Übergangrohr (Ü) und den mit Wasser gekühlten K2 und kondensieren in der Hauptsache im Kolben RK2. Nur geringe Ölanteile kondensieren noch im Kolben RK3. Das Schwelgas wird über die Gaswaschflasche abgeleitet, gegebenenfalls über eine Gasuhr.

Wenn die gewünschte Menge Rückstand in die Retorte eingelassen ist, wird der Hahn am Scheidetrichter (ST) geschlossen, und der in der Retorte befindliche Rückstand nach 10 Minuten bei 530°C mit Dampf nachgeschwelt. Aus der Form des in der Retorte verbleibenden Rückstandes kann man wichtige Schlüsse betreffs des Verhaltens des Kokes im Großbetrieb ziehen.

Anschließend an die Nachverschmelzung läßt man das ganze System erkalten und nimmt dann die Kolben RK 1, 2, 3 ab, sowie die Kühler und Übergangrohre. Das Öl-Wassergemisch in den einzelnen Rundkolben wird in einen Scheidetrichter gegossen, wo das Wasser abgelassen wird. Das Öl aus sämtlichen Kolben, Leitungen etc. wird mit Äther aufgenommen und die Lösung durch ein Saugfilter abgenutzt. Das Filter muß mit wenigen cm Äther nachgespült werden. Der Filterrückstand wird verworfen. Vom Ätherölfiltrat wird der Äther abdestilliert (vgl. Ätherdestillation unter C) und das erhaltene Öl gewogen. Ebenso wiegt man den Scheidetrichter (ST) wieder zurück und erhält so die verarbeitete Menge an Rückstand. Unter Berücksichtigung des Feststoffgehaltes des Schleuderrückstandes kann hierauf die Ausbeute auf eingebrachtes Reinöl errechnet werden.

2.) Versuche mit Zugabe von Schwefel als Kontakt.

Bei den Arbeiten unter Zusatz von Schwefel wie auch anderen Kontakten ist die Durchführung der Versuche die gleiche wie oben beschrieben.

Zur genauen Bestimmung des in die Retorte eingebrachten Rückstandes ist hier jedoch ein Wiegen des leeren Trichters (ST) unbedingt nötig. Es ist nämlich festgestellt worden, daß in Gegenwart des Schleuderrückstandes bei höherer Temperatur als 90° bereits aus Schwefel s.T. Schwefelwasserstoff gebildet wird und unter Schäumen entweicht. Es wäre somit u.U. kein oder nur wenig Kontakt im Produkt enthalten und damit eine Ausbeuterhöhung gegebenenfalls nicht feststellbar, wenn das Produkt schon im Zulauf längere Zeit bei höherer Temperatur verweilt.

Der Schleuderrückstand wird daher in einem Becherglas mit 1% fein gemahltem Schwefel gut vermischt und das Becherglas mit Rühröffel und Produktmischung gewogen. Diese Mischung wird häufig gerührt, bei etwa 60°C gehalten und nach und nach in den Scheidetrichter (ST) eingefüllt. Hierdurch wird vermieden, daß der Schwefel s.T. als Schwefelwasserstoff entweichen kann.

Auch jetzt fährt man wie oben 200 g in 150 Minuten ein, und stellt den Dampf auf 1000 g pro 200 g Einspritzprodukt, bezw. auf die gleiche Menge, welche man bei dem Vergleichsversuch ohne Schwefel verwendet hat. Die Aufarbeitung des Schwelöles und die Spülung der Kühler und Übergangsröhre mit Äther wird auch hier wie unter B 1 beschrieben durchgeführt.

Die Ausbeuteberechnung ~~hat~~ bei den Versuchen mit Schwefel gestaltet sich sodann folgendermaßen:

Man bestimmt

- 1.) Die Differenz zwischen Becherglas + Rührlöffel + Produkt vor der Schwelung und nach der Schwelung und
- 2.) Die Differenz zwischen Scheidetrichter mit Produkt nach der Schwelung und Scheidetrichter leer vor der Schwelung.

Zieht man die aus 2.) erhaltene Differenz von derjenigen von 1.) ab, so hat man die Einwaage an Produkt, welches in die Retorte eingelassen worden ist.

Bei der weiteren Ausrechnung der Versuche mit Schwefel muß man berücksichtigen, daß der Schwefel bei der Feststoffbestimmung mittels Benzol nicht als Festes gefunden wird, da er sich in Benzol löst.

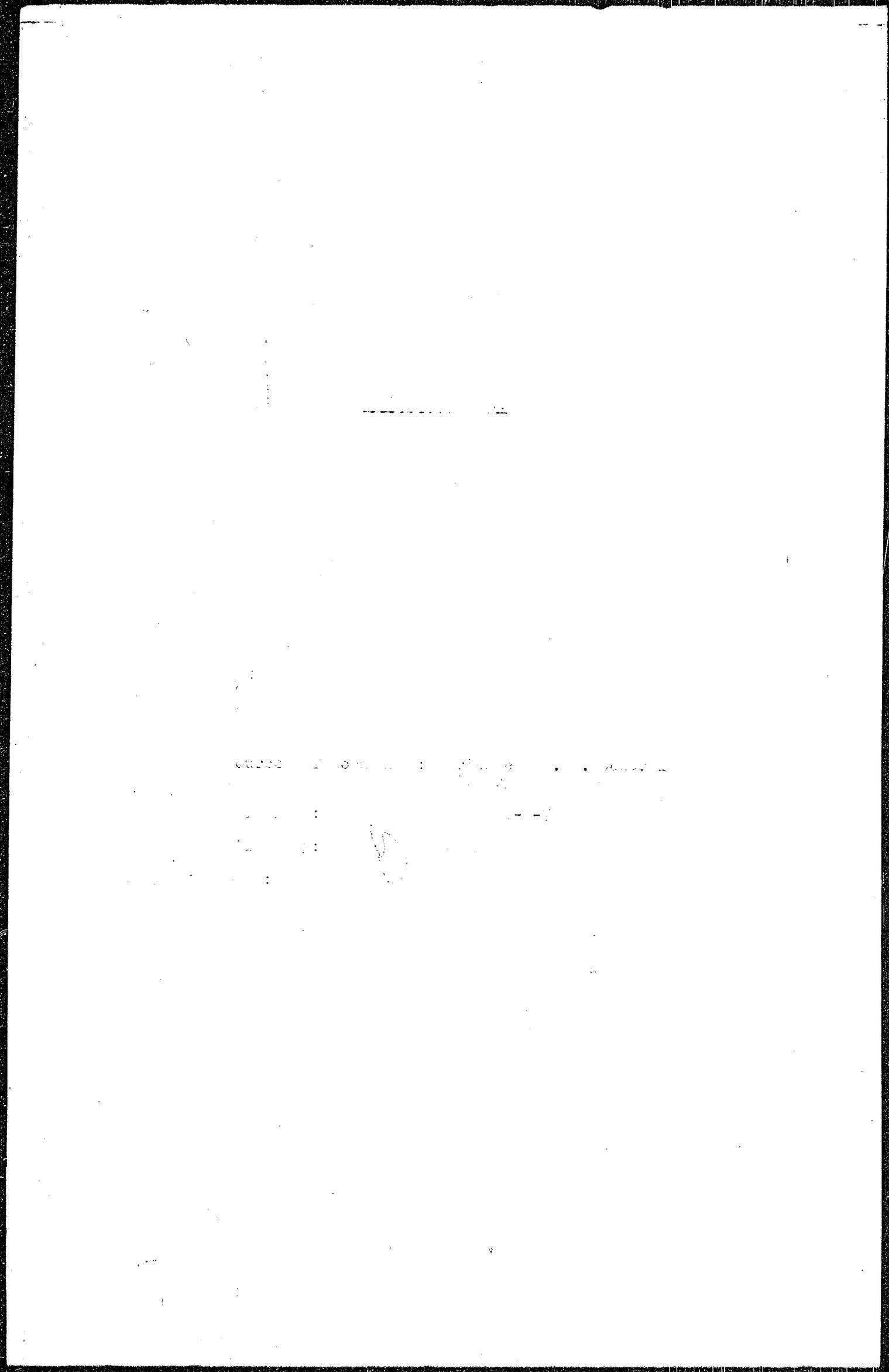
0) Aufarbeitung der Ätherischen Öllösung.

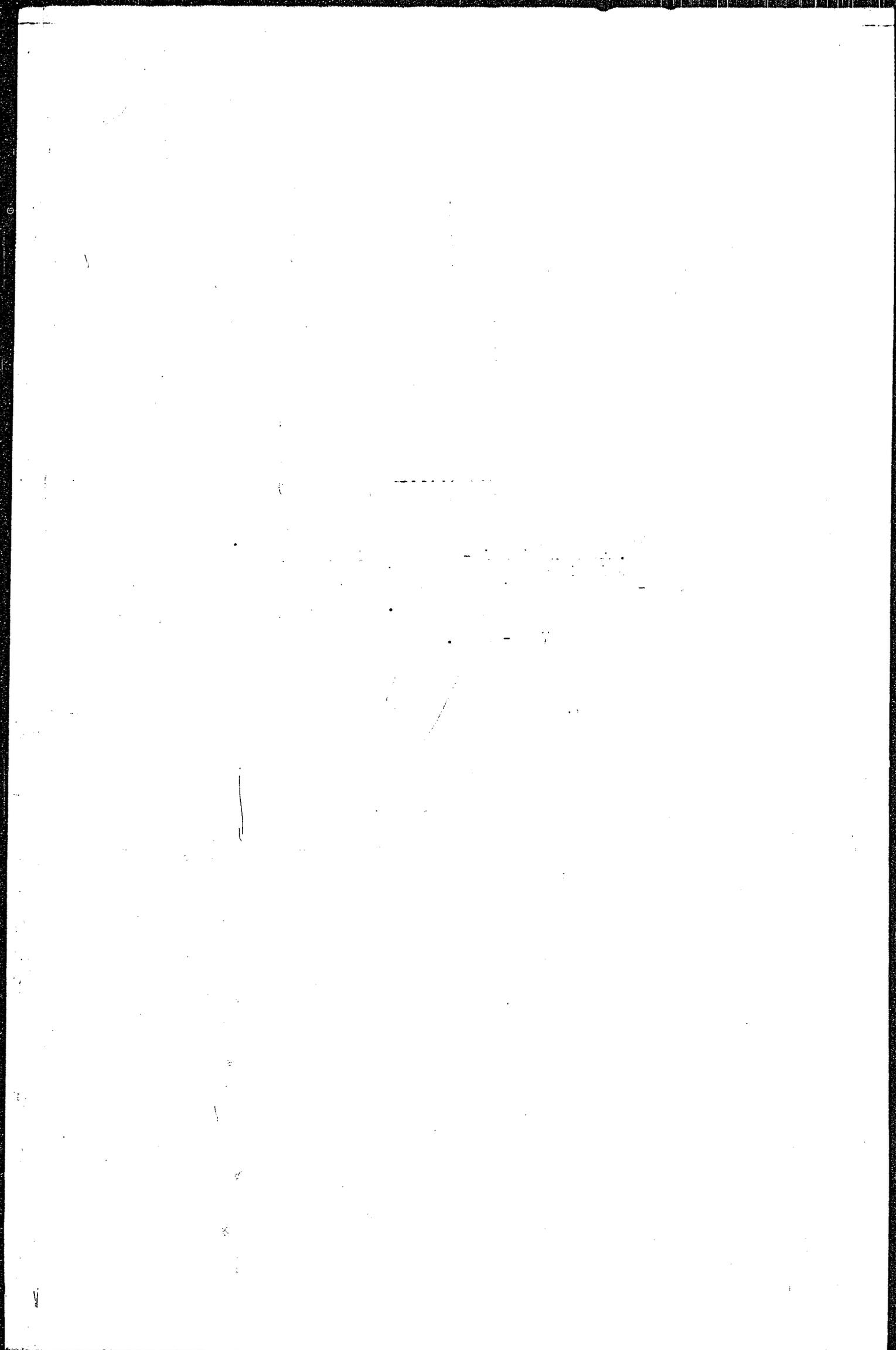
Die in den Rundkolben anfallenden Öl-Wassermengen wurden, wie schon erwähnt, in einem Scheidetrichter mit Äther extrahiert. Zu diesen abgetrennten Ätherlösungen werden diejenigen, welche beim Ausspülen der Kühler, Kolben und Übergangaleitungen erhalten werden, hinzugegeben und sämtliche Öl-Ätherflüssigkeiten abgenutzt. Das Filtrat wird jetzt im Scheidetrichter nochmals von den Spuren des Restwassers befreit. Die Öl-Ätherlösung wird nun auf dem Wasserbad beginnend bei 40°C bis zu 98°C vorsichtig abdestilliert. Um eine möglichst genaue Ausbeutewägung zu erhalten, nimmt man zum Abdestillieren einen kleinen (250 ccm) Rundkolben, welchen man vorher leer gewogen hat, und füllt diesen portionsweise mit Äther-Öllösung nach. In den Kolben müssen vorgewogene Siedesteinchen hineingegeben werden. Nach vollständigem Abdestillieren wägt man den Kolben mit Öl zurück und erhält somit die Ausbeute an Schwelöl.

Zur Vermeidung größerer Ätherverluste wird das beim Ausäthern erhaltene ölfreie Wasser auch auf dem Wasserbad bei 40°C beginnend erhitzt, wobei noch beträchtliche Mengen Äther zurückgewonnen werden können.

gez. Unterschrift

2 Anlagen





Auswaschung des Schwefeldioxyds bei der Regeneration der
DHD-Einheitskammern.

Zusammenfassung

Beim DHD-Verfahren nimmt der Kontakt während der Betriebsperiode unter H_2S_2 -Bildung Schwefel auf, der während der Regeneration als SO_2 abgegeben wird. Ebenso binden die Apparaturwände Schwefel. SO_2 wirkt unterhalb des Taupunktes des Kreislaufgases stark korrodierend. Die Korrosionswirkung hört, unter den Bedingungen der DHD-Regeneration, nach bisherigen Beobachtungen in Lu oberhalb 140° auf, wahrscheinlich sind die Gebiete bis herab zu 100° praktisch während der ganzen Brennzeit korrosionsfrei. Dies gilt, falls kein Wasser eingespritzt wird; Wassereinspritzung kann schädlich wirken, da die Korrosion durch flüssiges Wasser in weitere Gebiete getragen werden kann. Andererseits muß das SO_2 auf jeden Fall ausgewaschen werden, um Korrosionen in kalten Leitungen, Umlaufpumpen usw. zu vermeiden. Dies ist mit Alkallösungen (s.B. Na_2CO_3 oder NaOH) ohne weiteres möglich.

Bei der Verarbeitung schwefelarmer Benzine insbesondere s.B. von Hydrierbenzinen genügt die Anwendung ganz verdünnter Lösungen. Aber gerade bei schwefelreichen Benzinen, im Grenzfall bei völliger Sättigung der Ofen mit Schwefel, muß die Neutralisation mit Sicherheit möglich sein. Um dann die Anwendung sehr großer Laugmengen (s.B. 12 ohm) zu vermeiden, müssen etwa Lösungen, die 11 g NaOH oder 15 g Na_2CO_3 enthalten, eingespritzt werden. Bei derartigen Lösungen besteht die Gefahr der Ausscheidung von NaHCO_3 durch das CO_2 des Regenerationsgases, falls nicht genügend SO_2 zur Verdrängung des CO_2 vorhanden ist. Das Auskristallisieren von NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_3 (oder bei genügender SO_2 -Länge auch NaHCO_3) wird bei der vorgeschlagenen Fahrweise in einfacher Weise mit Sicherheit vermieden. Danach wird aus einem Vorratsbehälter (vgl. Anl. 2) mit einer Pumpe Wasser angesaugt, während die zweite Pumpe Na_2CO_3 -Lösung fördert. Die 10prozentige Na_2CO_3 -Lösung wird nach dem laufend in einfacher Weise bestimmten oder registrierten Gehalt des Abstreiferwassers an Alkali bezessen. Hierdurch wird auch ein sparsamer Alkaliverbrauch erzielt.

Bei der Verarbeitung schwefelhaltiger Benzine nach dem DHD-Verfahren wird der Schwefel des Benzins vom Mo des Kontakts als Fe S_2 gebunden. Bei der Regeneration wird dieser Schwefel (ebenso etwa gebildetes Eisensulfid) als SO_2 abgeröstet. Dieses SO_2 korrodiert beim Abkühlen unter dem Taupunkt des Kreislaufgases sehr stark und muß daher durch Sodalösung (oder Na OH , $\text{K}_2 \text{CO}_3$, K OH und dergl., aber nicht NH_3 , da Ammoniak stark korrodieren) vorher neutralisiert werden. Bisher wurde noch in keiner DHD-Anlage bis zur völligen Sättigung des DHD-Kontaktes mit Schwefel gefahren. Wie weiter unten berechnet wird, können der Kontakt und die heißen Rohre einer Einheitskammer rund 1,7 t Schwefel aufnehmen. Bei einer Zykluslänge von 100 Std. und 17 t Durchsatz werden je Zyklus 1700 t Benzin eingespritzt. Bei einem Schwefelgehalt von 0,1 % des Benzins sind dies ebenfalls 1,7 t Schwefel. Mit dieser Menge soll daher im folgenden als maximaler Schwefelmenge gerechnet werden.

50 cbm Kontakt enthalten

3750 kg Fe O_3 ,

die 1,65 t S aufnehmen können. Nimmt man außerdem 100 m² Eisenfläche, die 0,1 mm tief angegriffen wird, so sind dies weiter 40 kg Schwefel. Dies sind insgesamt 1,7 t S, die in 8 St. abgebrannt

210 kg S/Stde = 420 kg SO_2 /Stde

ergeben. Zur Neutralisation mit 10 % Überschuß sind erforderlich

570 kg Na OH oder 760 kg $\text{Na}_2 \text{CO}_3$

und es entstehen dann 825 kg $\text{Na}_2 \text{SO}_3$.

Spritzt man in den Kühler 5 t/Stde Lösung ein, so muß diese ~ 11 % Na OH oder ~ 15 % $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ enthalten, während die verbrauchte Lösung

~ 16 % $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ und außerdem ~ 1,5 $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ (bzw. 2,5 % Na H CO_3)

enthält. Wie ein Vergleich mit den in Anl. 1 aufgetragenen Löslichkeiten zeigt, wird sogar bei 20° die Sättigung der Lösungen an $\text{Na}_2 \text{CO}_3$, $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ oder gar Na OH nicht erreicht. Dagegen könnte

Na H CO_3 durch den CO_2 -Gehalt des Regenerationsgases ausgefüllt werden. Diese Gefahr würde erst aufhören, wenn

1) die Hauptmenge CO_2 "durch SO_2 " verdrängt ist bzw.

2) wenn die ursprünglich eingespritzte Lösung statt ~ 11 % Na OH bzw. ~ 15 % $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ nur ~ 5 bzw. ~ 7 %

enthalten würde und die Temperatur der Lösung nicht unter 40° sinken würde. Eine derartige Senkung der Konzentration würde bei der eingangs berechneten maximal anfallenden S-Menge die Einspritzung von rund 11 t Lösung/Stde erfordern. Da Pumpen für diese Menge nicht (bzw. bei nur wenigen Anlagen) vorhanden sind, müssen 2 Gefässe für zwei verschiedenen konzentrierte Lösungen, die abwechselnd eingesetzt werden, oder beim Fahren mit zwei Pumpen für Wasser und die konzentrierte Lösung vorgezogen werden. Da stets 2 Pumpen vorhanden sind, ist die letztere Lösung vorzuziehen, da sie hinsichtlich Alkaliverbrauch und Apparatur die einfachere ist.

Es bleibt noch die Frage, ob durch Verdampfen von Wasser Sals-
 anscheidungen bei höherer Temperatur eintreten können. Zu Grunde
 gelegt sei, daß 5 t Lösung rund 600 - effektiv - cba (= 90 % des
 kolbendurchlaufenen Volumens einer Umlaufpumpe) Kreislaufgas je
 Stunde gefahren werden und die Dampfdruckerniedrigung durch gelöstes
 Sals bei 100° einer Temperatur-Erniedrigung von 2° und bei 120°
 einer solchen von 5° entspreche. Dann werden je Stunde bei 100°
 nur rund 400 kg = ~ 9 % und bei 120° C etwa 680 kg = ~ 15 % des
 vorhandenen Wassers verdampft. Es ergeben sich dann die Zahlen
 der folgenden Tabelle, denen weiter unten die Löslichkeiten
 lt. Anlage 1 gegenübergestellt sind:

Temp.	20°	100°	120°
Vorhanden g Sals maximal je 100 g Lösung			
Na OH	11,4	12,5	13,4
Na ₂ CO ₃	15,1	16,6	17,8
Na H CO ₃	24,0	26,5	28,2
Na ₂ SO ₃	16,2	17,8	19,1
Zum Vergleich Löslichkeit (nach Anlage 1)			
Na OH	> 40	> 40	> 40
Na ₂ CO ₃	16	29,6	28,6
Na H CO ₃	8,7	19	22,0
Na ₂ SO ₃	21	23,3	~ 25

Dannach besteht auch bei erhöhter Temperatur bis 120° (selbst bei
 verdoppelter Gasmenge) und bei 30 000 cba oder weniger Gas bis 140°
 und wahrscheinlich noch etwas darüber nur bei Na H CO₃ die Gefahr
 von Salsabscheidungen. Bei weniger Kreislaufgas könnte die Temperatur
 noch höher sein. Zur Temperatur von 120° ist noch zu bemerken, daß
 es die Mischtemperatur von Gas und Flüssigkeit ist. In folgenden
 wird überschlägig berechnet, wie hoch die Gastemperatur gewählt
 werden kann, damit sich 120° Gemischtemperatur bei 30° Temperatur
 der Na CO₃-Lösung einstellen:

5 t Lösung 30 → 120 °C	= 5000 . 90 . 1,0	= - 450 000 WE
680 kg Wasser verdampft	= 680 . 500	= - 340 000 WE
Lösungswärme für		
420 kg SO ₂	= 420 . 120	= + 50 000
Umsetzungswärme		
Na ₂ CO ₃ → Na ₂ SO ₃	= 420 . 156	= + 65 000
G e s a m t		= - 675 000

Das Kreislaufgas in Menge von 30 000 cbm (gerechnet mit 50 atm Druck) bei einer Umlaufpumpen mit einer spez. Wärme von 0,35 WE/cbm braucht je 1° somit 0,35 . 30 000 = 10 500 WE.

Um 120 °C Mischtemperatur nicht zu überschreiten, kann die Temperatur des Kreislaufgases bei 30 000 cbm Gas bis mindestens 184 °C

($\frac{675\,000}{10\,500} = 64\,^{\circ}\Delta T$) und bei 60 000 cbm auch noch bis mindestens

168 °C ($\frac{1\,010\,000}{21\,000} = 48\,^{\circ}\Delta T$) betragen, bevor die Gefahr von Sals-

abscheidungen außer Na H CO₃ besteht. Spritzt man 7 t statt 5 t

Lösung ein, so erhöhen sich diese Temperaturen auf 202 bzw. 177 °C.

Die Gefahr der Abscheidung von Na H CO₃ ist bei 100 und 120 °C

kleiner als bei 20°, sodaß die zur Vermeidung von Na H CO₃-Abschei-

dungen bei gewöhnlicher Temperatur beschriebenen Maßnahmen hier

erst recht ausreichen.

Schlussfolgerungen.

Auf Grund dieser Berechnungen ergibt sich für die Neutralisation das in Anlage 2 gezeichnete Schema für die Schaltung der Wasser- (bzw. Lauge-) Pumpen während der Regeneration. Diese Schaltung ermöglicht selbst die Beherrschung der maximalen Schwefelmenge (wie sie bisher bei weitem nicht erreicht wurde) bei sparsamstem Lauge- (Soda) Verbrauch. Die Arbeitsweise ist wie folgt:

Zu Beginn der Regeneration wird aus dem Wassergefäß Wasser (z.B. 2,5 - 3,5 cbm) oder ganz verdünnte, z.B. 0,5 % Sodälösung eingespritzt. Durch Titration wird der Gehalt des Abstreifers an nicht an SO₂ gebundenem Alkali festgestellt. Herr Dr. Wittmann arbeitet hierfür die beste, d.h. einfachste Methode aus, wahrscheinlich wird sich der Gehalt an freiem Alkali sogar mit einem einfachen Gerät

registrieren lassen. Danach wird die Menge der etwa 12 - 15%igen Na_2CO_3 -Lösung mit der zweiten Pumpe gefahren. Gegebenenfalls muß die Sodablösung mit beiden Pumpen gefahren werden. Gegen Ende der Regeneration wird mit dem Zurückgehen der SO_2 -Menge auch die Laugenmenge zurückgenommen und am Schluß kann mit reinem Wasser nachgespült werden. Das Verfahren dürfte sich, da Na_2CO_3 - oder Na OH -Lösungen beliebiger Konzentration aufgewandt werden können, dem Schwefelgehalt verschiedener Benzine sehr gut anpassen lassen. Für Anlagen, die nur schwefelarme Benzine, s.B. Hydrierbenzine verarbeiten (oder größere Spülpumpen haben), genügt wohl die Anwendung einer einzigen verdünnten Sodablösung, wie sie bisher vorgeschlagen war.

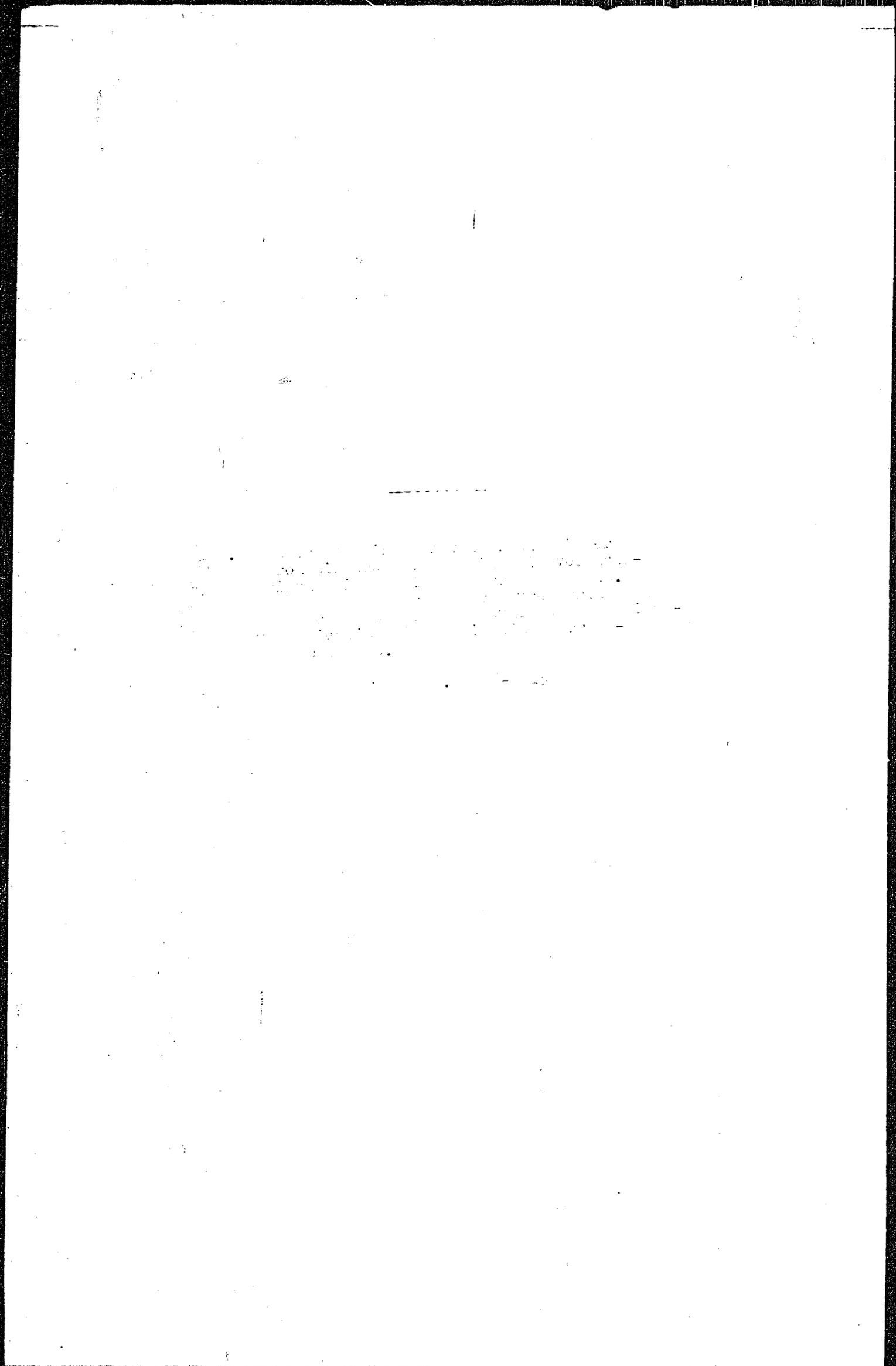
gez. Donath

1000

1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000

907



Hochdruckversuche
im 650

28.12.1942 Tro/Ed

Über den Einfluss von Druck bei der Aromatisierung von Steinkohlensol-
flüssigkeitsmittel mit Zinnkontakt.

Zusammenfassung.

Bei der Aromatisierung von Steinkohlensolflüssigkeitsmittel 3 Schol-
ven mit dem Kontakt 7501 (Tarrone mit H₂O) wurde bei gleichbleibendem
Durchsatz von 1,0 und gleichbleibender Temperatur von 25,0 °C der Druck
zwischen 300 und 600 atm variiert.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind tabellarisch zusammengefasst
und kurvenmäßig dargestellt. Mit steigendem Druck konnte festgestellt
werden:

- a) ein Ansteigen der Benzinkonzentration von 10 % bei 300 atm auf
55 % bei 600 atm und der bis 100° siedenden Anteile in Benzol
von 22 % auf 44 %;
- b) eine Abnahme der Aromaten in Benzol von 35 % auf 25 %;
- c) ein starkes Ansteigen des B-Mittelbleiungspunktes von -10 auf -14;
- d) eine Abnahme der Vergasung von 17 % auf 10 %, wobei der Nitroge-
halt in der Vergasung und der Isobutangehalt im Gesamtgas mit
steigendem Druck ansteigen;
- e) ein Sinken des Phenolgehaltes im B-Mittelöl.

Der Kontakt zeigt bei Drucken unter 300 atm starkes Abklingen und
besitzt nach 24h bei 300 atm nur noch 51 % der ursprünglichen Akti-
vität.

gez. Trofimow

Gelesen mit:

- | | |
|------------|---------------|
| Dr. Peters | Dr. v. Pinner |
| • Gussel | • Furst |
| • Günther | • Koller |
| • Kötter | • Kuhn |

209/11

Versuchsbericht.

Die Versuche wurden mit redestillierten Steinkohlensäureflüssigkeitsmittelöl Schelven (P 1971) mit 0,5 % Schwefelkohlenstoffzusatz bei konstanter Temperatur von 25,5 MV und konstantem Durchsatz von 1,0 durchgeführt. Die Versuche bei 300, 450 und 500 atm wurden mit Rückführung im Verhältnis 2:1 gefahren, die Versuche bei 450 und 500 atm im geraden Durchgang.

Die Versuche wurden bei 300 atm angefahren. Nach 100 Betriebsstunden wurde der Druck auf 450 atm zurückgenommen, nach weiteren 100 Std. auf 500 atm u.s.w. Vor der Umstellung auf einen neuen niedrigeren Druck wurde der Kontakt jedesmal 2-3 Tage bei 600 atm geprüft, um festzustellen, wieviel der Kontakt von seiner ursprünglichen Aktivität eingebüßt hat. Die jeweilige Abnahme der Kontaktaktivität ergibt sich aus folgender Tabelle:

Druck	165°-Benzinkonzentration %	% der ursprünglichen Aktivität
300 atm zu Beginn des Versuches	55	100
300 atm nach Fahren bei 450 atm	55	100
300 atm nach Fahren bei 500 atm	50	91
300 atm nach Fahren bei 450 atm	48	78
300 atm nach Fahren bei 300 atm	28	51

Durch Erhöhung der Temperatur von 25,5 MV auf 28,5 MV nach Fahren bei 300 atm, erhöhte sich die Benzinkonzentration von 28 % auf 47%, d.h. es wurden 86 % der ursprünglichen Aktivität erreicht. Die angeführten Zahlen zeigen wieder deutlich, dass Bleichhardekontakt bei Anwendung unter 300 atm leicht abklingen.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Kurvenblatt 1 zeigt den Versuchsverlauf, die Kurvenblätter 2 und 3 geben die Druckabhängigkeit der Spaltung, Vergasung u.s.w. wieder.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die 165°-Benzinkonzentration nimmt mit steigendem Druck von 300 bis 500 atm stark zu (von 19 % auf 50 %), eine weitere Druckerhöhung bewirkt eine geringe Zunahme der Benzinsmenge im Anfall, die Benzinkonzentration erreicht bei 300 atm den Wert von 55 %. Eine ähnliche Zunahme mit steigendem Druck zeigen auch die bis 100° niedrigen Anteile im Benzol. Die Benzoleistung beträgt bei 300 atm 0,28, bei 450 atm 0,28 und bei 600 atm ca 0,48.

Druck atm	300	450	500	540	600
165° - Benzinkonzentration im Anfall	19	48	58	52	55
165° - Benzingleistung	0,18	0,38	0,46	0,40	0,44
% - 100° siedende Anteile im Benzin	82	87	46	44	44

Der Aromatengehalt im Benzin beträgt bei 300 atm 35 % und sinkt mit steigendem Druck auf 25 % bei 600 atm. Wegen gleichzeitiger Zunahme der leichtsiedenden Anteile und der Abnahme der Aromaten im Benzin, ist die Benzinkonzentration im ganzen untersuchten Druckbereich annähernd konstant (O.Z.Mot. 76-77). Dagegen ist die Bleipfinglichkeit der bei höheren Drucken erhaltenen Benzine grösser. Bei Zusatz von 0,12 Blei beträgt die O.Z.Mot. bei 300 atm 88,5 und erreicht bei 600 atm den Wert von 91.

Druck atm	300	450	500	540	600
Gen. % - Aromaten im Blei	35	33	28	29	25
O.Z. Motor	76	76,5	76,5	77	78,5
O.Z. Motor - 0,12 Blei	88,5	91	91	91	90

Mit steigendem Druck wird auch die Vergasung geringer. Sie beträgt bei 300 atm ca 19 % und geht bei 600 atm auf 14 % zurück. Der Butanengehalt in der Vergasung nimmt linear mit dem Druck zu, auch der Iso-Butanengehalt im Gesamtbutan zeigt einen linearen Anstieg mit dem Druck. Durch Druckerhöhung von 300 auf 600 atm wächst die Isobutanmenge von 50 % auf 45 % an.

Druck atm	300	450	500	540	600
% V/V - Benzin	17	18	15	14	14
ΣC_4 in der Vergasung	20	25	61	62	54
iso C_4 in ΣC_4	20	25	39	47	45

Betrachtet man die Änderung der Benzinszusammensetzung mit dem Druck, so beobachtet man, wie schon vorher erwähnt, eine Abnahme der Aromaten im Benzol mit steigendem Druck, während die Paraffine mit steigendem Druck zunehmen. Die Naphthene nehmen bis 500 atm ab, steigen bei weiterer Druckerhöhung wieder an und erreichen bei 600 atm wieder denselben Wert (49-51 %) wie bei 300 atm.

Druck atm	300	450	500	540	600
Benzinszusammensetzung:					
Paraffine	13	18	27	25	25
Naphthene	51	48	44	45	49
Aromaten	25	28	28	29	25
Ungesättigte	1	1	1	1	1

Es ist noch bemerkenswert, dass die Phenolreduktion mit steigendem Druck besser wird. Während bei 300 atm noch ca 7 % Phenole im B-Mittelöl enthalten sind, werden bei 500 atm 0,6 und bei 600 atm nur noch 0,06 % Phenole im Mittelöl festgestellt.

Eine Gesetzmäßigkeit mit dem Druck zeigt auch der Endpunkt vom B-Mittelöl, der Siedepunkt nimmt linear mit steigendem Druck ab.

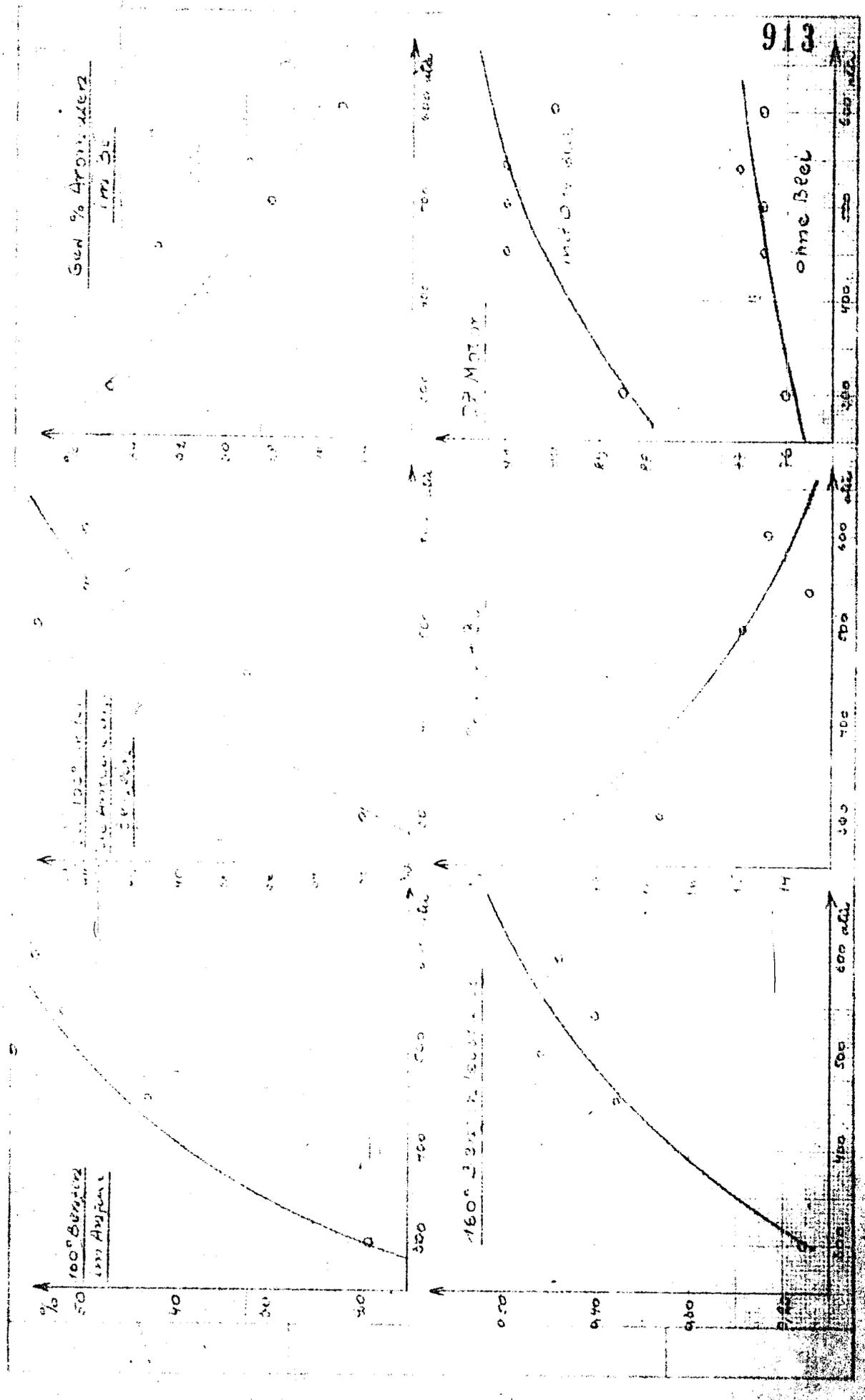
Eine größere Druckabhängigkeit wird auch bei der Benzoljodzahl beobachtet.

Druck atm	300	450	500	540	600
% Phenole im B-Mittelöl	6,7	2,9	0,6	0,6	0,06
Endpunkt vom B-Mittelöl	227	216	201	203	203
Benzol - Jodzahl	12,7	4,5	3,6	4,2	2,6

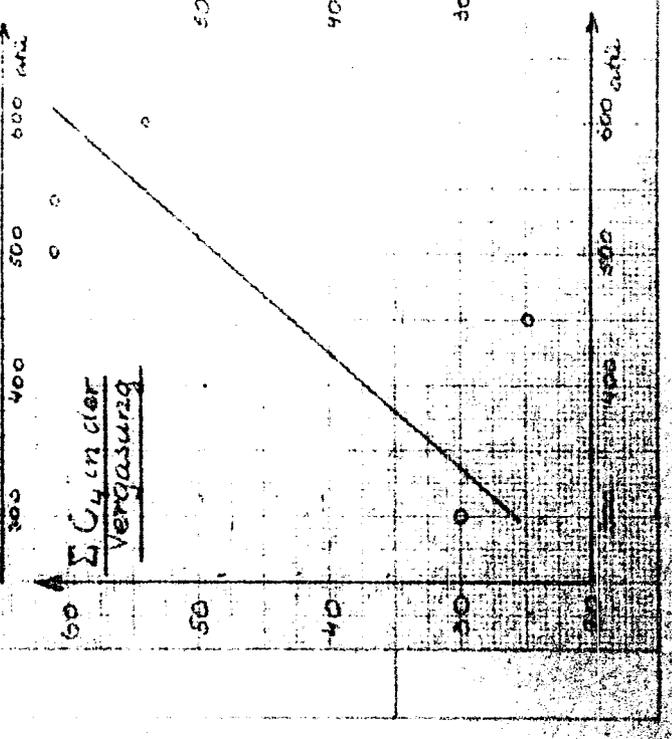
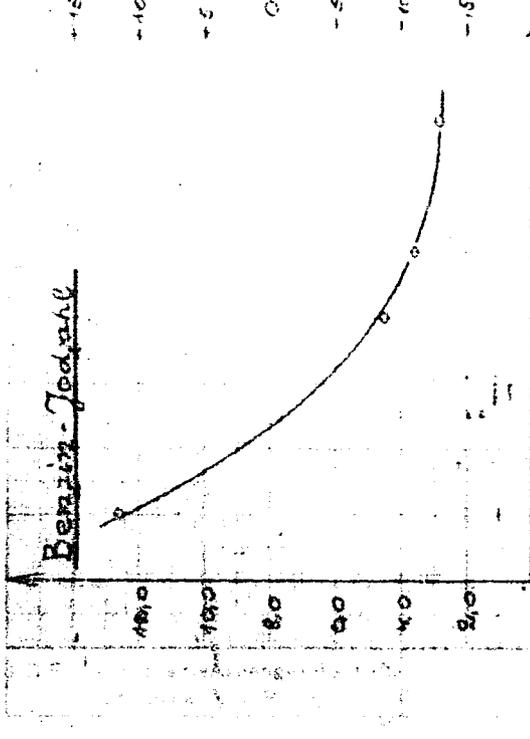
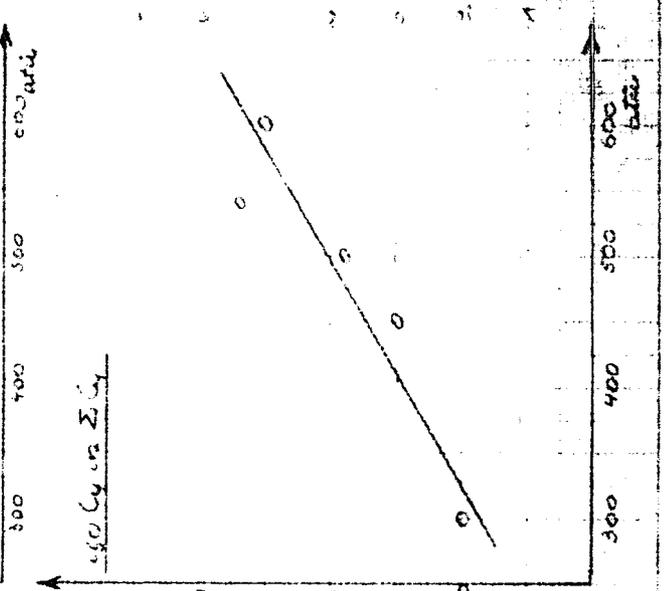
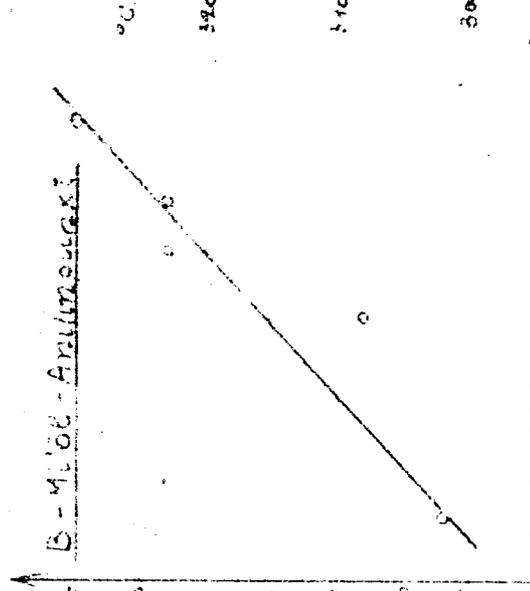
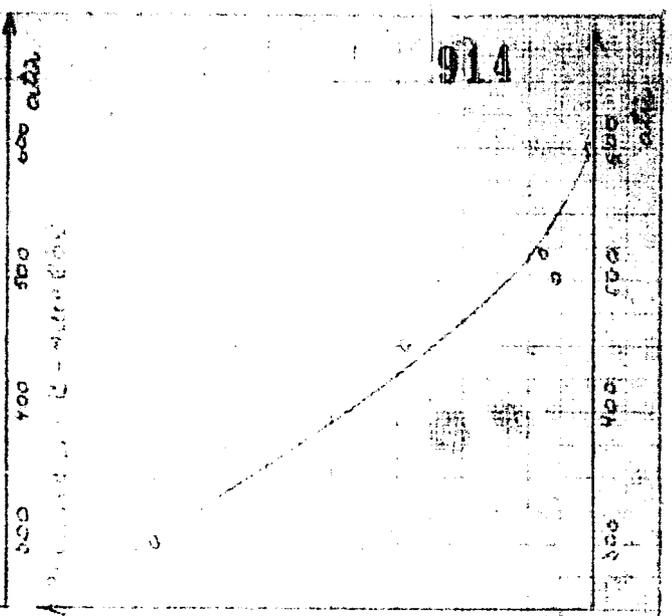
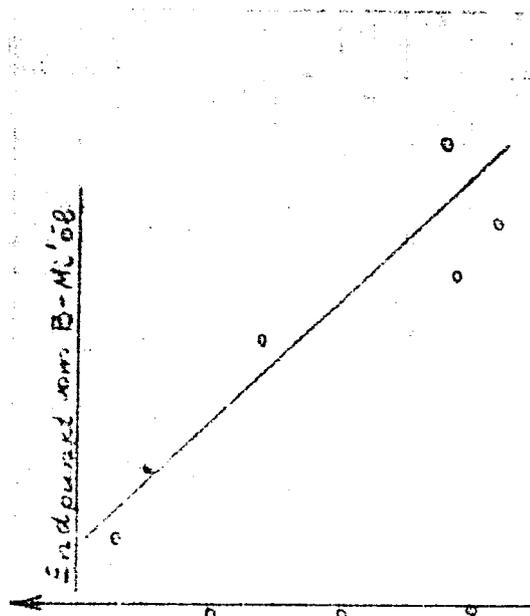
Der Verlauf der Kurven deutet darauf hin, dass eine weitere Druckerhöhung über 600 atm noch wesentliche Verbesserungen in der Höhe der Vergasung ihrem Butan- und Isobutan Gehalt und in der Spaltung bewirken würde.

Tabelle 1.

Einheits-Produkt	Steinkohlverflüssigungsmittelöl Scholven P 1271 vom 8.9.41				
Spez. Gewicht	0,878				
Anilinpunkt	- 16				
Siedegrenzen	190/335				
Phenolgehalt	81,2				
Kontakt	7501				
Druck atm	600	540	500	450	300
Temperatur MV			25,5		
Durchsatz			1,0		
Gas : Öl			2,0		
Spez. Gewicht	0,807	0,816	0,808	0,850	0,905
Benzinkonzentration	55	52	58	48	10
Luftung	0,44	0,40	0,46	0,38	0,18
% vergasung/ B + V	14,4	18,5	14,9	17,8	16,7
n O ₂	54	62	61	25	30
i O ₂	45	47	39	35	30
Resin Spez. Gewicht	0,768	0,768	0,762	0,776	0,779
Anilinpunkt I/II	28/50	25/51	26/51	18/48	14/46
Jod-Zahl	2,8	4,8	3,6	4,5	12,7
Siedebeginn	62	46	39	48	58
% - 70	3	5	9	4	3
% - 100	44	44	46	37	12
% - 150	93	92	91	93	95
% - 160	94	96	95	-	96
Endpunkt	163	165	165	162	164
Zusammensetzung					
Paraffine	25	25	27	18	18
Naphthene	49	45	44	49	51
Aromaten	25	29	28	33	35
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Not.	76,5	77,0	76,5	76,5	76,0
Not. + 0,12 Blei	90,0	91,0	91	91	88,5
Mittelöl Spez. Gewicht	0,866	0,874	0,874	0,906	0,935
Phenole	0,06	0,8	0,63	2,93	6,7
Anilinpunkt	- 15	+ 8	+ 8	- 7	- 13
Endpunkt	302	298	301	316	327
Ofen/Datum	327/28.9.41	327/28.9.41	327/5.10.41	327/12.10.41	327/20.10.41
Betriebsstunden	75	190	360	525	740
Ofenblett		4273			

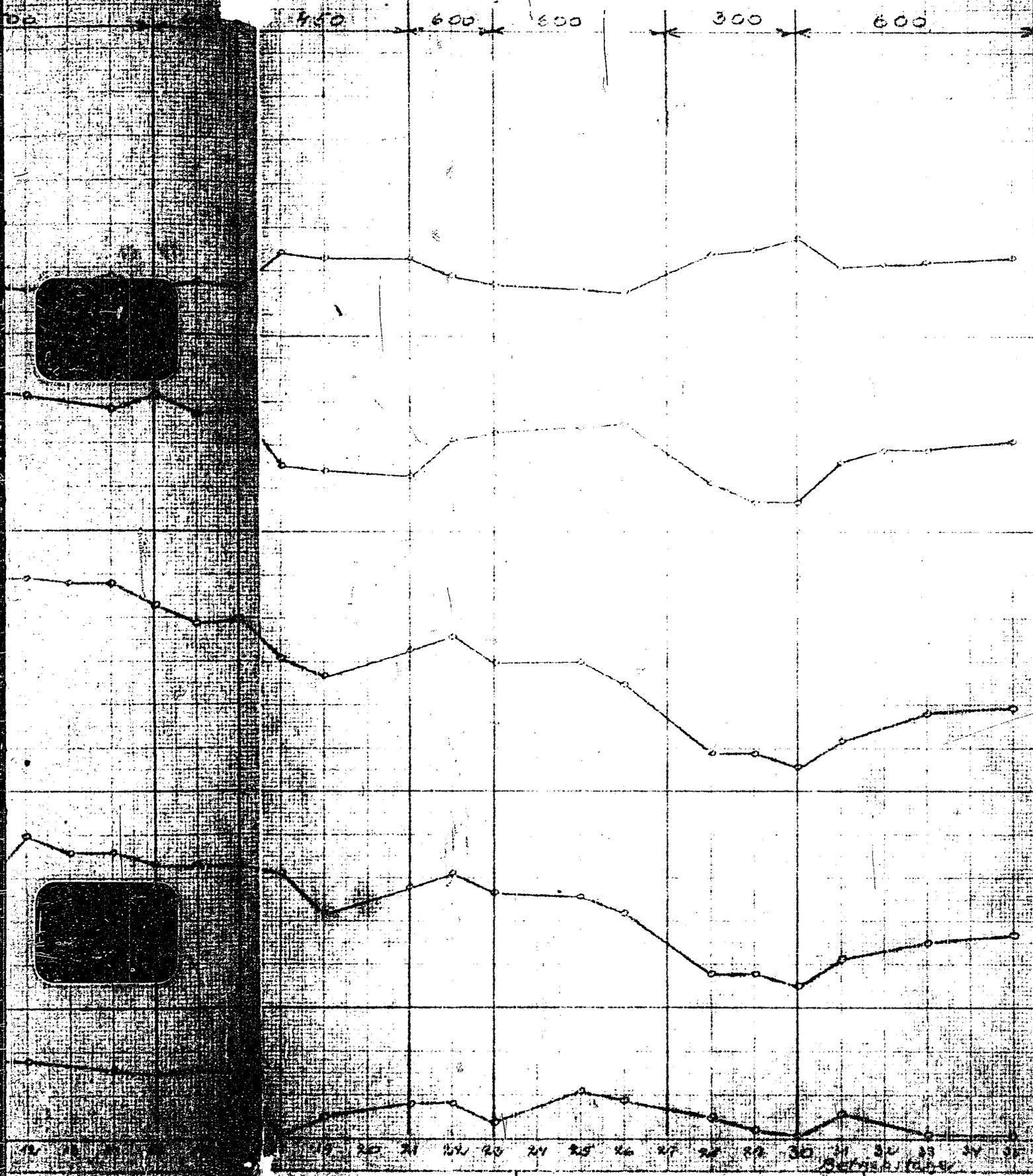


913



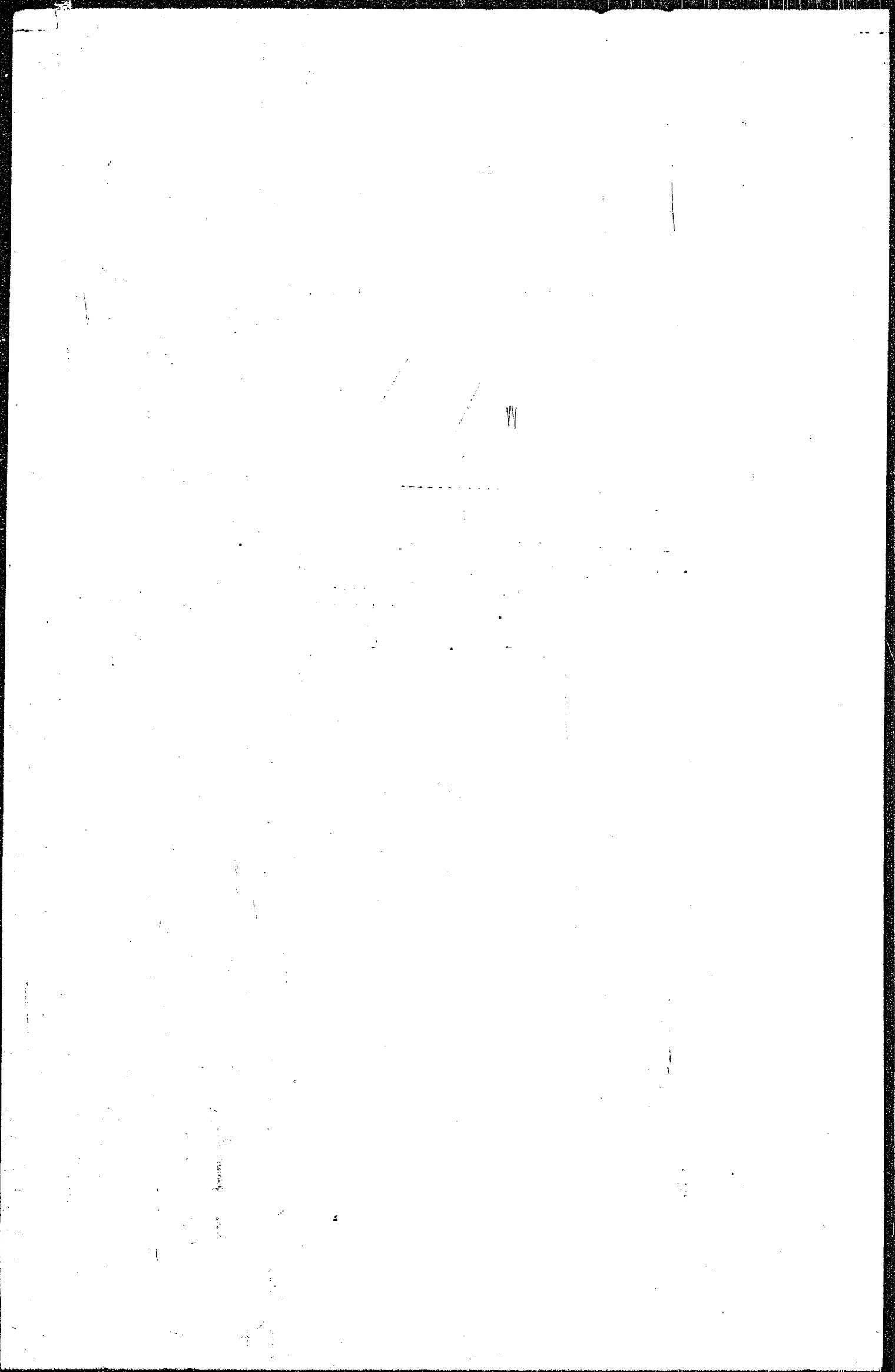


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rh.



Arbeitsleistung
 Luftstromen

20.10.1934



Schnellbestimmung von Blei in Flugkraftstoffen
nach Mh. (vereinfachtes Verfahren).

a) Gerät (siehe Abb.).

b) Durchführung:

Benötigte Kraftstoffmenge. 2 cm³

Dauer. 20 min

2,00 cm³ des Kraftstoffes werden mit einer Pipette (2 Marken) in einen trockenen Siedekolben (s. Abb.) gefüllt, mit 3 cm³ der "Zusatzmischung"⁺⁺ und 1 cm³ Sulfurylchlorid versetzt und der Siedekolben mit dem Steigrohr versehen. Dann wird 2 min über kleiner Flamme zum schwachen Sieden erhitzt, (zu beachten ist, das Gasbildung (SO₂) Sieden vortäuschen kann) 1 min unter fließendem Wasser gekühlt und die Flüssigkeit vom Niederschlag abfiltriert.[†] Der Siedekolben wird noch 3 mal mit ungefähr je 3 cm³ Petroläther ausgewaschen, wobei die Waschflüssigkeit jedesmal durch das Glasfilter filtriert wird. Der Siedekolben wird 10 sec. trocken gesaugt, der Niederschlag mit ungefähr 3 cm³ "Lösung"⁺⁺ gelöst und in einen 10,00 cm³ Messkolben (s. Abb.) abgesaugt. Dann wird noch 3 mal mit ungefähr je 2 cm³ der "Lösung" ausgespült und abgesaugt. Das Filtrat wird im Messkolben bis zur Marke aufgefällt und gut durchgemischt. 2,50 cm³ der so erhaltenen Lösung werden in einem Schüttelgefäß (s. Abb.) unter Zusatz von 0,25 cm³ einer 2,5%igen wässrigen Zyankalilösung titriert.

Titration! Die Bleilösung wird mit soviel Dithionlösung bekannten Titors (s. später) versetzt als der unteren Grenze des zu erwartenden Bleigehaltes entspricht und 30 sec. geschüttelt (die oberstehende wässrige Schicht muß wasserklar ver-

†) Das Filterröhrchen des Siedekolbens wird lose auf die (gezeigte) Saugflasche, die mit einem Gummistopfen mit weicher Bohrung versehen ist, gesetzt. Beim Filtrieren ist hier allgemein vollen Wasserstrahlvakuum zu vermeiden (z. B. durch mit Quetschbahn). Nach jeder Bestimmung ist das Glasfilter und der Siedekolben mit destilliertem Wasser und dann mit Aceton zu reinigen und in Trockenschrank bei 110° zu trocknen. Wird das Filter mit der Zeit verstopft, so muß es mit rauchender Salpetersäure (oder Chromschwefelsäure) gereinigt und dann gut mit Wasser ausgewaschen werden.

++) s. Abschnitt: Benötigte Mischungen u. Lösungen

den). Man wird z.B. unter Zugabe von 0,05 zu 0,05 cm³ Di-
 thisonlösung unter jedermaligem Schütteln (10 - 20 sec.) so
 lange titriert, bis die vorher farblose wässrige Schicht
gerade eine Gelbfärbung zeigt. Zur Kontrolle ist immer mit
 0,1 cm³ Diithisonlösung übersattieren. Die wässrige Lö-
 sung muß dann eindeutig braun werden. Ist der ungef. Blei-
 gehalt nicht bekannt, so ist durch eine Vortitration der
 Wert angenehmer zu ermitteln.

Berechnung:

Verbrauch: x cm³ Diithisonlösung
 $\text{Vol.} \cdot \text{BTA} = F^{\cdot} \cdot x$

Die zu analysierenden Kraftstoffe dürfen keinen Al-
 kohol und kein ungelöstes Wasser enthalten.

Titerstellung: 3,5 cm³ Festlösung (s. später) werden
 für den Vorversuch mit 5 cm³ Chloroform versetzt und nach
 Zusatz von 0,25 cm³ 2,5%iger HCl-Lösung mit der Diithison-
 lösung bis zur gerade auftretenden Gelbfärbung titriert.
 Man überzeugt sich vom Endpunkt wieder durch Übertitration.
 Bei der eigentlichen Titerstellung wird soviel Chloroform
 zugefügt als die halbe Menge der verbrauchten Diithisonlösung
 beträgt.

Wurden zur Herstellung der Bleilösung 2 g metalli-
 sches Blei verwendet und verbrauchen 3,50 cm³ der Festlösung b
 cm³ Diithisonlösung, so ist der Faktor "F", mit dem man bei
 der eigentlichen Analyse die cm³ verbrauchter Diithisonlösung
 multiplizieren muß, um Vol.-% BTA zu erhalten:

$$F = \frac{a \cdot 0,225}{b}$$

Bestimmte Mischungen und Lösungen:

Diithisonlösung, Herstellung und Aufbereitung:

500 cm³ warmer (ungef. 40°C) Tetraäthylbleistoff
 wird in einem Scheifetrichter (750 cm³) mit 0,7 g pulveri-
 sierten Natrium (15 min) kräftig geschüttelt und in einem
 Scheifetrichter (1 Ltr.) von Ungelöstem filtriert. Die Tetra-
 lösung wird mit 500 cm³ 0,25%igem Ammoniak versetzt, 5 min
 geschüttelt, die schmutzig braungüne Tetralösung abgelassen,
 der überwiegige Lösung, (die das Ammoniumbleisalz enthält),
 gleich 750 cm³ Tetraäthylbleistoff zugegeben, das Natrium
 durch Zugabe von 100 cm³ 10%iger Schwefelsäure frei gemacht

*) siehe Titerstellung

50 Vol. T. Methylcyclohexan
25 Vol. T. Chloroform
1 Vol. T. einer 1%igen Pyridinlösung in Methyl-
cyclohexan

Benötigte besondere Chemikalien:

Diphenylthiokarbon (Dithison) pro analysi von: B. Harck,
Barmstadt, *)

Kohlensstofftetrachlorid schwefelfrei f. anal. Zwecke von:
Schering A.-G., Berlin

Methylcyclohexan reinst von: Deutsche Hydrierwerke A.-G.,
Köln (Anh.,) Vertr.: Bin.-Charlottenburg, Kantstr. 105

Sulfurylchlorid reinst, Schering A.-G., Berlin (in zuge-
schweißten Ampullen zu beziehen. **)

"Fettfreies" Schmiermittel (unlöslich in organ. Lösungsmitteln)
v. B. Harck, Barmstadt (zum Schmieren der Burette und
des Reberrohrsystems).

- *) Dithison und insbesondere seine Salze sind lichtempfindlich. Beim Arbeiten ist darauf zu achten.
- ***) Sulfurylchlorid wird durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt und muß daher in einem gut verschlossenen Gefäß über schwach geglühtem Natriumchlorid aufbewahrt und öfter durchgeschüttelt werden. Der Stopfen ist trocken zu halten und die Flasche nach Gebrauch sofort zu schließen. Die Entnahme der klaren Flüssigkeit hat mit einer Pipette mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe zu erfolgen.

und durch starkes Schütteln in Tetra aufgenommen. Die ungenutzte Schicht wird entfernt., die Tetralösung mit 200 cm³ 10% Schwefelsäure geschüttelt und dann dreimal mit je 200 cm³ destilliertem Wasser ausgewaschen. Die Tetralösung wird in einen trockenen Scheidetrichter abgelassen, mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat kurz getrocknet und dann filtriert. Von der so erhaltenen Dithionlösung wird der Titer (mit Hilfe der später angegebenen Testlösung) bestimmt und die Dithionlösung mit soviel Tetra verdünnt, daß 2,5 cm³ der Testlösung 8 bis 10 cm³ Dithionlösung verbrauchen. Die Dithionlösung wird dann in eine dunkelbraune Flasche gefüllt, das Heberrohr eingetaucht, 10%ige Schwefelsäure vorsichtig über die Tetralösung geschichtet und dann so verschlossen, (seitlich feinen Schlitz im Korken anbringen) daß der Zutritt der Luft erschwert, aber nicht verhindert wird. Das Heberrohr wird durch Ansaugen gefüllt und die Bürette angeschlossen. Das Heberrohr wird schwarz lackiert und die braune Flasche zusätzlich vor Licht geschützt (schwarzes Papier). Die Tetralösung mit Bürette soll an einem kühlen, nicht zu hellen Ort stehen; die Dithionlösung in der vor Licht ungeschützten Bürette ändert sich auch im Verlaufe eines Tages ihren Titer praktisch nicht. Der Titer der Dithionlösung ist alle 3 Tage zu kontrollieren.

Bei der Titration von 2,50 cm³ der später angegebenen Testlösung ohne Zugabe von KCN darf der Mehrverbrauch an Dithion (gegenüber dem mit KCN) nicht größer als ungef. 0,25 cm³ sein. (Ist er größer, so ist die Dithionlösung verunreinigt oder zu stark gealtert., und der Faktor "f" ist dann um 1/2 zu erhöhen. Macht der Unterschied noch wesentlich mehr aus, so ist die Dithionlösung nicht zu verwenden.)

"Lösung" (zum Auflösen des Bleiniederschlags):

0,1%ige Ammoniaklösung enthaltend 0,5% Seignettesalz und 0,5% Natriumthio-sulfat

Testlösung (zur Titerstellung der Dithionlösung)

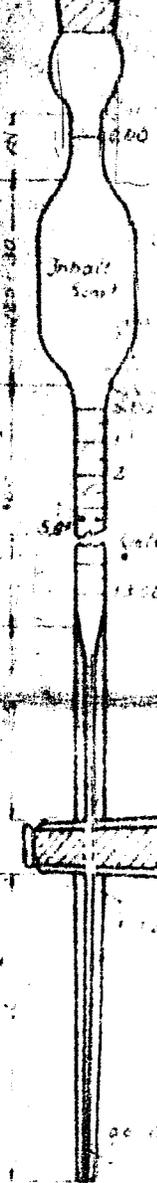
Ungef. 0,10g metallisches Blei ("Kahlbaum"-Blech 1 mm s. Anal.) wird auf 1/10 mg genau in einen 100 cm³ Weit-halgriessmeyerkolben eingewogen, mit einer Mischung von 2 cm³ konz. HNO₃ (65%ig s. Anal.) und 4 cm³ dest. Wasser versetzt und auf das Wasserbad gestellt. Nach Auflösung des Bleies wird auf dem Wasserbad bis zur gänzlichen Trockene stehen gelassen (ungef. 3 Std.).

Das erhaltene Bleinitrat wird mit 250 cm³ einer Lösung, welche 0,1% NH₃, 1% Seignettesalz und 0,20% Natriumthio-sulfat enthält, quantitativ in einen geeichten 500 cm³ Maßkolben gepfult und mit einer 0,5%igen NH₃-Lösung auf 500 cm³ aufgefüllt. Die Lösung ist (im Dunkeln) haltbar und reicht für 150 bis 200 Titerstellungen.

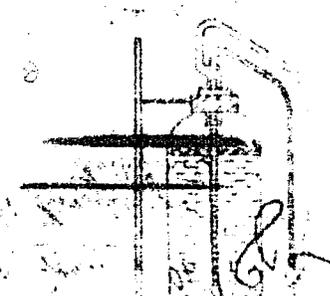
"Kraftstofflösung" (zum Verdünnen des Kraftstoffes vor dem Fällen):

Gefäße aus Jenaer Geräteglas
Angabe der Maße in mm

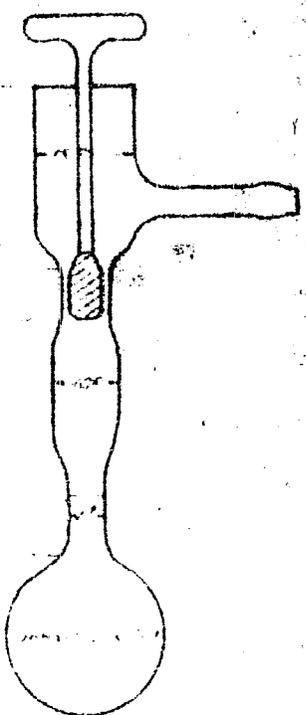
Normalhals
12.5/38.5



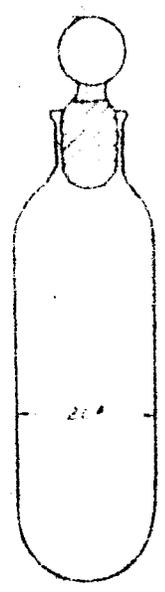
Skizze der
Gesamtanordnung



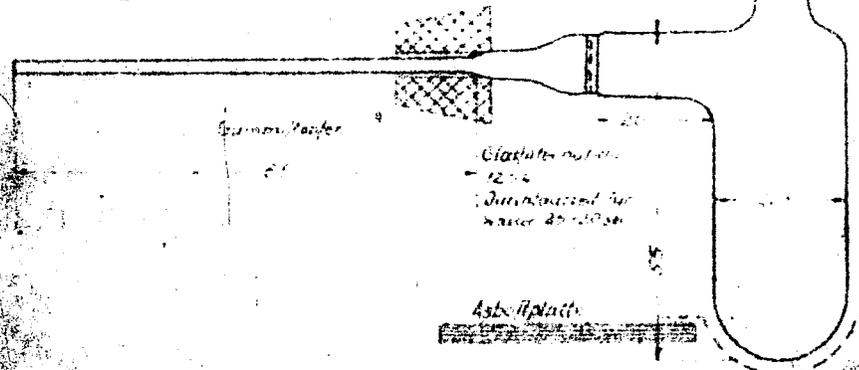
Pipette
Kapazität 5 cm³



20 cm³



Schüttelgefäß



Siedekolben

Stand der Versuche zur Herstellung von Fettungsmitteln
für Militäroberleder.

Zum Bericht der Color. Abt. Leder v. 18.XI.42.

Unsere Versuche zur Herstellung von Fettungsmitteln für Militäroberleder waren auf der Basis von CO-H₂-Synthesedien von Dr. Michael aufgebaut. Es gelang verhältnismäßig schnell durch direkte Oxydation von Synthesolefinen Fr. 250 - 300° ein dem Tran gleichwertiges Produkt (S.Z.~50, Vers.-2.~200) ohne Inanspruchnahme von mehrwertigen Alkoholen zur Veresterung herzustellen. Da aber damals eine Lieferung unsererseits infolge Rohmaterialmangel nicht möglich war, wurde auf ein von Höchst angebotenes Produkt zurückgegriffen, das durch Chlorierung von Paraffin II hergestellt wird; der Gestehpreis soll bei ca. 95 Pfg. liegen; Höchst kauft das nötige Kogasin zu 33 Pfg./kg von einer Fischer-Synthese. Da das Chlorprodukt gewisse Mängel besitzt, wird ein kleiner Anteil von Polyvinylbutyläther, von La geliefert, hinzugefügt. Die derzeitige Produktion von Höchst beträgt ca. 600 Kilo.

Nebenbei war auch der anfangs nicht so dringliche Austausch des Talges durch ein Paraffinoxidationsprodukt in Angriff genommen worden in der Hoffnung von der Hydrierung des hierzu nötigen Paraffins zu erhalten. Das Problem war etwas schwieriger; immerhin gelang es, Produkte zu erzeugen, welche dem Talg in den meisten Eigenschaften sehr nahekommen. Da aber nach erfolgter Durcharbeitung von uns weder eine Produktion noch das nötige Rohmaterial bald in Aussicht gestellt werden konnte, hat sich die Lederabteilung an Oppau und Höchst gewandt.

Oppau stellt jetzt durch Oxydation von Paraffin auf ähnliche Weise wie wir ein Talgaustauschprodukt her und soll dafür 50 Kilo Paraffin freibekommen haben, das Höchstler Produkt soll ein chloriertes Paraffin sein. Beide Werke haben also, obwohl sie Paraffin erzeugen oder wenigstens wie wir an dessen Erzeugung ansgehend mitarbeiten, sich das nötige Rohmaterial beschaffen können.

Um die Rohmaterialbasis zu verbreitern, habe ich deshalb versucht, an Stelle von Paraffin direkt Paraffingatsch für diesen Zweck einzusetzen. Der Rohgatsch ist nicht ohne weiteres zu oxydieren; durch Schwefelsäureraffination oder besser durch eine milde Hydrierung über 5058, 14-18 MV, kann das naphthenische Kohlenwasserstoff enthaltende Propanparaffin ohne Abtrennung der Ole so oxydiert werden, daß ein brauchbares Talgaustauschprodukt entsteht. Wurde ein Lützkendorfer Gatsch mit ca. 50 % Ölgehalt vorher bei 16 MV, 300 atü besser 700 atü H₂ über 5058 hydriert, so läßt sich derselbe trotz des hohen Ölgehaltes anstandslos oxydieren. Der hydrierte Gatsch ergibt ein schön hellgelb gefärbtes bei ca. 40° schmelzendes Oxydationsprodukt mit gutem etwas terpenartigem Geruch; das mit Schwefelsäure raffinierte Produkt ist nicht so gut zu oxydieren und ist braun gefärbt.

Von diesen oxydierten Gatsch wurden mehrere verschieden weit oxydierte Produkte an die Abteilung Leder (Dr. Imendörfer, Dr. Otto) zur Prüfung als Talgaustausch bemastert. Die Eigenschaften waren bis auf die Wasserdurchlässigkeit befriedigend. Durch Herabsetzen des Oxydationsgrades konnte man auch die Wasserfestigkeit so weit verbessert werden, daß dieselbe schon günstiger liegt als das von Höchst herausgebrachte Chlorprodukt, wie aus dem Bericht Dr. Otto v. 18.II.42 hervorgeht, liegen unsere zuletzt geprüften Produkte sämtlich besser als das Höchster „Derminolfett“. In nachstehender Tabelle ist die Wasserfestigkeit unserer Produkte nochmals in Vergleich gesetzt zu dem Höchster Produkt und der im Frieden verwendeten Talgkombination.

Fettungsmittel	Wasseraufnahme in % nach Stunden			
	1/4 St.	1 St.	6 St.	24 St.
Talg in Normalkombination	3,8	7,7	18	23
Derminol Höchst	3,6	8,4	33	55
Oxyd. Gatsch-Vers. 1618 Original	3,9	7,8	19	39
ditto nachoxydiert	1,0	6,0	17	39
Oxyd. Gatsch Vers. 1615 nachoxydiert	2,5	6,0	17	40

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt das Höchster Produkt schon nach 6 Stunden fast doppelt soviel Wasser auf wie die Friedenskombination und in 24 Stunden etwa 2 1/2 mal soviel, während unsere Produkte bis 6 Stunden in der Wasseraufnahme mit dem Talg gleichgut stehen, dann mehr Wasser aufnehmen, aber insgesamt 15% weniger als das Derminolfett Höchst. Es besteht Aussicht, daß durch weiteres Herantasten auch die Endwerte dem Talg gleichkommen; neue Versuchsproben sind in Prüfung.

Es ist aber jetzt schon so, daß die Gatschoxydationsprodukte mindestens ebensogut zum Talgaustausch in der Lederfettung sich eignen wie die aus reinen Paraffinen hergestellten Produkte. Es liegt somit keine Veranlassung mehr vor, aus dem Gatsch durch eine mehr oder minder kostspielige Operation die Ole zu entfernen, um dann aus dem so mit entsprechend großen Verlusten gewonnenen Paraffin wiederum einen Talgersatz herzustellen; wenn man den Gatsch direkt verwendet, so erhält man bei 50 % Ölgehalt von vornherein etwa doppelt soviel Fettungsmittel; man spart die Aufarbeitungskosten, außerdem wird noch das ganze jetzt für diesen

Zweck verwendete Reinparaffin zur Fettsäureherstellung frei. Nach Angaben der Abteilung Leder sind s. Zt. noch 100 Moto ungedeckt, die durch ein Gatschprodukt ersetzt werden könnten; wenn man sich zu einer Anlage entschließt, und den nötigen Gatsch von Lütakendorf und evtl. auch noch T.T.H.-Gatsch von Zeit zu Zeit erhalten könnte, so wäre es zweckmäßig, die Anlage so groß ausulegen, um auch noch die übrigen Produkte durch ein Gatschprodukt zu ersetzen, man müßte also eine Anlage für etwa 200 Moto errichten.

Die Herstellung der zur Prüfung benötigten 10 kg haben wir zugesagt.

Austauschstoff für Degras. Von den 3 zur Lederfettung verwendeten Produkten ist Degras das wertvollste, aber auch am schwierigsten zu ersetzen. Degras wird durch eine Art Oxydation von Frischer tran hergestellt, wobei die Doppelbindungen der Tranfettsäuren anoxydiert werden unter Weiterpolymerisation der Fettsäureester. Die Doppelbindungen werden mehr oder minder mit Sauerstoffbrücken abgesättigt. Meine Versuche, ein ähnliches Produkt herzustellen, liefen deshalb darauf hinaus, ungesättigte Fettsäuren herzustellen. Es wurde deshalb ein Synthesolefin zunächst so weit oxydiert, bis ein größerer Prozentsatz Oxyfettsäureester in dem Produkt entstanden war, worauf durch Herausnahme der OH-Gruppen als Wasser eine neue Doppelbindung entstand. Als besonders wirksamer Dehydratisierungskontakt erwies sich Wolframsäure. Es konnten so in der Tat Gemische mit ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden, welche sehr gute Wasserbeständigkeit im Leder vermitteln. Leider geht die Reaktion noch Nebenwege, indem gleichzeitig eine Weiterkondensation und starke Verdickung eintritt, außerdem werden die Produkte ziemlich dunkel.

Darauf wurde anstelle der Dehydratisierung die Weiteroxydation mittels Chlor vorgenommen und die entstehenden Carbonchloride durch Verseifen mit Wasser wieder zerstört; bei der chlorierenden Oxydation entstehen auch noch in der Kette chlorierte Carbon-säuren. Die so durch Nachoxydation mit Chlor entstandenen Produkte sind heller gefärbt und haben sich als das beste bis jetzt zur Prüfung gelangte Degras ähnliche Produkt entpuppt. Die von der Abteilung Leder verlangten 20 kg Probe haben wir in Aussicht gestellt.

Die Rohmaterialfrage ist noch ungeklärt; bis jetzt wurden CO-H₂ Olefine von Herrn Dr. Michael dazu verwendet; die künftige Produktion ist aber zu klein; es dürften, wenn alles klappt, monatlich bestenfalls 10-12 t daraus verfügbar sein. Ich schlage deshalb vor, falls eine Produktion von Degras aufgezogen werden sollte, bis zur Erweiterung der hiesigen CO-H₂-Synthese sich auf den Bezug von Kogasin II einzustellen. Da Höchst monatlich 600 t Kogasin für den selben Zweck erhält, kann die Genehmigung für weitere 100-200 Moto nicht versagt werden.

Die Apparatur- und Platzfrage ist ebenfalls noch zu klären (notfalls käme eine Fabrikation im Oppauer Fettsäurebetrieb in Frage). Es handelt sich hauptsächlich um Al Apparaturen sowie Chlorierungstürme, bei je 100 Moto sind täglich 2 mal 4-5 t zu oxydieren.

Die Preisfrage stellt sich etwa so dar: Im Frieden werden für Tran 30-45 Pfg, für Talg 40-55 Pfg., für Degras 50-60 Pfg./kg erzielt. Die heutigen Austauschfettungsmittel für Militärlagerleder werden mit 1.20 - 1.60 bewertet. Höchst erhält für die Chlorkegelson bei 38 Pfg. Gestehkosten 1,20 RM; die festen Fette kosten 1.50 RM. Nach Rücksprache mit der Abteilung Leder ist für ein Oxydationsprodukt entsprechend Typ 1618 etwa 1.50, für ein Degras aus Kogasin mindestens 1.60/kg zu erzielen. Die Herstellungskosten schätze ich für ein Degras-Produkt auf ca. 45, für ein Talg austausch-Produkt auf ca. 40 Pfg., wenn der Gatsch unter 30 Pfg. geliefert wird. Zu diesem Gestehpreis kommen noch 50-70 % Generalia, der Rest ist Gewinn. Angewandt auf das Talg austausch-Produkt aus Gatsch blieben bei 0,45 RM. Gestehkosten, 0.30 RM. Generalia und 0,75 RM./kg als Gewinn.

Die Herren von der Abt. Leder hätten sich gerne mit Herrn Dr. Pier über das vorstehende Problem unterhalten.

gez. Pfirrmann

Handwritten

- 3. Klopffversuche die die Tangenzialen.
(Fortsetzung der Zusammenstellung
v. 18.42).
Anschl. Tests mit vertikale In-
sart. (Continuation of the survey
from the 18.42.)

From 18. 929 - 934

Klopfergebnisse mit Aromatenmischungen.
(Fortsetzung zur Zusammenstellung v. 9.10.42).

Die Untersuchungsergebnisse der 2. Lieferung von Aromaten von Dr. Mühl/Gerr sind in den beiliegenden Zahlentafeln 1 und 2 und in den Karvenblättern 1 bis 6 zusammengestellt.

Die Untersuchungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie bei der 1. Versuchereihe (s. Zusammenstellung v. 9.10.42). Die Aromaten wurden in 25 bzw. 50 Vol.-%iger Mischung mit I.G.-Benzin (I.G. 9 mit MOZ 4,5) in OFV-Motor untersucht.

Die Oktanzahlen (Met.-Meth. und Res.Meth.) der Aromatenmischungen mit und ohne 0,12 Vol.-% STA sind in Zahlentafel 1 und 2 angegeben.

Für die 50%igen Gemische sind die Oktanzahlen (K-M) der Gemische mit und ohne STA in Abb. 1 und 2 aufgetragen. In den gleichen Abbildungen sind auch die Minima (etwa bei $\lambda = 1,1$) der an OFV-Überlademotor gefundenen Überladekurven dargestellt. Dabei ist angegeben, wieviel ($\lambda = \text{an Kg}$) das Minimum der Überladekurve über bzw. unter dem der Hoch-OFV-Kurve liegt.

Die errechneten Mischwerte (Met.-Meth.) für 25 und 50 %ige Gemische sind aus den Abbildungen 3 und 4 zu ersehen.

Die Klempfindlichkeit der Mischungen (Met.-Meth.) ist in den Abbildungen 5 und 6 aufgetragen.

Aus den Versuchen läßt sich insbesondere folgendes erkennen:

1.) Die untersuchten Aromatenmischungen sind bis auf wenige wenige besser als die entsprechenden Gemische mit Benzin (Abb. 1 und 2).

2.) Besonders hohe Klopffestigkeit weisen folgende Proben auf:

Lfd. Nr.	Produkt	hergestellt aus	Stoßzahl
9	Tripropylbenzol	AlCl ₃	225°-230°
10	"	"	230°-240°
42	Propyl-di-n-Butylbenzol	"	155°-160°
48	Di-Propyl-n-Butylbenzol	"	230°-235°
8	Dipropyl-Benzol	"	225°-230°
11	Tetrapropyl-Benzol	"	260°-280°
38	Propyl-n-Butylbenzol	"	200°-230°
17	Di-n-Butylbenzol	"	220°-250°
27	Athylpropyl-Benzol	"	150°-230°

3.) Außer den unter 2 angegebenen Aromaten waren noch mehrere besser als Diäthylbenzol.

4.) Die in der Klopffestigkeit besten Aromaten sind mit AlCl₃ hergestellt.

27/10

5.) Am niedrigsten ist die Klopfestigkeit bei folgenden Verbindungen:

Lfd. Nr.	Produkt	hergestellt aus	Siedebereich
24	Octylbenzol	AlCl ₃	230°-250°
25	"	H ₂ SO ₄	210°-250°
21	Hexylbenzol	AlCl ₃	200°-220°
22	"	H ₂ SO ₄	210°-215°
4	Tetraethylbenzol	AlCl ₃	220°-250°
5	"	"	280°-320°
6	"	"	190°-320°

6.) Die Mischwerte der 25 igen Mischungen liegen höher als die der 50 igen (Abb. 3 und 4), d.h. also, daß die untersuchten Aromaten in kleineren Zusätzen (50 %) stärker wirken, als man nach der Mischungsregel erwarten würde.

7.) Die Überladefähigkeit an OVE-Motor (Höhe der Minima bei ≈ 1.1 der Überladekurve) geht mit der Oktanzahl des Gemisches nahezu parallel (Abb. 1 und 2).

8.) Die hohe Bleipflichtigkeit in der Gruppe IV (Abb. 5) ist auf die verhältnismäßig niedrigen Oktanzahlen zurückzuführen.

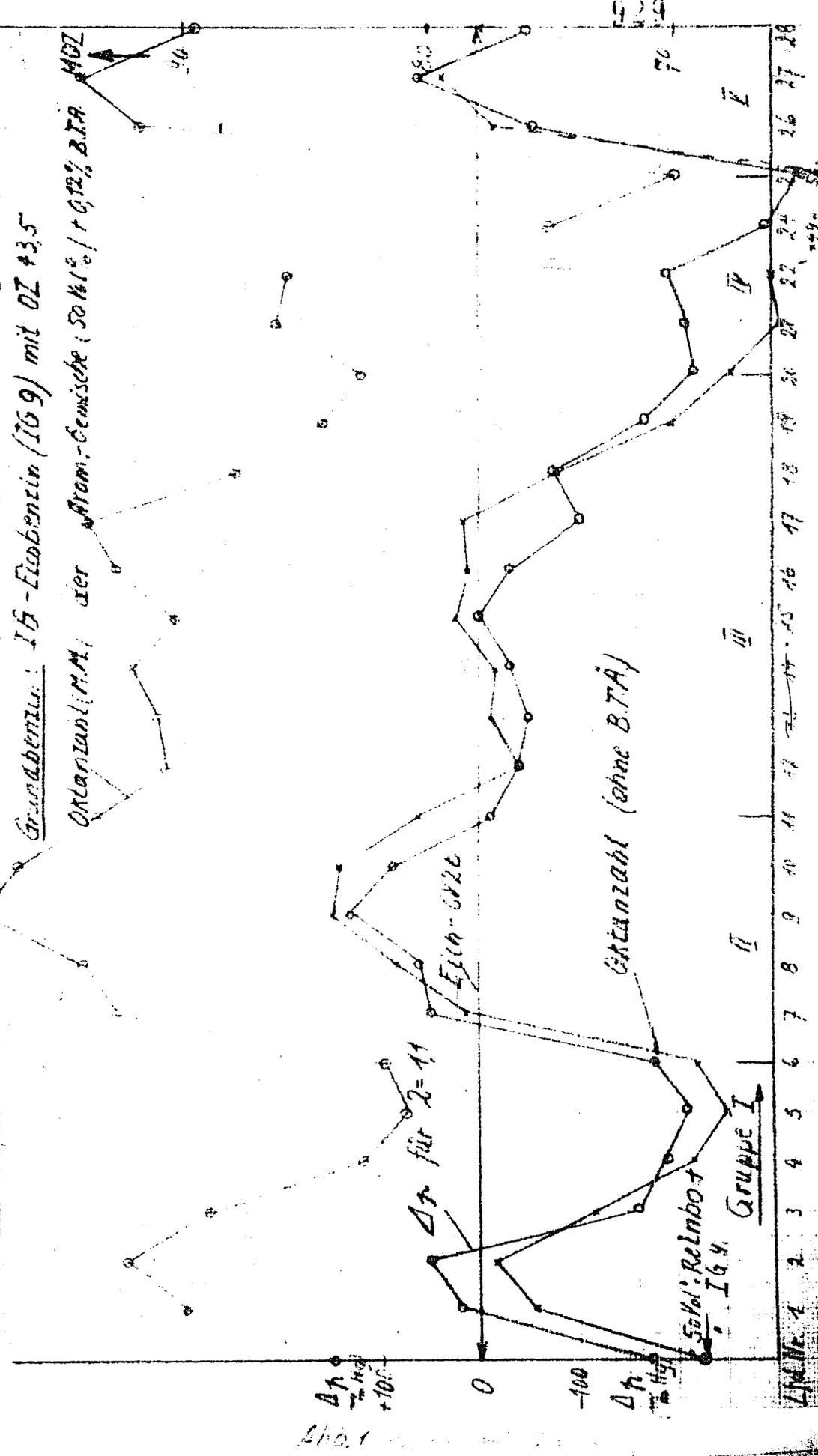
9.) Eine genauere Auswertung der Versuche, insbesondere zusammen mit den Ergebnissen an BMW 132-Überlademotor, ist noch erforderlich.

gez. Behn

Lfd. Nr.	Grupp. Nr.	Pr. Nr.	Produkt	Wasser	12% H ₂ O	25%ige Misch.	50%ige Misch.	75%ige Misch.	95%ige Misch.
				g	MW	MW	MW	MW	MW
26	P a	25	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
27	b	26	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
28	d	27a	Allyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
29	e	28	Allyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
30	<u>V</u> a	29	Allyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
31	b	30	Allyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
32	c	31	Allyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
33	<u>II</u> a	32	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
34	b	33	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
35	c	34	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
36	d	35	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
37	e	36	Allylpropylbenzol	100	100	100	100	100	100
38	<u>III</u> a	37	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
39	b	38	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
40	c	39	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
41	d	40	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
42	e	41	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
43	f	42	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
44	g	43	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
45	h	44	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
46	<u>IV</u> a	45	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
47	b	46	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
48	c	47	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
49	d	48	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
50	e	49	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
51	<u>V</u> a	50	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
52	b	51	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
53	c	52	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
54	d	53	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
55	e	54	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
56	f	55	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
57	g	56	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
58	h	57	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
59	<u>VI</u> a	58	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
60	b	59	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
61	c	60	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
62	d	61	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
63	e	62	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
64	<u>VII</u> a	63	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
65	b	64	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
66	c	65	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
67	d	66	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
68	e	67	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
69	f	68	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
70	g	69	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100
71	h	70	Propyl - n - Butylbenzol	100	100	100	100	100	100

Produkt

OKTANZAHLEN (M.M.) U. ÜBERLAGERUNGSFÄHIGKEIT (C.F.R.-METER) VON AROMATENGEMISCHEN 50/50%



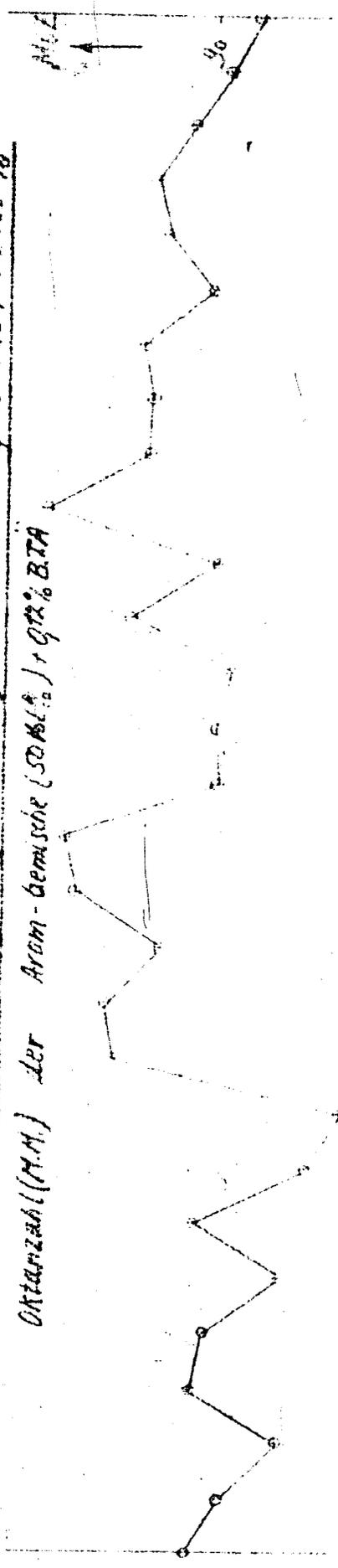
Grundbenzin: I.G.-Eiobenzin (IG 9) mit OZ 43,5

OKTANZAHLEN (M.M.) DER AROM.-GEMISCHTE (50% I.G.4. / 10% B.T.A.)

MÜZ

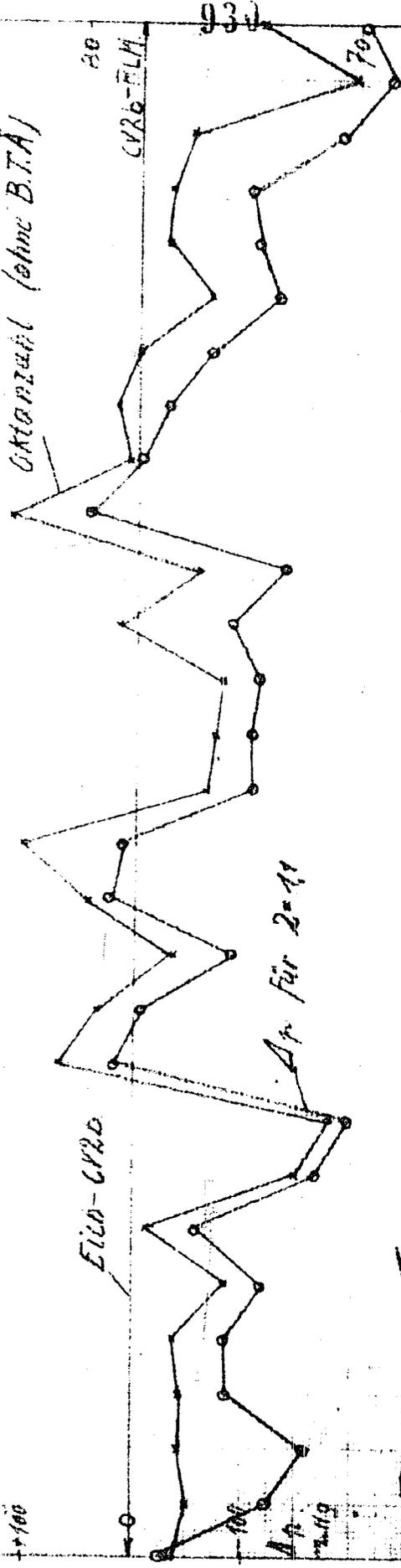
Oktananzahlen (M.M.) u. Überlauf-Fähigkeit (CFR-Prüfung) von Aromaten gemischten 50 Vol.-%

Oktananzahl (M.M.) der Aromen-gemische (50 Mol.-%) + 91,2% B.T.A.



Ap
2 Hg
+ 100

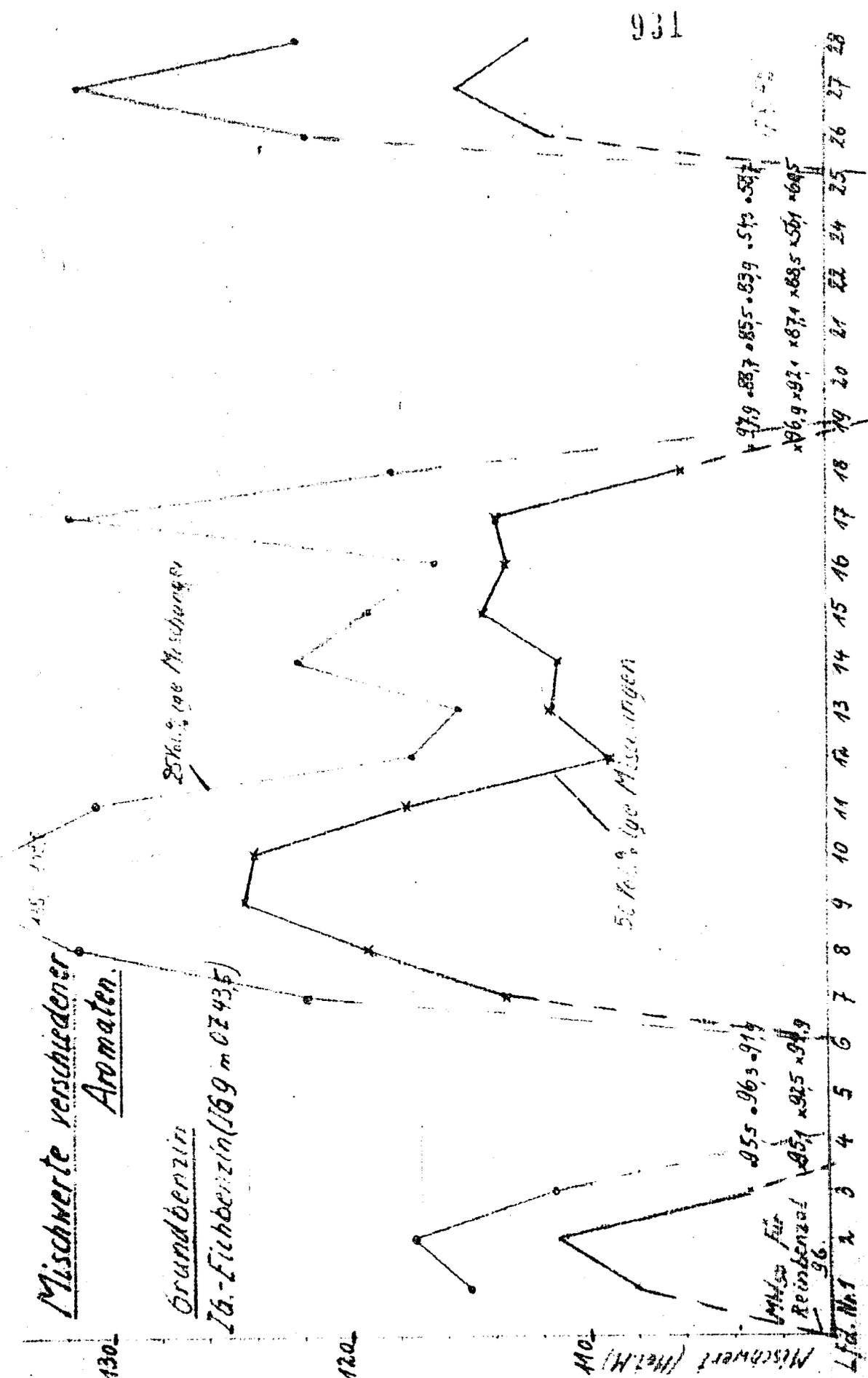
Oktananzahl (ohne B.T.A.)



Ap für 2=11

37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57

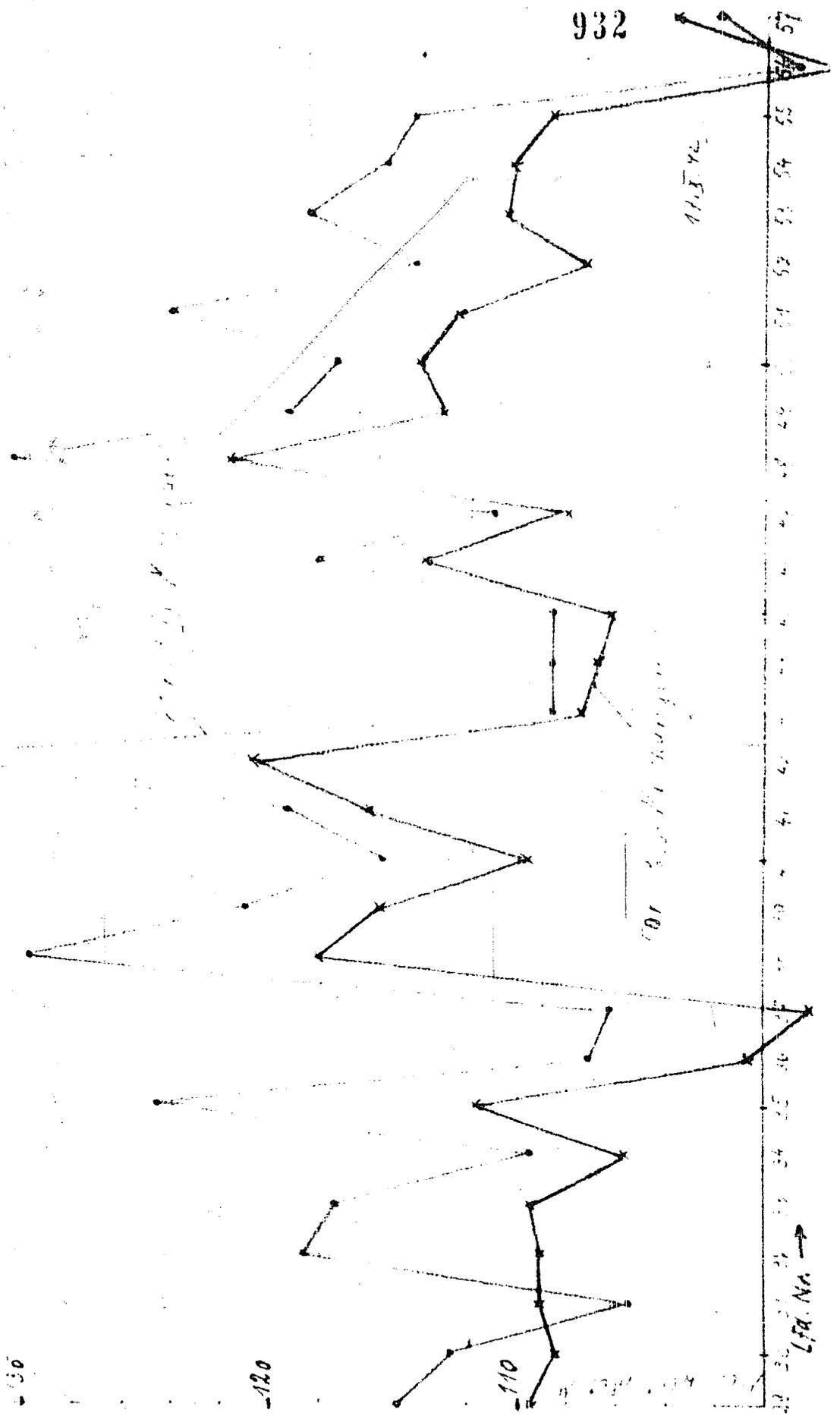
602. 1. 10. 1930



931

MW 50 für
Reinbenzol
96.

Mischwerte verschiedener Aromaten

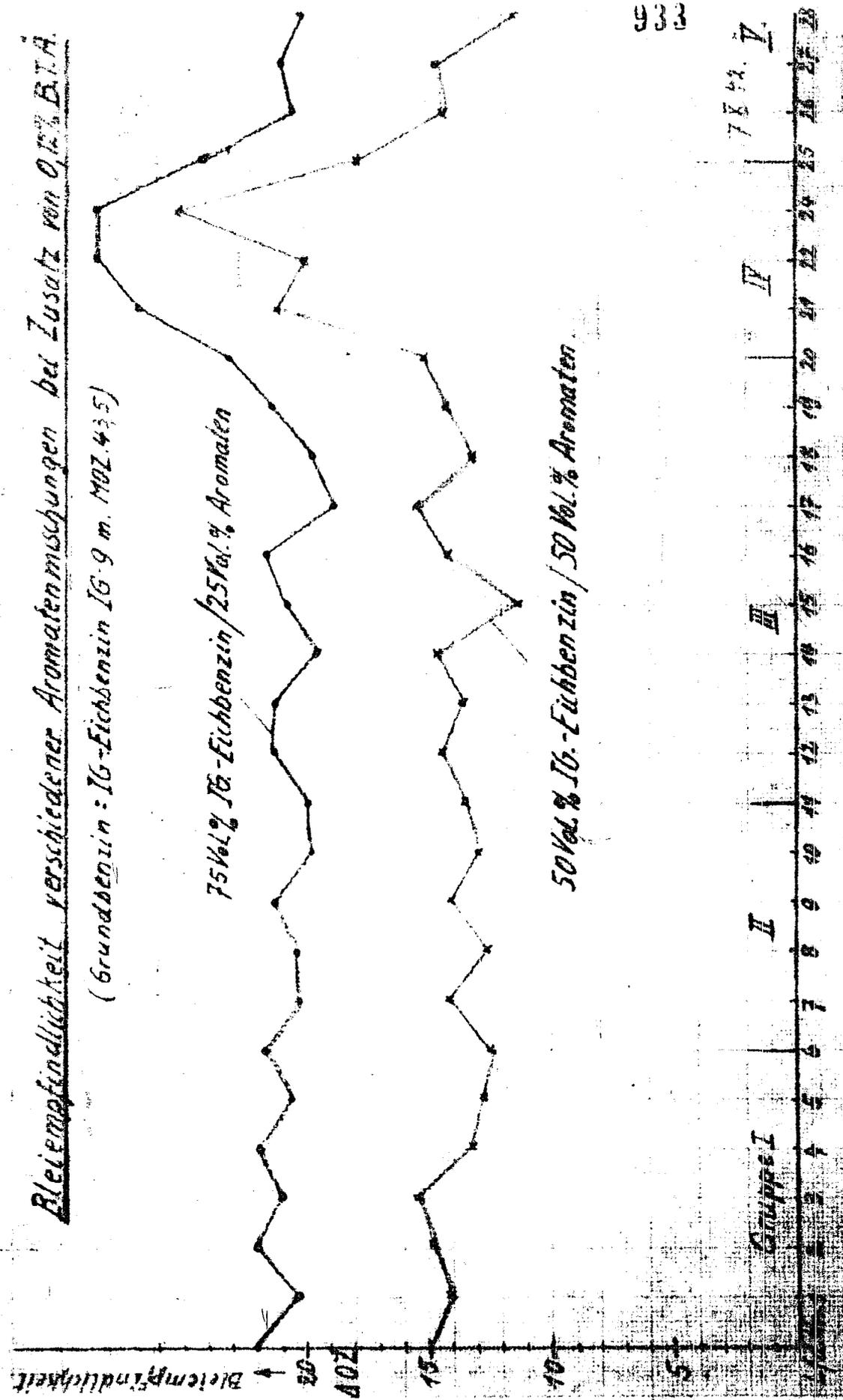


Bleiempfindlichkeit verschiedener Aromatenmischungen bei Zusatz von 0,1% B.T.A.

(Grundbenzin: IG-Eichbenzin IG 9 m. MOZ 435)

75 Vol. % IG-Eichbenzin / 25 Vol. % Aromaten

50 Vol. % IG-Eichbenzin / 50 Vol. % Aromaten

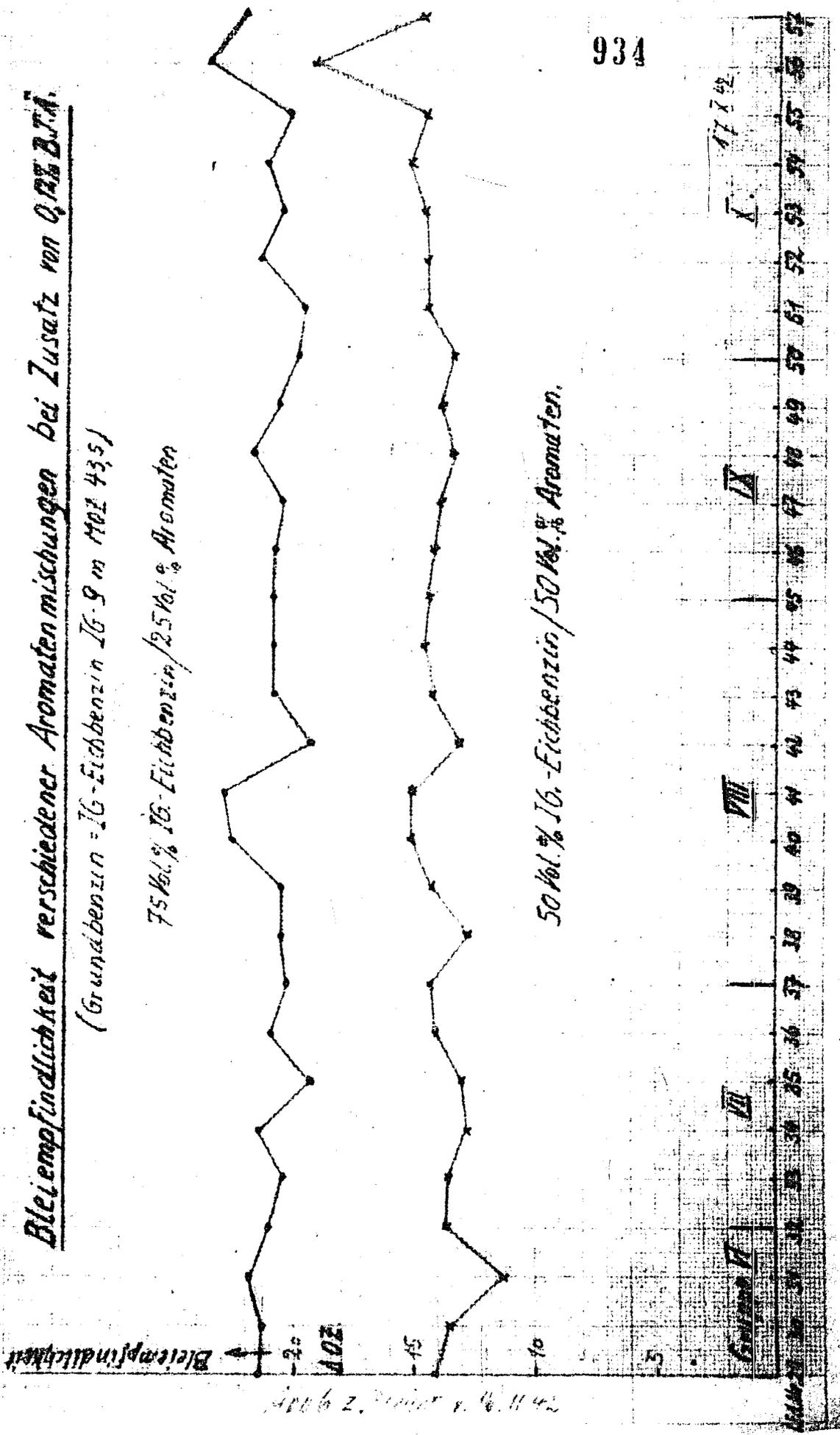


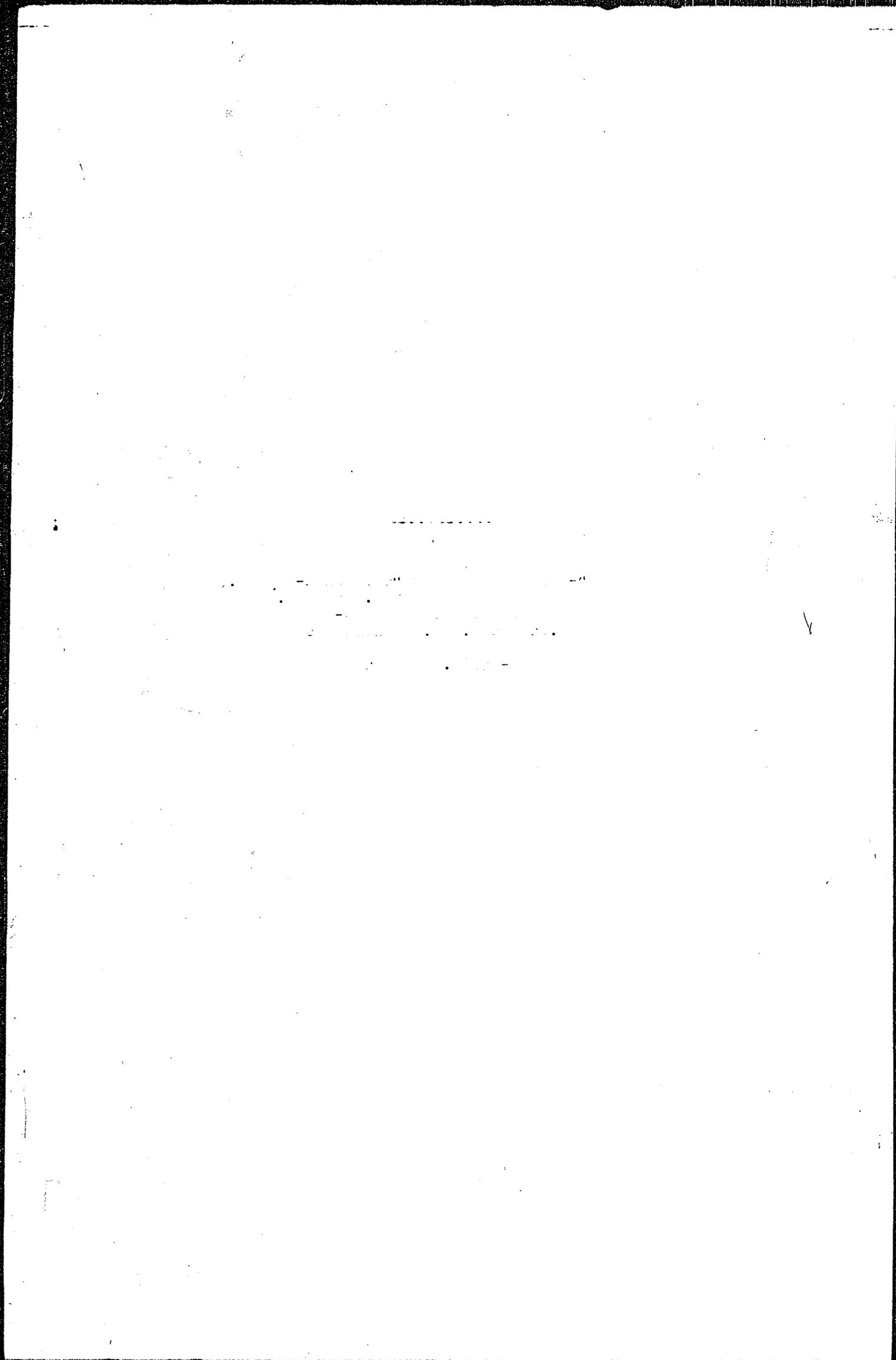
Bleiempfindlichkeit verschiedener Aromatenmischungen bei Zusatz von 0,1% B.T.A.

(Grundbenzin = 16-Eichbenzin 16.9 in Mel 435)

75 Vol. % 16-Eichbenzin / 25 Vol. % Aromaten

50 Vol. % 16-Eichbenzin / 50 Vol. % Aromaten.





DHD-Kontaktprüfungen in 100 ccm-Öfen

8. Bericht (vgl. 7. Bericht vom 21.10.1942, Nr. 207221)

Zusammenfassung.

Weitere 4 Einbauten zu 8 Kontakten wurden in üblicher Weise mit rumänischem Schwebensin auf ihre Dehydrieraktivität geprüft.

Durch Nachtränken von Kat. 7935, Faß 498-534 mit 30 und 55 g MoO_3 /Ltr. wurde auffallend starke Aktivitätssteigerung erzielt. Dabei nahm die Spaltung ab.

Auftränken der gleichen Molybdänmenge in zwei Partien bringt keine Änderung in Aktivität und Spaltung gegenüber einem Kontakt, der in einer Partie getränkt wurde.

Ein mit Ammoniak behandelter Kontakt nahm, wie schon öfter beobachtet, nach einigen Regenerationen in seiner Aktivität bedeutend zu (die jedoch absolut betrachtet noch sehr niedrig ist), ohne daß seine sehr niedrige Spaltaktivität stieg.

Die geprüften 32 Kontakte lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Akt. Tonerde + 55 g MoO_3 /Ltr.; von Oppau gelieferte Laborproben.
2. " " " ; Produktionschargen K 8500 für Kat. 8376.
3. " + 85 g MoO_3 /Ltr.; mit 30 g MoO_3 nachgetränkte Kontakte.
4. " + 55 g " ; Proben von Ausbau Pölitz und Ka 801.
5. " " " ; Tonerde in Mg SO_4 -Gegenw. gefällt.
6. " " " ; Vergleichskontakte.

Zu 1. Die Tonerden 967/75-92
967/118-126
967/127-134

ferner Faß 137-144 + 145 + 154 (1:1)

von Dr. Drexler, Op, besitzen, mit 55 g MoO_3 /Ltr. getränkt, im Gegensatz zu den geprüften Kontakten von Dr. Lange auf den Tonerden:

Vers. III, SeB III,
Vers. XVII, Vers. XVIII

bedeutend höhere Aktivität bei im allgemeinen etwas höherer Spaltung. Die Festigkeit der Drexler-Kontakte ist mit Ausnahme von 967/75-92 gering.

Zu den Lange-Kontakten Vers. III und SeB III vom 15.8.42 ist zu bemerken, daß sie auch bei der zweiten Prüfung (1. Prüfung siehe 7. Bericht, Nr. 207221 vom 21.10.42) nicht die erwartete Qualität von Kontakt 7360 auf Tonerde, Vers. III, 19, Körner, erreichten. Die Vermutung liegt nahe, daß die Probe Vers. III vom 15.8.42 nicht mit der Probe Vers. III, 19, Körner, identisch ist, wie auch aus den verschiedenen hohen Schüttgewichten hervorgeht. Die Probe SeB III, die nach den Herstellungsbedingungen von Vers. III, 19, KÖ, gemacht wurde, deutet auf eine geringe Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Tonerden. Die Tabelle I soll die angeführten Tatsachen deutlicher machen:

Tabelle I

	Schüttgewicht	Aktivität	Spaltung
Vers. III, 19, Körner, Febr. 42	0,73	26,3	13
" " " Strangpr. Febr. 42	0,98	27,1	12
" " v. 15.8.42	0,88/0,90	27,4/27,5	18/14
SeB III v. 15.8.42	0,86/(0,96)	28,5/(ca. 29,4)	22/ca. 15)

Nach der analytischen Untersuchung enthielten die Kontakte:

7360/482, Tonerde Vers. III v. 15.8.42 46 g MoO_3 /Ltr.
7360/548, " Se B III " 47,4 g MoO_3 /Ltr.
berechnet nach dem Ausbau-Schüttgewicht.

Zu 2. Die Kontakte auf Kt 8500 der Produktionschargen:

- Vers. 647 - 648 Schneckenofen, $p_H = 7,5$
- " 655 - 656 $p_H = 6,3$
- " 640 - 650
- " 668 - 669 $p_H = 7,5$
- " 651 - 660
+ 661 - 670 (1:1)
- " 671 - 680,

haben, mit Ausnahme von 655 - 656, $p_H = 6,3$, und 651-660+661-670, die auffallend geringe Aktivität besitzen, eine um 0,6 - 1,0 MV geringere Aktivität als Kt 7935, Paß 418-497 (Vergleichskontakt für Kontakte vom Typ 7935), in der Spaltung sind sie diesem gleich.

Probe 671 - 680 wurde zum Vergleich einmal mit 55 g H_2O_2 /Ltr. in einer Partie und einmal mit 55 g H_2O_2 /Ltr. in zwei Partien (30 g + 25 g) getränkt. Es zeigt sich weder in Aktivität noch in Spaltung ein Unterschied; die Tränkungsweise ist also ohne Einfluss auf diese Werte.

Am 1. Um einige etwas weniger aktive Kontakte auf die gewünschte Aktivität zu bringen, wurden sie mit einer weiteren Menge (30 g H_2O_2 /Ltr.) Molybdän nachgetränkt. Es handelte sich durchwegs um Kontakte vom Typ 7935. Dabei wurde festgestellt, daß der Kt. 7935, Paß 498-534, Betriebsherstellung eine wider Erwarten bedeuten größere Aktivitätssteigerung (vgl. Bericht 6, 2007(1) vom 23.7.1942, Ro) erfährt als die anderen Kontakte, während die Spaltung in etwa den gleichen Maße abnahm.

Diese Erscheinung wurde bei den anderen und bei früher in dieser Richtung geprüften Kontakten (vgl. Bericht Dr. Reits vom 17.3.1942, 20077 1) in diesem Maße nicht beobachtet. Eine Gegenüberstellung der entsprechenden Werte ist in der folgenden Tabelle II und in dem beiliegenden Diagramm I enthalten:

Tabelle II

Kontakt	Aktivität mV zur Errei- chung von 65 Gew.-% Arsen. i. Anfall	Spaltung % - 100% bei 65 Gew.-% Arseniten i. Anfall
7935, Paß 498-534, 55 g H_2O_2 /Ltr.	26,7	18
" + 30 g H_2O_2 nachgetr. = 85 "	25,0	12
" + 55 g "110 " "	24,3	8
nach Bericht 20 0771 vom 17.3.1942, Dr. Reits:		
8701, 7360 auf Leuna-Tonerde 55 g H_2O_2 /Ltr.	26,3	18
5931, " Leuna-Herst., Körner 68 g H_2O_2 /Ltr.	25,8	12,5
7911, " " -Herst., Pillen 96 g H_2O_2 /Ltr.	25,3	9
8702, " auf Leuna-Tonerde (K 5780 v. 28.1.42) 110 g H_2O_2 /Ltr.	25,9	14

Für den Binben Ka 801, Ofen 3, vom 4.10.42 (nur Fässer 17-28) wurde Kt 7935, Fässer 17-28 und 110-121 (1:1) Betriebscharstellung mit 30 g $\text{K}_2\text{O}_3/\text{Ltr.}$ nachgetränkt. Der Kontakt mit 85 g $\text{K}_2\text{O}_3/\text{Ltr.}$ ist dadurch dem 7360-Vergleichskontakt in Aktivität mindestens gleichwertig, in Spaltung überlegen. Die Tabelle III gibt den Vergleich auch mit 7935, Paß 418-497 wieder.

Tabelle III

	Aktivität	Spaltung
Kt. 7360, Paß 1577-1638	26,1-26,3	17-18
Kt. 7935, Paß 418-497	26,6-26,9	13-14
Kt. 7935, Paß 17-18 + 110-121 (1:1) + 30 g $\text{K}_2\text{O}_3/\text{Ltr.}$	26,2	12

Zu 4. Die Prüfung der Ausbauproben aus der Unbaukammer PÜlits ergab: Der Kontakt aus dem Raffinationsofen 4 ist mit 27,0 NV der aktivste der übersandten Kontakte, er liegt jedoch um ca. 0,7 - 0,8 NV in der Aktivität schlechter als der Vergleichskontakt 7360, Paß 1577-1638. Nach fallender Aktivität folgt Ausbau aus Ofen 1 mit 27,7 NV und Ausbau Ofen 2 + 3 mit nur 28,1 NV.

Die Ausbauprobe aus Ka 801 vom 22.9.42 (Ofen 5, Raffinationsofen) ist in der Aktivität um etwa 1,0 - 1,1 NV schlechter als 7360-Vergleichskontakt, oder ca. 0,5 - 0,7 NV schlechter als 7935, Paß 418-497. Durch Nachtränken mit 30 g $\text{K}_2\text{O}_3/\text{Ltr.}$ konnte der Kontakt auf etwa die gleiche Aktivität wie die gute Charge 7935, Paß 418-497 gebracht werden (vgl. auch Diagramm 1).

Zu 5. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 18 g und Hg SO_4 7g wurden im Gewichtsverhältnis 10:1 mit H_2SO_4 , mit kalter NaOH und mit heisser NaOH gefällt. Die entstandenen Tonerden geben mit 55 g $\text{K}_2\text{O}_3/\text{Ltr.}$ wenig aktive Kontakte. Dabei zeigte sich, daß der mit NaOH und NH_3 gefällte Kontakt unregeneriert außerordentlich wenig aktiv war und erst nach der dritten und vierten Regeneration anscheinend die NH_3 -Schädigung überwunden hatte. Der auch dann noch wenig aktive Kontakt spaltete jedoch sehr schwach, vielleicht ein Weg, der in dieser Richtung verfolgt werden sollte.

Zu 6. Die zum Vergleich eingesetzten Kontakte 7360, Paß 1577-1638 geben stark streuende Werte: Aktivität 26,4 - 27,0 NV, Spaltung 17-19 % - 100% bei 65 Gew.-% Aromaten.

Gemeinsam mit:

- Dr. Donath
- Hennemann
- Reits
- v. Pünser
- Fürst

ges. Rotter

Kontakt	Zusammensetzung	
<u>Einbau vom 12.9.42</u>		
7935/Paß 498-534	akt. Al ₂ O ₃ + 85 g MoO ₃ /Ltr.	Betriebsherstellung, mit
7935/ " 418-497	" + 55 g "	" "
7935/542	"	K 8500 v. 27.8.42 Vers. 647
7935/559	"	" v. 1.9.42 " 655
8882/344	"	Al ₂ (SO ₄) ₃ + Mg SO ₄ mit Na
8883/358	"	Al ₂ (SO ₄) ₃ + Mg SO ₄ kalt m
8884/359	"	Al ₂ (SO ₄) ₃ + Mg SO ₄ heiß
7360/Paß 1577-1638	"	Betriebsherstellung
<u>Einbau vom 19.9.42</u>		
7360/563	akt. Al ₂ O ₃ + 55 g MoO ₃ /Ltr.	akt. Tonerde 967/75-92 + 5
7360/564	"	" " " /118-126 +
7360/565	"	" " " /127-134 +
7935/561	"	K 8500 Vers. 640-650 +
7935/580	"	" " " 668-669 +
7360/Paß 1577-1638	"	Betriebsherstellung
7360/481	"	Tonerde Dr. Lange vom 15.8
7360/487	"	" " "
<u>Einbau vom 29.9.42</u>		
7360/482	akt. Al ₂ O ₃ + 55 g MoO ₃ /Ltr.	Tonerde Dr. Lange vom 15.8
7360/548	"	" " "
7360/588-589	"	akt. Tonerde: Paß 137-144 +
8895/613	" + 85 g MoO ₃ /Ltr.	7935: Paß 17-28 + Paß 110-
7360/Paß 1577-1638	" + 55 g "	Betriebsherstellung
7935/582+584	"	K 8500; Vers. 651-660 + 66
7935/ -	"	Kt 7935, Ausbau Kat 801, 0
8896/614	" + 85 g MoO ₃ /Ltr.	"
<u>Einbau vom 5.10.42</u>		
7360/ -	akt. Al ₂ O ₃ + 55 g MoO ₃ /Ltr.	Ausbau Pölitze vom 10.6.42,
7360/ -	"	"
7360/ -	"	"
7360/Paß 1577-1638	"	Betriebsherstellung
7935/586	"	K 8500, Vers. 671-680 + 55
8899/606	"	K 8500, " 671-680 +
8900/612	" + 80 g MoO ₃ /Ltr.	" " + 80
7935/Paß 135-177	" + 55 g "	Betriebsherstellung

H e r s t e l l u n g

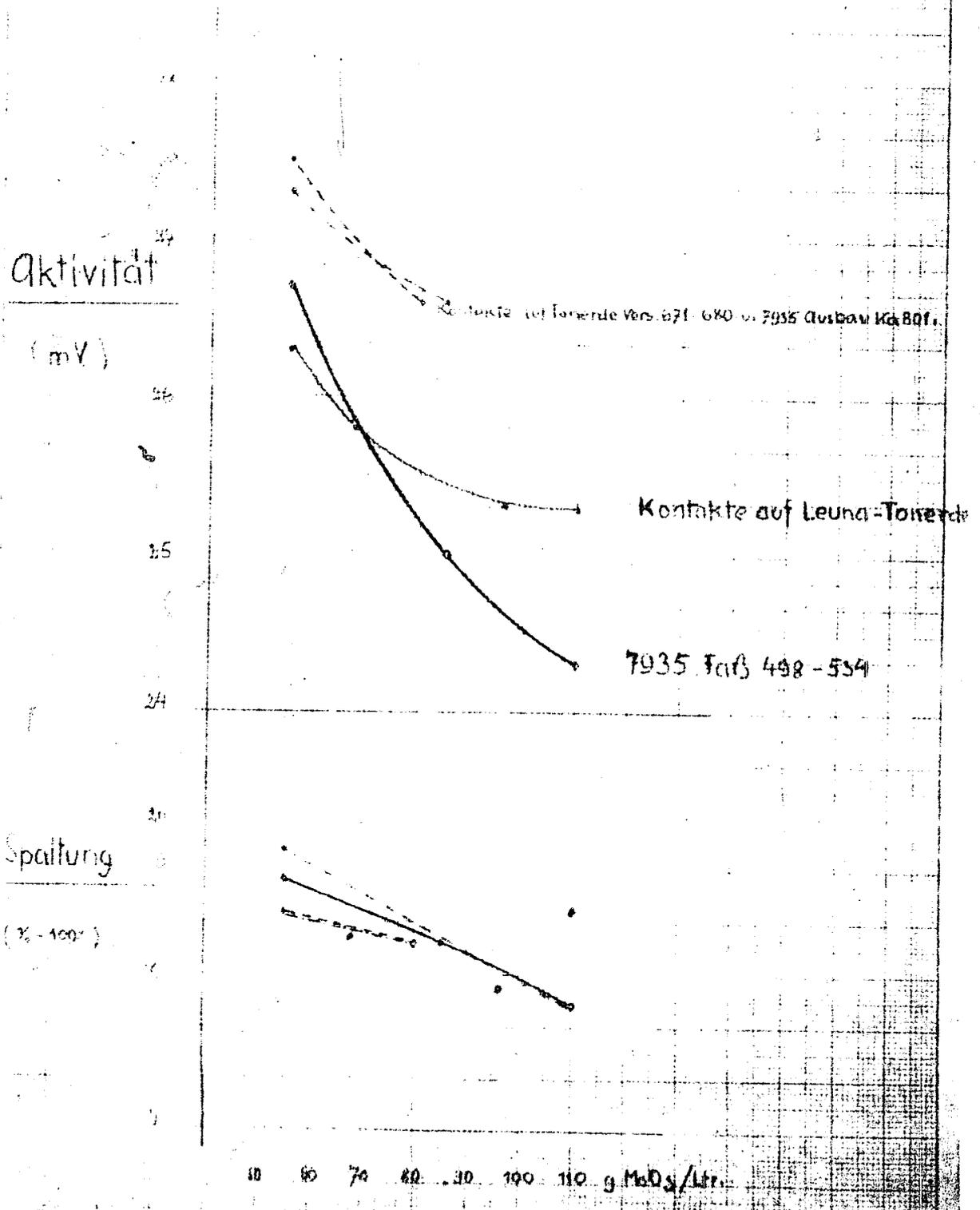
Schüttgewicht

Betriebsherstellung, mit 30 g MoO ₃ /Ltr. nachgetränkt	0,45
" "	0,49
K 8500 v. 27.8.42 Vers. 647-648 10 mm Pillen + 55 g MoO ₃ /Ltr, Schneckenofen PH 7,5	0,49
" v. 1.9.42 655-656 " " " PH 6,3	0,49
Al ₂ (SO ₄) ₃ + Mg SO ₄ mit Na OH + NH ₃ gefällt + 55 g " " "	0,56
Al ₂ (SO ₄) ₃ + Mg SO ₄ kalt mit Na OH gefällt + 55 g " " "	0,40
Al ₂ (SO ₄) ₃ + Mg SO ₄ heiß " " " " + 55 g " " "	0,40
Betriebsherstellung	0,62
Kt. Tonerde 967/75-92 + 55 g MoO ₃ /Ltr. (von Dr. Drexler)	0,74
" " " /118-126 + 55 g MoO ₃ /Ltr. " "	0,74
" " " /127-134 + 55 g " " "	0,74
" 8500 Vers. 640-650 + 55 g " in 10 mm Pillen getränkt	0,41
" " 668-669 + 55 g " in " " " " " PH : 7,5	0,47
Betriebsherstellung	0,62
" Tonerde Dr. Lange vom 15.8.42 Vers. XVII + 55 g MoO ₃ /Ltr.	0,86
" " " " XVIII +	0,84
" Lange vom 15.8.42 Vers. III + 55 g MoO ₃ /Ltr.	0,90
" " " Se B III + 55 g " "	0,96
" Tonerde: Paß 137-144 + 145-154 (1:1) + 55 g " (Dr. Drexler) 16.9.42)	0,58
7935: Paß 17-28 + Paß 110-121 (1:1) + 30 g MoO ₃ /Ltr. nachgetr., 10 mm Pillen (Einbau Ka 801)	0,59
Betriebsherstellung	0,62
K 8500: Vers. 651-660 + 661-670 (1:1) + 55 g MoO ₃ /Ltr., 10 mm Pillen	0,46
Kt 7935, Ausbau Kat 801, Of. 5 (Raff.) v. 22.9.42 (Kt 7935, Paß 122-134)	0,53
" + 30 g MoO ₃ /Ltr. nachgetr., 10 mm Pillen	0,55
Ausbau Pölitz vom 10.6.42, Ofen 1, Feld 4 (7360 : Paß 217-256)	0,56
" " " 2+3 " (7360 : " 57-216)	0,65
" " " 4 " (7360 : " ")	0,64
Betriebsherstellung	0,62
8500, Vers. 671-680 + 55 g MoO ₃ /Ltr.	0,43
8500, " 671-680 + (MoO ₃ in 2 Partien aufgetränkt)	0,45
" + 80 g MoO ₃ /Ltr.	0,44
Betriebsherstellung	0,53

Schüttgewicht	Abrieb (Rückst. auf Ø mm Sieb)	Temp. NV für 65 Gew.-% Aromaten	NV für 10 % Aromaten- zunahme	% - 100° bei 65% Aromaten	Ofen 408 Hr.
	91	25,0	2,2	12	1
0,49	98,2	26,9 (?)	2,4	19	2
0,49	-	27,6	1,9	16	3
0,49	-	ca. 28,8	2,2	17	4
0,56	-	ca. 28,5 +)	1,5	5	5
0,40	-	27,8	1,9	15	6
0,40	-	27,9	1,9	17	7
0,62	92	26,4	1,4	19	8
0,74	86,2	26,4	1,1	17	1
0,74	59,2	26,6	1,1	18	2
0,74	57,0	26,3	1,1	17	3
0,41	99	27,2	1,3	15	4
0,47	-	27,4	1,3	13	5
0,62	92	26,6	1,0	17	6
0,86	-	27,6	1,2	18	7
0,84	-	28,3	1,4	14	8
0,90	-	27,5	1,2	14	1
0,96	-	ca. 29,4	2,0	ca. 15	2
0,58	66,5/54,3	26,8	1,2	19	3
0,59	-	26,2	1,8	12	4
	92	27,0	1,3	17	5
	98/98,5	ca. 28,5	2,0	ca. 13	6
	95,3	27,3	1,5	14	7
	-	26,6	2,6	12	8
0,56	87,1	27,7	1,4	14	1
0,65	89(oz.2)77(oz.3)	28,1	1,5	17	2
0,64	88	27,0	1,3	17	3
0,62	92	26,8	1,3	18	4
0,43	-	27,5	1,3	14	5
0,45	-	27,5	1,4	14	6
0,44	-	26,6	1,3	12	7
0,53	98,1	27,2	1,2	15	8

+) nach mehreren
Regenerationen

Einfluß des Molybdängehaltes von ZHD-Kontakten
auf die Aktivität zur Aromatenbildung.



Ofen Nr. 1

Diagramm II

Ofen 408

- Erster Wert
- Wiedermessungswert mit reg. Kont.
- Weitere Werte

7935
Tsch 408-534 + 30g Mehl

7935
Tsch 408-407

7935
K 1500 / Ver. 1000 - 1000
P 18:75

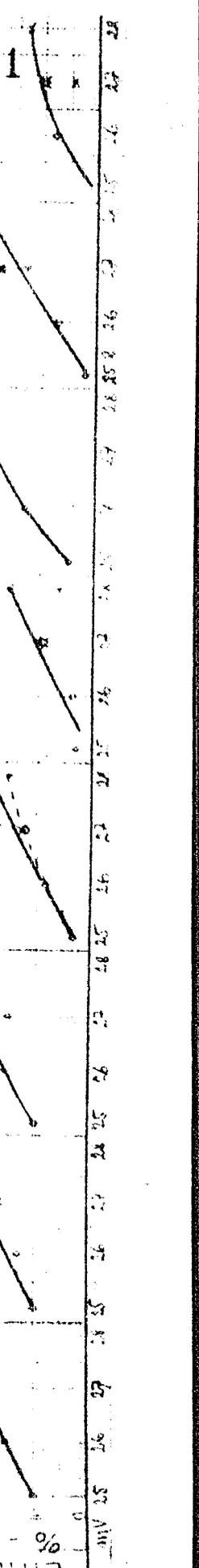
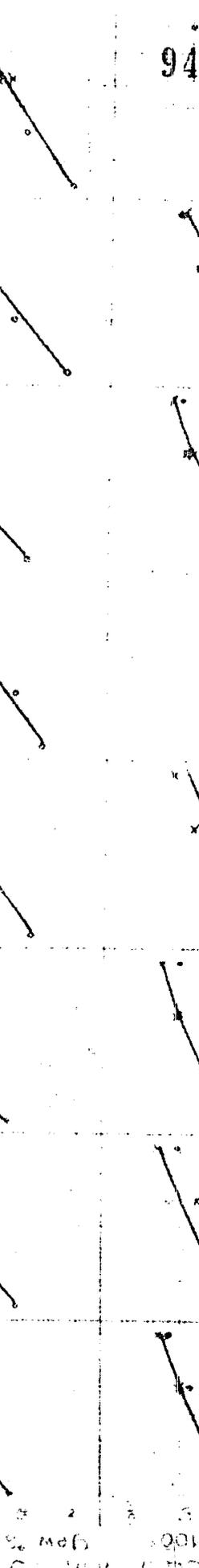
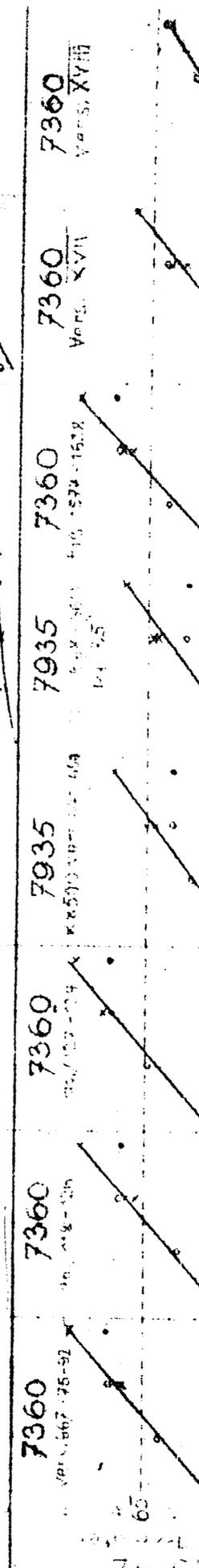
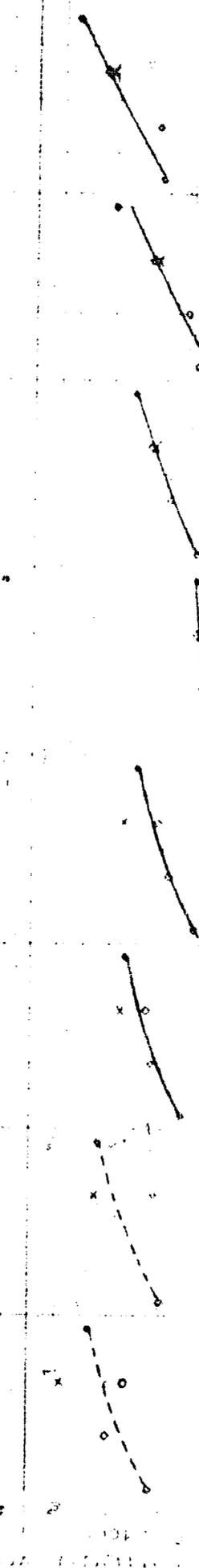
7935
K 1500 / Ver. 1550 - 1550
P 18:6,3

8882
K 1500 / Ver. 1500 - 1500
P 18:7,5

8883
K 1500 / Ver. 1500 - 1500
P 18:7,5

8884
K 1500 / Ver. 1500 - 1500
P 18:7,5

7360
K 1500 / Ver. 1500 - 1500
P 18:7,5



2

3

4

5

6

7

8

7360

7360

7360

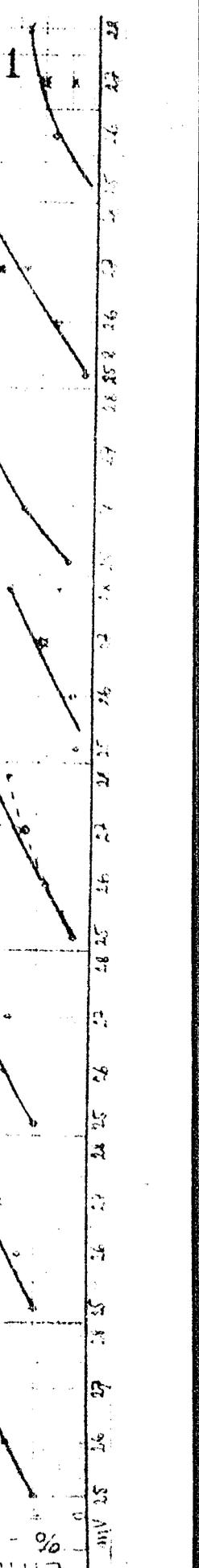
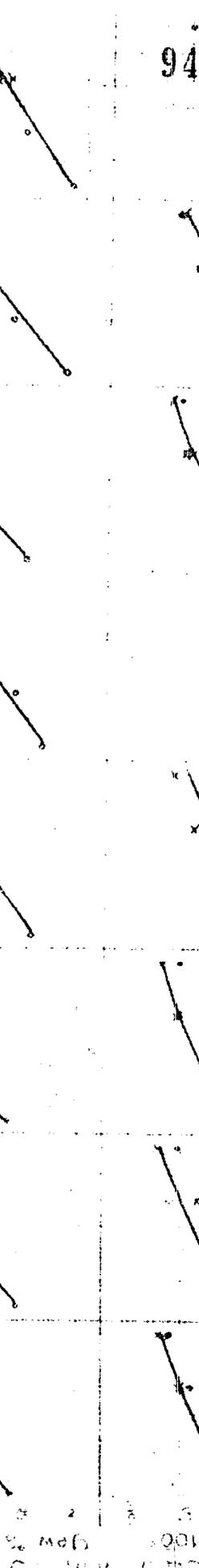
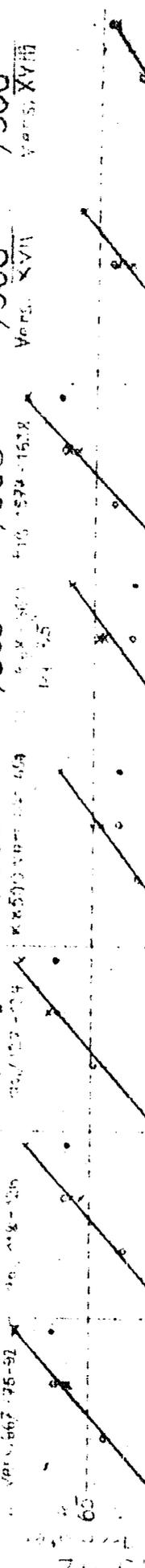
7935

7935

7360

7360

7360



941

18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35

Diagr I - Open 402

A. H. ...
 0 ...
 8

Open 1

7360
Vers. III

7360
Vers. So B. III

7360

8895

7360

7935

7935

8896



7360

7360

7360

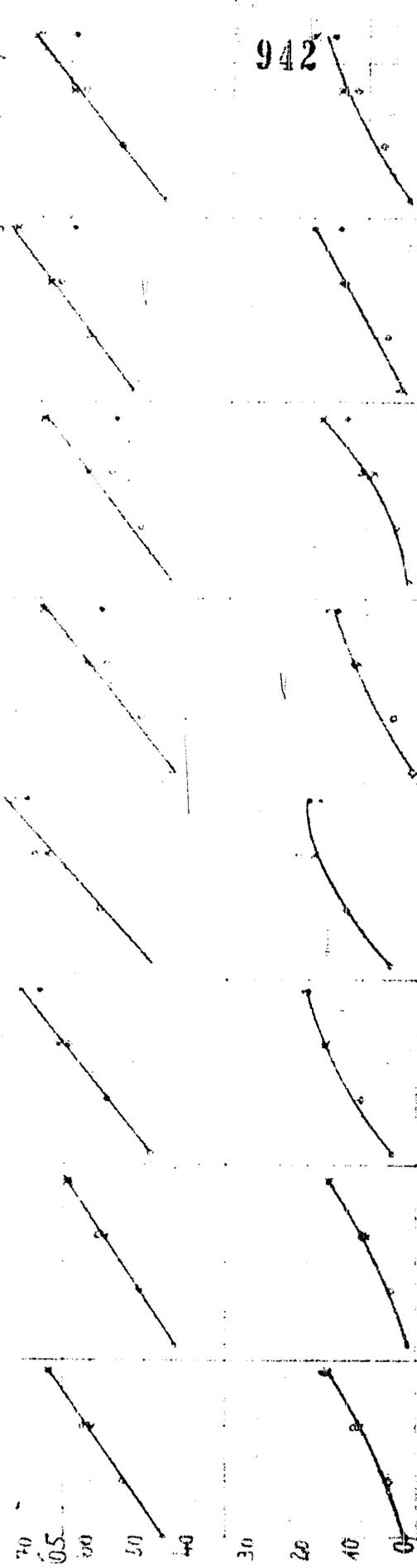
7300

7935

8899

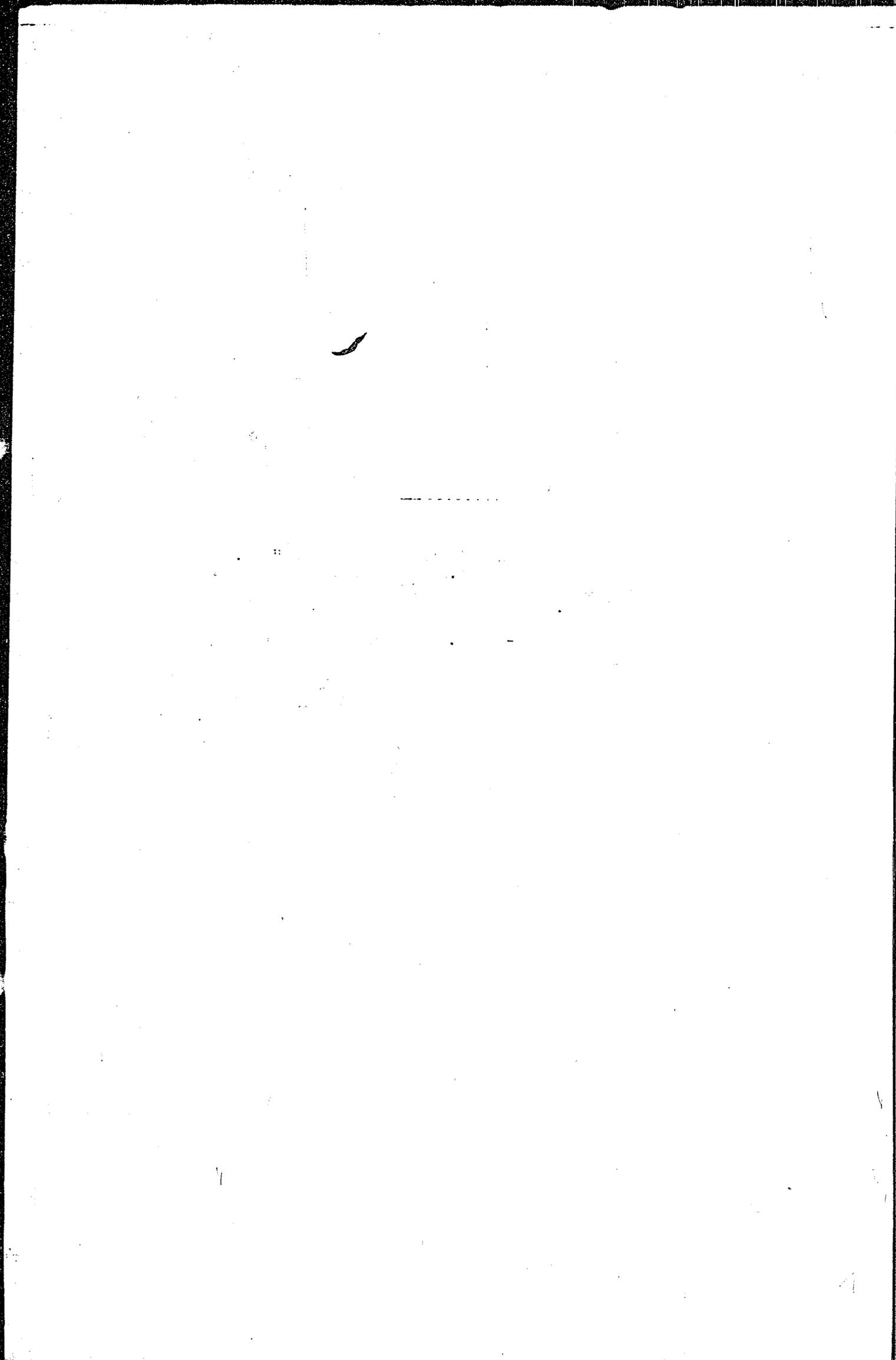
8900

7935



942

80
70
60
50
40
30
20
10
0



Über maximale Flüssiggasgewinnung aus Stabilisier-
abgasen.

1.) Aufgabenstellung.

Die Stabilisierabgase bestehen aus Butan (mit ca. 40 % Iso-
butan) (C_4), Propan (C_3), Athan (C_2), Methan und Inertgasen. Um
die maximale Menge Flüssiggas zu gewinnen, muß man bestrebt sein,
möglichst alles Butan und Propan ins Flüssiggas zu packen und vom
Athan soviel, daß der für die Abnahme vorgeschriebene Maximaldampf-
druck nicht überschritten wird.

Die derzeitig gelockerten Abnahmebedingungen bestehen darin,
daß das Flüssiggas bei $40^\circ C$ höchstens 17 at Druck haben darf. Es
erhebt sich also als 1. Frage, welche Kombinationen des Gehaltes
an C_4 , C_3 und C_2 dieser Forderung gerade noch genügen.

Die 2. Frage ist: Welches ist bei gegebener Gasanalyse der
Stabilisierabgase die maximale Menge Flüssiggas, die man pro cbm
Stabilisierabgas (s.B. in einer Lindeanlage) gewinnen kann und
wie ist die Zusammensetzung?

Die 3. Frage ist: Will man Flüssiggas nicht etwa in einer
Lindeanlage, sondern nur durch Kompression und Kühlung in einem
Kondensator gewinnen, welche Betriebsbedingungen muß man bei
gegebener Gasanalyse der Stabilisierabgase einhalten, um eine mög-
lichst günstige Flüssiggasausbeute pro cbm Stabilisierabgas zu
bekommen?

Die 4. und 5. Frage ist: Wie sind die Flüssiggasausbeuten,
wenn man die Kompression wegläßt, und a) im Sommer und b) im Winter
mit Kondensator Kühlung allein arbeitet?

Die Fragen 2 - 5 wurden für 4 Fälle durchgerechnet, nämlich
Fall Ia DHD-Benzin aus Rumänischem Erdöl Analyse vom Juli 1942.
Fall Ib " " " " " " " " Aug. 1942.
Fall II " " " Rheinischer Braunkohle.
Fall III " " " Steinkohle-Benzin 5058/6434; Scholven 300 at.

Die Resultate der 4 x 4 Kombinationen sind in der Tabelle 1
zusammengestellt und geben einen Überblick über die für die ver-
schiedenen Benzine zu erwartenden Verhältnisse im Betrieb und
die Unterlagen für die Kalkulation.

Der überdies wichtige Fall: DHD-Benzin aus Steinkohlebenzin
 $70^\circ C$ at, konnte noch nicht durchgerechnet werden, da noch kein Groß-
versuch mit Gasanalyse der Stabilisierabgase vorliegt.

2.) Zusammensetzung des den Abnahmevorschriften genügenden Flüssiggases.

Die Bedingung lautet: Das Flüssiggas soll bei 40°C einen maximalen Dampfdruck $p = 17$ at besitzen.

Die Mischung von C_2 , C_3 und C_4 kann praktisch als ideale Lösung aufgefaßt werden. Die Beziehung zwischen den molaren Anteilen von C_2 , C_3 und C_4 in der Mischungslösung: x_2 , x_3 , x_4 und deren Dampfdruck p wird dann durch folgende Gleichungen gegeben:

$$(1) \quad p = p_1 + p_2 + p_3 \quad (\text{Dalton-Gesetz}) = x_2 p_2 + x_3 p_3 + x_4 p_4 \quad (\text{Raoult'sches Gesetz})$$

p_2 , p_3 , p_4 stellen die Dampfdrucke von reinem C_2 , C_3 , C_4 bei der gegebenen Temperatur dar

p_1 , p_2 , p_3 stellen die Partialdrucke von C_2 , C_3 , C_4 bei der gegebenen Temperatur über der Mischung dar

p = Dampfdruck der Mischung.

$$(2) \quad x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

Die Kombination von (1) und (2) ist die Gleichung einer Geraden:

$$(3) \quad p - p_4 = x_2 (p_2 - p_4) + x_3 (p_3 - p_4)$$

Sie ist die Flüssigkeitsisotherme beim Druck p und stellt den geometrischen Ort aller Kombinationen x_2 , x_3 , x_4 dar, die bei einer gegebenen Temperatur den Dampfdruck p besitzen.

Für unseren Fall ist bei 40°C $p_2 = 58$ at, $p_3 = 15$ at

$p_4 = 4,86$ at (Mischdruck aus n-Butan (4,3 at)

mit 40 % iso-Butan (5,7 at))

$p = 17$ at.

Im Dreiecks-Diagramm Abt. 1 ist die Flüssigkeitsisotherme für 40°C, 17 at durch die aus-gezogene Gerade A dargestellt. Sie teilt das Dreiecksfeld in zwei Teile, der untere Teil umfaßt alle Kombinationen von C_2 , C_3 , C_4 , die einen kleineren Dampfdruck als 17 at besitzen, der oberhalb alle solche Kombinationen, die einen größeren Dampfdruck als 17 at besitzen, also den Vorschriften nicht genügen.

3.) Berechnung der günstigsten Zerlegung mit maximaler Flüssiggasausbeute.

(Lindeanlage)

Für die maximal pro cbm Stabilisierabgas zu gewinnende Flüssiggasmenge muss man alles Butan und alles Propan und noch soviel Athan ins Flüssiggas packen, das die Zusammensetzung (x_2^0, x_3^0, x_4^0) (Abb. 1) im Dreiecksdiagramm auf die Flüssigkeitsisotherme A zu liegen kommt.

In Abbildung 1 sind die sich aus den Gasanalysen ergebenden Zusammensetzungspunkte an Athan und Butan (x_2, x_3, x_4) für die 4 zu behandelnden Fälle als Ia, Ib, II, III eingetragen. Die Gasanalysen sind aus Tabelle 1, oberste Spalte zu ersehen. Die jeweiligen Wertetripel (x_2, x_3, x_4) in Tabelle 2 erhält man, indem man die Analysenwerte $0_2 + 0_3 + 0_4$ auf 1 umrechnet: vgl. rechn. Anhang Gleichung (t)

Tabelle 2.

	x_2	x_3	x_4	
Fall I a	0,224	0,404	0,372	} DHD aus kuman. Benzin
Fall I b	0,244	0,370	0,386	
Fall II	0,306	0,404	0,290	DHD aus Rhein-Braunkohle-Benzin
Fall III	0,037	0,487	0,476	DHD aus Steinkohlebenzin (300 wt)

Man sieht aus Abb. 1, daß im Fall III der Zusammensetzungspunkt unterhalb der Grenze A liegt, also nur in diesem Fall kann sämtliches Athan mit dem gesamten Butan und Propan ins Flüssiggas gepackt werden. Für alle anderen Fälle liegen die Punkte Ia, Ib, II über der Gerade A. Man kann also nur einen Teil des Athans mit aus dem Stabilisierabgas wegnehmen, um dampfdruckgerechtes Flüssiggas zu bekommen. Wenn man aus dem Gemisch (x_2, x_3, x_4) Athan wegnimmt, ohne gleichzeitig Propan und Butan wegzunehmen, bewegt man sich auf einer Linie im Dreiecksfeld der Abb. 1, die durch die obere Dreiecksspitze und durch den Punkt (x_2, x_3, x_4) geht. (In Abb. 1 eingezeichnet für Fall Ia.) Diese Linie schneidet die Grenzgerade A. Der Schnittpunkt (x_2^0, x_3^0, x_4^0) gibt die Zusammensetzung des Flüssiggases, das man aus dem Stabilisierabgas (x_2, x_3, x_4) mit der maximalen Athanmenge unter Verwendung des gesamten Propans und Butans erhält, z.B. im Fall Ia $x_2^0 = 0,144$; $x_3^0 = 0,446$; $x_4^0 = 0,410$. Das Verhältnis der Strecke b zu a + b in Abb. 1 gibt den Bruchteil eines cbm einer C_2, C_3, C_4 -Mischung, der maximal zu Flüssiggas kondensiert wird; z.B. im Fall Ia

$$= \frac{b}{a+b} = \frac{134,1 \text{ mm}}{148 \text{ mm}} = 0,906 = \dots = \frac{a}{a+b}$$
 ist der Teil eines cbm, der (als Athan) nicht kondensiert wird, z.B. im Fall Ia: $1 - \frac{a}{a+b} = \frac{13,9 \text{ mm}}{148 \text{ mm}} = 0,094$. Durch entsprechende Multiplikation mit den Molekulargewichten und Umrechnung unter Berücksichtigung des Methan- und Inertgasgehaltes der Stabilisierabgase

können hieraus 1. das Gewicht eines obm Stabilisierabgases
2. die Zerlegung von 1 obm Stabilisierabgas in Gramm Flüssig-
gas (mit Zusammensetzung in Gewichts-%) und in obm Kraftgas
(mit Zusammensetzung in Vol.-%) und die Gewichtsausbeute an
Flüssiggas aus dem Stabilisierabgas berechnet werden. Diese
Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 (im oberen Viertel) zusammen-
gestellt; vgl. auch rechnerischer Anhang.

Man sieht, daß für Fall II (Rhein-Braunkohle) in welchem der
Zusammensetzungspunkt (x_2, x_3, x_4) am weitesten außerhalb der
Grenzgeraden A liegt, die geringste maximale Gewichtsmenge und
Gewichtsausbeute an Flüssiggas, 83,8 %, zu erhalten ist, und
demnach die höchste Menge an Kraftgas nämlich 0,261 obm pro
1 obm Stabilisierabgas (vgl. auch rechnerischer Anhang).

Die in diesem Abschnitt besprochene ideale Zerlegung der
Stabilisierabgase und Abtrennung eines Flüssiggases, das alles
Butan und Propan und gerade soviel Äthan enthält, daß der maximal
erlaubte Dampfdruck für Flüssiggas eben erreicht wird, ist natür-
lich nur mit einer scharf fraktionierenden Linde-Anlage möglich.

4.) Berechnung von Ausbeuten und Betriebsbedingungen der Kondensation von Flüssiggas durch Kompression und Kühlung.

Man kann sich fragen, ob man anstelle von einer teuren
und komplizierten Lindeanlage durch Kompression und Kühlung
der Stabilisierabgase in einem Kondensator zu einer Flüssiggas-
ausbeute kommen kann, die dem unter Kapitel 3 berechneten
Maximalwert befriedigend nahe kommt und welches die günstigsten
Betriebsbedingungen hierfür sind.

In der DHD-Anlage Oppau kann man das ganze Jahr über eine
Kühlwasser-Temperatur (aus der Brunnenanlage) von 17°C einhal-
ten. Das Kühlwasser steht in praktisch unbegrenzter Menge zur
Verfügung.

Man muß sich nun zuerst fragen: Was für einen Dampfdruck
besitzen die durch die Grenzgerade A der Abb. 1 charakterisierten
Flüssiggaszusammensetzungen, die der Bedingung genügen, daß das
Flüssiggas bei 40°C 17 at Druck besitzt, bei 17°C ?

Der Druck errechnet sich nach Formel (1), wenn man für
 P_2, P_3, P_4 die Dampfdrucke von C_2, C_3, C_4 bei 17°C einsetzt,
sie sind

$$P_2 = 37 \text{ at} \quad P_3 = 8,5 \quad P_4 = 2,5 \text{ at (Mischdruck aus n-Butan} \\ (2,2 \text{ at) mit 40\% i-Butan (2,4 at).)$$

Für x_2, x_3, x_4 setzen wir z.B. die auf der Gerade A liegende Werte
 $x_2^0 = 0,144, x_3^0 = 0,446, x_4^0 = 0,410$ für die günstigste

Flüssiggaszusammensetzung im Fall Ia (vgl. Kapitel 3) ein.

Man erhält $p(17^\circ\text{C}) = 37 \times 0,144 \times 8,5 \times 0,446 + 2,5 \times 0,410 = 10,15 \text{ at}$. Zeichnet man nun die durch Gleichung (4) gegebene Flüssigkeitsisotherme die bei 17°C und $10,15 \text{ at}$ Druck durch den obigen Punkt x_2^0, x_3^0, x_4^0 geht, in Abbildung 2 ein, so erkennt man, daß sie praktisch mit der Grenzgerade A der Abb. 1 zusammenfällt, das heißt: Alle Flüssiggaszusammensetzungen, die auf der Gerade A liegen und der Bezeichnung genügen, ist das Flüssiggas bei 40°C 17 at Druck besitzt, haben bei 17°C einen Druck von $p = 10,15 \text{ at}$.

NB. Der tiefere Grund, warum die Geraden A und B in der ersten Näherung zusammenfallen, liegt darin, daß mit Änderung der Temperatur in erster Näherung die Verhältnisse $P_2 : P_3 : P_4$ der Dampfdrücke von reinen C_2, C_3, C_4 konstant bleiben. Hieraus folgt: Durch einfache Kondensation unter Druck erhält man aus einer beliebigen C_2, C_3, C_4 - Mischung (ohne Inertgase!) ein den Vorschriften gerade genügendes Flüssiggas mit maximalem Athengehalt, wenn man die Kondensation bei einer Kühlwassertemperatur von 17°C bei einem Druck von $p = 10,15 \text{ at}$ vornimmt. Die $10,15 \text{ at}$ stellen im Fall der Gegenwart von praktisch unlöslichen Inertgasen den Partialdruck von $C_2 + C_3 + C_4$ dar; vgl. am Schluß des Abschnittes.

Die nächste Frage geht nach der Art der Zerlegung und nach der Ausbeute unter den errechneten Bedingungen.

Zu diesem Zweck müssen wir die zur Flüssigkeitsisotherme B gehörende Dampfisotherme D in Abb. 2 einzeichnen, die die Zusammensetzung z_2, z_3, z_4 angibt, die mit jeder Flüssigkeitszusammensetzung (x_2, x_3, x_4) auf der Grenzgerade B im Gleichgewicht steht.

Für die Dampfisotherme gilt

$$(4) \quad p - P_4 = z_2 \frac{p}{P_2} (P_2 - P_4) + z_3 \frac{p}{P_3} (P_3 - P_4) \quad (\text{vgl. rechnerischen Anhang})$$

Sie ist bei der Temperatur 17°C und $p = 10,15 \text{ at}$ in Abb. 2 als D eingezeichnet. Die Zuordnung von Punkten der Flüssigkeitsisothermen zu der Dampfisotherme D geht nach der Beziehung

$$(5) \quad z_2 = \frac{x_2 P_2}{p} \quad z_3 = \frac{x_3 P_3}{p} \quad z_4 = \frac{x_4 P_4}{p} \quad (\text{vergl. rechn. Anhang})$$

Die Zuordnung ist durch Konjugationslinien zwischen der Geraden B und D in der Abb. 2 angezeigt.

Um zu erfahren, in welcher Weise ein Gemisch von C_2, C_3, C_4 von bekannter Zusammensetzung x_2, x_3, x_4 z.B. $x_2 = 0,224, x_3 = 0,404, x_4 = 0,372$ im Fall Ia bei 17°C und $10,15 \text{ at}$ zerlegt wird, zeichnet man diejenige Konjugationslinie in Abbildung 2 ein, die durch den Punkt x_2, x_3, x_4 geht (in Abb. 2 für den Fall Ia mit K bezeichnet). Der Schnittpunkt z_2, z_3, z_4 mit der Gerade B (im Fall Ia $x_2 = 0,149, z_3 = 0,418, z_4 = 0,433$) gibt die Zusammensetzung des Flüssiggases (in Molanteilen), der

Schnittpunkt (s_2, s_3, s_4) mit der Geraden D die Zusammensetzung des Restdampfes (im Fall Ia): $s_2 = 0,543, s_3 = 0,350, s_4 = 0,107$. Das Verhältnis $\lambda = \frac{b}{a+b}$ (Abb. 2) gibt den molaren Anteil des kondensierten Flüssiggases im Fall Ib: $\frac{b}{a+b} = \frac{59,5 \text{ mm}}{73 \text{ mm}} = 0,815 = \lambda$, das Verhältnis $\frac{a}{a+b}$ in Abb. 2 gibt den molaren Anteil des Restdampfes (im Fall Ia) $\frac{a}{a+b} = \frac{13,5 \text{ mm}}{73 \text{ mm}} = 0,185 = 1 - \lambda$.

Zuletzt muß man die Frage stellen, wie die Aussagen durch die Gegenwart von Inertgasen (Methan (C_1), Stickstoff und Wasserstoff usw.) modifiziert werden. Da diese in den Stabilisierabgasen nur in geringer Menge vorhanden sind und allesamt einen viel höheren Dampfdruck (bzw. hohen extrapolierten Dampfdruck über der kritischen Temperatur) als C_2, C_3, C_4 besitzen, so kann man ihren Gehalt in Flüssiggas praktisch vernachlässigen (< 1 pro mille) und so rechnen, als ob diese Inertgase sich nicht im Flüssiggas lösen, sondern völlig im Restdampf anreichern.

Hunmehr lassen sich unter Berücksichtigung der Gasanalyse des Stabilisierabgases sämtliche Daten im zweiten Viertel der Tabelle 1 berechnen, nämlich die Menge Flüssiggas in Gramm pro obm Stabilisierabgas, seine Zusammensetzung in Gewichts-%, die Gewichtsausbeute an Flüssiggas in Prozent (bezogen auf das Gewicht eines obm Stabilisierabgases); die Gewichtsausbeute dividiert durch die maximale Gewichtsausbeute bei der Lindezerlegung (1. Viertel der Tabelle 1) gibt den Bruchteil der Maximalausbeute und ist ein Maß für die Beurteilung, inwieweit diese vorteilhafteste Möglichkeit der Gewinnung von Flüssiggas durch Kompression und Kondensation der maximalen Zerlegung in einer Lindeanlage nahekommt (vgl. rechnerischen Anhang).

Schließlich läßt sich noch das pro obm Stabilisierabgas bei der Kondensation übriggebliebene Volumen Restgas (in obm) angeben, das als Kraftgas bezeichnet wurde, und dessen Zusammensetzung (in Vol.%) (vgl. rechnerischen Anhang).

Zum Schluß müssen wir noch auf Grund der Gasanalyse aus dem für die C_2, C_3, C_4 - Mischung berechneten Dampfdruck (Partialdampfdruck $C_2 + C_3 + C_4$) von 10,15 at bei 170 den Gesamtdruck P bei 1700 bei Gegenwart der Inertgase berechnen. Er hängt im wesentlichen von der Menge des Restgases und von dem Anteil an Inertgas im Stabilisierabgas ab (vgl. rechn. Anhang).

Es ergibt sich

im Fall Ia	P = 13,6 at
" " Ib	P = 13,4 at
" " II	P = 12,2 at.

Für den Fall III, bei dem ja der Zusammensetzungspunkt (X_2, X_3, X_4) (vgl. Abb. 1) unter die Grenzgerade A fällt, wurde die Berechnung aller Daten für Tabelle 1 (2. Viertel) so durchgeführt, daß ein Gesamtdruck P = 13,5 at (Mittel von Ia und Ib) resultiert. Das ist der Fall, wenn man für den Partialdruck des Flüssiggases im Fall III: $p(C_2 + C_3 + C_4) = 6,6$ at wählt.

Während also im Fall Ia, Ib und II der Dampfdruck des gewonnenen Flüssiggases genau der Toleranzgrenze entspricht, ist im Fall III der Dampfdruck wesentlich kleiner (nur ca. 65 % der Toleranzgrenze).

Was die Genauigkeit der Rechnung und der in Tabelle 1 enthaltenen Daten anbelangt, so hängen die Schwankungen und Unsicherheiten im wesentlichen von der Genauigkeit und den Schwankungen der Gasanalyse der Stabilisierabgase ab. Es wurde daher der Einheitlichkeit halber durch die ganze Tabelle 1 ohne Rücksicht auf die wirklich vorhandene Fehlerschwankung die Rechnung auf ca. 1 Promille genau durchgeführt.

Zur Beurteilung der Schwankungen und Unsicherheiten dient dagegen der Vergleich der Fälle Ia und Ib, die die Behandlung des selben Produktes in derselben Apparatur in 2 aufeinanderfolgenden Monaten darstellt.

5.) Folgerungen für die Betriebsbedingungen aus der Berechnung.

Aus dem Abschnitt 4 geht hervor, daß man als vorteilhafteste Bedingung für den Betrieb bei der dauernd einhaltbaren Betriebskühlwassertemperatur von 17°C bei der behandelten Variation in der Zusammensetzung der Stabilisierabgase eine Kompression auf 12 - 14 at im Mittel 13,5 at und nachfolgende Abkühlung im Kondensator vorsieht. Auf diese Weise ist nach der Lindezerlegung die größtmögliche Flüssiggasmenge pro cbm Stabilisierabgas aus den Stabilisierabgasen zu erhalten.

Da die DHD-Destillationsanlage bei einem Betriebsdruck von 7 at gefahren wird, bedeutet dies, daß eine Kompression der Stabilisierabgase von 7 at auf 13,5 at vorgenommen werden muß; dies kann in einer Kompressionsstufe bewerkstelligt werden. Die Stabilisierabgase kommen mit einer Temperatur von 20 - 30°C aus der Stabilisieranlage heraus, ein Kompressor 2:1 bewirkt eine Temperaturerhöhung auf 80° - 90°C; im nachgeschalteten Kondensator muß auf 17°C heruntergekühlt werden.

Man sieht aus Tabelle 1 durch Vergleich des ersten und zweiten Viertels, daß die Verwendung einer einfachen Kompressor-Kondensator-Vorrichtung gegenüber der Linde-Anlage bei Einhaltung der vorteilhaftesten Betriebsbedingungen keine große Einbuße an der Flüssiggasausbeute mit sich bringt.

Für Fall Ia und Ib erhält man 88,5 % der Maximalausbeute der Lindeanlage, für Fall II 74,2 % und für Fall III 99 %.

Schwankungen in der Gasszusammensetzung der Stabilisierabgase verändern den vorteilhaftesten Betriebsdruck P zwischen 12 und 14 at (vgl. oben). Dieser ist laufend ohne weiteres durch die Art der Einspannung der Restgase (Kraftgas) zu regulieren und, so, daß für Fall I und II der Dampfdruck des abfließenden Flüssiggases p = 10,15 at registriert wird. Einer Erhöhung des Flüssiggasdruckes wird durch eine entsprechende Erniedrigung des Betriebsdruckes begegnet.

Es ist durchaus möglich, einen Kompressor ohne Änderung der Flüssiggasausbeute dadurch zu umgehen, daß man die ganze Stabilisierkolonne nicht bei 7 at, sondern unter entsprechender Erhöhung der Temperatur bei 11,5 at betreibt und dann die Stabilisierabgase im Kondensator auf 17°C kühlt. Abgesehen davon, daß man energiemäßig nichts spart, ist der Nachteil hier, daß man nicht die oben erwähnte einfache Reguliermöglichkeit des Betriebsdruckes entsprechend den Schwankungen der Gaszusammensetzung (und den Temperaturschwankungen) besitzt. Jede Änderung des Druckes würde eine Störung der Stabilisierung in der Kolonne bedeuten.

6. Auswertung weiterer Vereinfachungen: Kondensator ohne Kompression; Kondensation im Kondensator der Stabilisierkolonne.

Man kann sich fragen, welche Flüssiggasausbeute man erhält, wenn man auf eine Kompression der Stabilisierabgase verzichtet und einfach die bei 28°C und 7 at Druck aus der Stabilisierkolonne entströmenden Stabilisierabgase in einem Kondensator bei 17°C kondensiert; im Winter könnte man gegebenenfalls mit Rheinwasser bis 5°C abkühlen.

Diese beide Möglichkeiten (17°C und 5°C bei 7 at) wurden für die 4 Fälle in der gleichen Weise, wie in Abschnitt 4 ausgeführt, durchgerechnet und in den beiden unteren Viertel der Tabelle 1 zusammengestellt.

Man sieht, daß für Fall Ia und Ib nur 44-45 % der Maximalausbeute der Lindeanlage oder nur 41 Gewichts-% des Stabilisierabgases bei 17°C Kondensationstemperatur als Flüssiggas gewonnen werden kann. Im Fall II sind es sogar nur noch 16 Gewichtsprozent der Stabilisierabgase. Für den Fall III bedeutet diese ungünstige Bedingung natürlich keine große Einbuße, da man noch obigen eine große Druckreserve hat. Für 5°C Kondensationstemperatur liegen die Verhältnisse natürlich günstiger.

Die Zusammenstellung der Tabelle 1 zeigt insbesondere deutlich 1. die Bedeutung eines Kompressors, 2. die Abhängigkeit der Flüssiggasausbeute vom Gehalt an leichten Anteilen in den Stabilisierabgasen, 3. den außerordentlich empfindlichen Abfall der Flüssiggasausbeute, wenn man nicht unter den vorteilhaftesten Bedingungen mit Kompressor arbeitet, insbesondere in solchen Fällen (Fall II), wo in den Stabilisierabgasen ein mäßiges Ansteigen der leichteren Anteile stattfindet.

Schließlich sei noch kurz die Möglichkeit gestreift, daß man unmittelbar im Kondensator (Dephlegmator) der Stabilisierkolonne einen Teil des Rückflusses als Flüssiggas abzweigt.

Diesem Vorschlag ist dringend zu widersprechen, denn man muß die Kondensation statt wie jetzt bei 28° bei 17° betreiben; das bedeutet eine erhebliche Verminderung der Trennwirkung der Kolonne. Diese Minderung könnte man kompensieren durch Steigerung des Rückflusses auf das Doppelte. Eine solche Steigerung der dauernd im Kreislauf zirkulierenden Stoffmenge bedeutet, abgesehen von der erheblichen Vermehrung des Energieverbrauches, eine unzulässige Erhöhung der Dampfgeschwindigkeit in der Kolonne, was praktisch die Parallelaufstellung einer zweiten Kolonne bedeutet. Man gewinnt also nichts.

Überdies muß man bei einer d-^r-artigen Schaltung bei der Verarbeitung ausländischer Öle das Flüssiggas mitverzollen. Bei der anderen Schaltung ist dies nicht nötig, da man Kompressor und Kondensator innerhalb der Zollgrenze aufbaut.

7. Rechnerischer Anhang.

Die Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen der flüssigen Phase und der Dampfphase einer idealen ternären Lösung sind durch das Dalton'sche und das Raoult'sche Gesetz bestimmt.

Es gilt für die Partialdruck der Lösungskomponente und

$$(a) \quad p_2 = x_2 P_2; \quad p_3 = x_3 P_3; \quad p_4 = x_4 P_4 \quad (\text{Raoult'sches Gesetz})$$

und für die Partialdrucke einer idealen Gasmischung

$$(b) \quad p_2 = s_2 (p_4 + p_2 + p_3) = s_2 p; \quad p_3 = s_3 (p_4 + p_2 + p_3) = s_3 p; \\ p_4 = s_4 (p_4 + p_2 + p_3) = s_4 p \quad (\text{Dalton Gesetz}).$$

Hierzu kommen die Definitions-Beziehungen

$$(c) \quad x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

$$(d) \quad s_2 + s_3 + s_4 = 1$$

$$(e) \quad \text{und } p_2 + p_3 + p_4 = p$$

Hierin bedeutet

P_2, P_3, P_4 Dampfdruck von einem C_2, C_3, C_4 bei bestimmter Temperatur

p_2, p_3, p_4 Partialdrucke von C_2, C_3, C_4

x_2, x_3, x_4 Molarer Anteil von C_2, C_3, C_4 in Lösung

s_2, s_3, s_4 Molarer Anteil von C_2, C_3, C_4 im Dampf

p Dampfdruck der Lösung von C_2, C_3, C_4 ineinander.

Aus (a) und (e) folgt

$$(f) \quad p = x_2 P_2 + x_3 P_3 + x_4 P_4 ; \text{ stellt man hierzu}$$

$$(c) \quad 1 = x_2 + x_3 + x_4 ,$$

so hat man bei konstanter Temperatur und konstantem Druck p die Gleichungen von 2 Ebenen. Diese schneiden sich in einer Geraden, der Flüssigkeitsisothermen.

$$(g) \quad p - P_4 = x_2 (P_2 - P_4) + x_3 (P_3 - P_4) \text{ Flüssigkeitsisotherme.}$$

$$x_2 = \frac{p - P_4 - x_3 (P_3 - P_4)}{P_2 - P_4}$$

Aus (a) und (b) folgt (h) $s_2 = \frac{x_2 P_2}{p}$, $x_3 = \frac{x_3 P_3}{p}$, $s_4 = \frac{x_4 P_4}{p}$;

aus (c) und (h) folgt (i) $\frac{1}{p} = \frac{s_2}{P_2} + \frac{s_3}{P_3} + \frac{s_4}{P_4}$; stellt man

hierzu

$$(d) \quad 1 = s_2 + s_3 + s_4$$

so hat man bei konstanter Temperatur und Druck die Gleichungen von 2 Ebenen. Diese schneiden sich in einer Geraden, der Dampfisothermen

$$(k) \quad p - P_4 = s_2 \frac{p}{P_2} \cdot (P_2 - P_4) + s_3 \frac{p}{P_3} (P_3 - P_4) \text{ Dampfisotherme}$$

(N.B.) Dies folgt auch durch Einsatz von (h) in (g).

Jeder Punkt der Flüssigkeitsisothermen ist durch (h) einem Punkt der Dampfisothermen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck zugeordnet.

Die Schnittpunkte der Flüssigkeitsisothermen mit den Dreiecksseiten der Dreieckskoordinaten sind

$$(l) \quad \begin{matrix} x_2 \\ (x_4=0) \end{matrix} = \frac{p - P_3}{P_2 - P_3} ; \quad \begin{matrix} x_2 \\ (x_3=0) \end{matrix} = \frac{p - P_4}{P_2 - P_4} ; \quad \begin{matrix} x_3 \\ (x_2=0) \end{matrix} = \frac{p - P_4}{P_3 - P_4}$$

Sowohl die Art und Menge der Zerlegung kann man, wie im Text gezeigt wurde, graphisch bestimmen. Die rechnerische Bestimmung geht in folgender Weise:

Wird ein Mol eines Dreiergemisches von der Zusammensetzung (x_2, x_3, x_4) zerlegt in ein Kondensat von der Zusammensetzung (x_2, x_3, x_4) und Restdampf von der Zusammensetzung (s_2, s_3, s_4) , so ist der molare Anteil des Kondensates und der molare Anteil des Restdampfes $1 -$ durch folgende Beziehung bestimmt:

$$(m) \quad \lambda = \frac{s_2 - I_2}{s_2 - x_2} = \frac{s_3 - I_3}{s_3 - x_3} = \frac{s_4 - I_4}{s_4 - I_4} = \frac{b}{a+b} \quad (\text{Hebelgesetz})$$

wobei a die Entfernung des Punktes $(I_2 I_3 I_4)$ vom Punkte $(x_2 x_3 x_4)$
 b " " " " " " $(I_2 I_3 I_4)$ " " $(s_2 s_3 s_4)$
 a + b " " " " " " $(s_2 s_3 s_4)$ " " $(x_2 x_3 x_4)$

im Koordinaten-Dreieck darstellt. Die drei Punkte $(x_2 x_3 x_4)$ $(I_2 I_3 I_4)$ $(s_2 s_3 s_4)$ liegen auf einer Geraden.

Die günstigste Zerlegung (Lindeanlage) ist gegeben, wenn in der Dampfphase nur allein reines Aethan vorhanden ist ($s_2 = 1$, $s_3 = s_4 = 0$) und x^0_2, x^0_3, x^0_4 ein/auf der Flüssigkeitsisothermen ist. Er liegt nach obigen auf der Geraden, die durch die Dreiecks-spitze $s_2 = 1$ und durch den Punkt $(I_2 I_3 I_4)$ geht. Man hat demnach nach (m) für die günstigste Zerlegung

$$(n) \quad \lambda = \frac{I_3}{x^0_3} = \frac{I_4}{x^0_4} = \frac{1 - I_2}{1 - x^0_2} \quad \text{und daraus (mit c)}$$

$$(o) \quad \frac{x^0_3}{x^0_4} = \frac{I_3}{I_4} ; \frac{1 - x^0_2}{x^0_3} = \frac{1 - I_2}{I_3} = \frac{I_3 + I_4}{I_3}$$

Aus (o) und (g) erhält man für (x^0_3, x^0_4, x^0_2)

$$x^0_3 = \frac{(P_2 - p) I_3}{I_3 (P_2 - P_3) + I_4 (P_2 - P_4)} ; x^0_2 = \frac{p (I_3 + I_4) - P_3 I_3 - P_4 I_4}{I_3 (P_2 - P_3) + I_4 (P_3 - P_4)}$$

$$(p) \quad x^0_4 = \frac{(P_2 - p) I_4}{I_3 (P_2 - P_3) + I_4 (P_3 - P_4)}$$

Allgemein ist die Frage nach der Art und Menge der Zerlegung eines bekannten Gemisches (I_2, I_3, I_4) , bei gegebener Temperatur und Druck, in Flüssigkeit und Dampf, also die Bestimmung von $(x_2 x_3 x_4), (s_2 s_3 s_4), \lambda$ und $1 - \lambda$ durch folgendes Verfahren zu beantworten:

Man hat unter diesen Umständen die Kombination von Gleichung (g) und der zwei ersten Gleichungen (h) und schließlich die Bedingung, daß die drei Punkte $(x_2 x_3 x_4)$ $(I_2 I_3 I_4)$ $(s_2 s_3 s_4)$ auf einer Geraden liegen. Diese Bedingung läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$(q) \quad \begin{vmatrix} x_2 & x_3 & 1 \\ I_2 & I_3 & 1 \\ s_2 & s_3 & 1 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{oder entwickelt:} \quad \frac{x_3 - I_3}{I_2 - I_2} = \frac{s_3 - I_3}{s_2 - I_2}$$

Man hat also ein System von 4 Gleichungen mit den 4 Unbekannten x_2, x_3, s_2, s_3 , kann also daraus diese 4 Unbekannten bestimmen, und mit (c), (d) und (m) noch x_4, s_4, \sim und $1 - \sim$.

Man findet x_3 als Lösung der quadratischen Gleichung

$$A x_3^2 - B x_3 + C = 0 \quad x_3 = \frac{+ B \pm \sqrt{B^2 - 4 A C}}{2 A}$$

(r) wobei $A = (P_2 - P_3) (P_3 - P_4)$

$$B = (P_2 - P_3) (p - P_4) + (P_3 - P_4) (P_2 - p) x_3 - (P_2 - P_4) (p - P_3) x_2$$

$$C = x_3 (p - P_4) (P_2 - p)$$

x_2 wird ferner mit Hilfe von (g), x_4 mit (c), s_2, s_3, s_4 mit (h) und \sim und $1 - \sim$ mit (m) bestimmt.

Ist R der Anteil von $C_1 +$ Inertgas in der Gasanalyse der Stabilisierabgase in Vol.%, also $100 - R$ der Anteil von $C_2 + C_3 + C_4$ in der Gasanalyse (Vol.%), so wird für den Gesamtdruck P des ternären Systems (nebst C_1 und Inertgas)

$$(s) \quad P = \frac{(1 - \sim) (100 - R) + R}{(1 - \sim) (100 - R)} \cdot p$$

Der Vollständigkeit halber seien auch noch die Umrechnungsformeln angeführt, die zu den Werten der Tabelle 1 führen:

$$(t) \quad x_2 = \frac{C_2}{(100 - R)}; \quad x_3 = \frac{C_3}{100 - R}; \quad x_4 = \frac{C_4}{100 - R} \quad \begin{array}{l} C_2, C_3, C_4 = \text{Vol.}\% \text{ \textit{Äthan} \\ \text{Propan, Butan im Stabilisier-} \\ \text{abgas} \end{array}$$

$$(u) \quad \text{Gewicht eines obm (I.G.) Stabilisierabgas } G = (C_4 M_4 + C_3 M_3 + C_2 M_2 + C_1 M_1 + \text{usw.}) \frac{1}{2,44} \text{ Gramm}$$

M_4, M_3, \dots Molekulargewichte

(v) Zusammensetzung des Flüssiggases in Gewichts-%

$$(G_2) = \frac{100 x_2 M_2}{x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_4 M_4}; \quad (G_3) = \frac{100 x_3 M_3}{x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_4 M_4}; \quad (G_4) = \frac{100 x_4 M_4}{x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_4 M_4}$$

$$(w) \quad \text{Die aus 1 obm (I.G.) Stabilisierabgas gewonnene Menge Flüssiggas ist } G_f = \frac{(x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_4 M_4) (100 - R)}{100} \cdot \sim \cdot \frac{1000}{24,4} \text{ Gramm}$$

(x) Das aus 1 obm (I.G.) Stabilisierabgas übrigbleibende Volum Restgas (Kraftgas) in obm

$$V_R = \frac{(1 - \alpha)(100-R) + R}{100} \text{ obm}$$

(y) Zusammensetzung des Restgases (Kraftgases) in Volum-%

$$(C_4) \frac{100 (1 - \alpha) (100-R)}{(1 - \alpha) (100-R) + R} \cdot s_4; (C_3) \frac{100 (1 - \alpha) (100-R)}{(1 - \alpha) (100-R) + R} \cdot s_3 ;$$

$$(C_2) \frac{100 (1 - \alpha) (100-R)}{1 - \alpha) (100-R + R} \cdot s_2$$

$$(C_1) \frac{100 \times C_1}{(1 - \alpha) (100-R) + R} \text{ usw. } C_1 = \text{Vol.}\% (C_1) \text{ im Stabilisierabgas}$$

$$(z) \text{ Gewichtsausbeute an Flüssiggas in } \% = \frac{G_P \cdot 100}{G}$$

B. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren abgeleitet, um die Menge und Zusammensetzung von Flüssiggas bei seiner Gewinnung aus Stabilisierabgasen und die Betriebsbedingungen für Maximalausbeuten zu bestimmen.

2. ^{wurde} Dieses Verfahren/angewandt auf die Gewinnung von Flüssiggas aus den Stabilisierabgasen in der Destillationsanlage Oppau 805 für folgende Qualität:

Ia DHD-Benzin aus Rumänischem Benzin, Analyse für Juli 1942

Iib " " " " " " " " August 1942

II DHD-Benzin aus Rheinischer Braunkohle

III DHD-Benzin aus Steinkohle 5058/6434; Scholven 300 at.

3. Es wurde durchgerechnet für diese 4 Fälle

- a) die ~~theoretisch~~ maximale Flüssiggasgewinnung (in einer Lindeanlage)
- b) die vorteilhafteste Flüssiggasgewinnung und deren Betriebsbedingungen bei Verwendung von Kompressor und Kondensator.

Es ergab sich, daß man unter den Oppauer Bedingungen (17°C Kühlwassertemperatur) vorteilhafterweise bei einem Kompressionsdruck von 13,5 at, also mit einer Kompressionsstufe (von 7 auf 13,8 at) arbeitet.

- c) Die verminderte Flüssiggasgewinnung, wenn man ohne Kompressor bei 7 at ein Kondensator verwendet bei 17°C Kühlwassertemperatur (Sommer)
- d) wie c, gegebenenfalls bei 5°C Kühlwassertemperatur (Winter).

Die sämtlichen Ergebnisse sind in Tabell 1 zusammengestellt. Sie zeigt, daß der Betrieb nach 3 b nur eine/ verhältnismäßig geringe Minderung der Flüssiggasausbeute gegenüber der Maximalausbeute mit Lindeanlage nach 3a bewirkt.

Sie veranschaulicht weiter den starken Abfall der Flüssiggasausbeute, wenn man sich nicht an die Betriebsbedingungen 3b hält, vielmehr 3d oder 3c wählt. Dieser Abfall wird besonders empfindlich bei ~~stärksten~~ nur mäßigem Anwachsen der leichteren Anteile im Stabilisierabgas

gez. Fromherz

DHD-Benzin aus Steinkohlenschn 5058/6434; Bohlen 300 st; Fall III

100	0,044	12,8	42,5	12,6	2,3	2,3	18,3	9,2
1975	100	56,3	41,9	1,8	--	--	--	--
1855	100	57,9	40,7	1,4	--	--	--	--
2008	100	55,5	42,5	2,0	--	--	--	--
2026	100	55,1	42,7	2,2	--	--	--	--
2043	100	47,0	48,0	3,6	0,1	0,1	0,8	0,4
gesamt	100	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
100	0,014	--	--	--	7	7	57	29
100	99,2	55,1	42,7	2,2	--	--	--	--
100	98,1	55,5	42,5	2,0	--	--	--	--
100	90,7	57,9	40,7	1,4	--	--	--	--
100	90,15	57,7	57,0	1,4	0,9	0,9	7,4	3,7
100	97,5	56,3	41,9	1,8	2,3	2,3	18,3	9,2
100	0,044	12,8	42,5	12,6	2,3	2,3	18,3	9,2

Tabella 1.

DHD - Benzol aus Ruhrn. Benzol. Teil Ia: Analyse von
 BHD-Benzol aus Ruhrn. Be

Gesamt	C ⁴	C ³	C ²	C ¹	B ²	B ²	B ²	Gesamt	C ⁴	C ³
100	35,0	38,0	21,0	2,4	0,8	0,8	100	36,1	34,6	
100	49,6	41,1	9,1	—	—	—	1638	52,5	38,1	
1702	100	93,5	—	—	—	—	100	100	90,2	
0,148	—	—	—	—	—	—	0,168	—	—	
100	52,3	38,4	9,3	—	—	—	1450	55,4	35,0	
1508	100	82,6	—	—	—	—	100	80,0	—	
0,885	—	—	—	—	—	—	0,885	—	—	
0,234	—	—	—	—	—	—	0,267	—	—	
100	67,8	28,9	3,3	—	—	—	739	70,1	26,4	
745	100	40,9	—	—	—	—	100	40,7	—	
0,438	—	—	—	—	—	—	0,451	—	—	
0,648	—	—	—	—	—	—	0,652	—	—	
100	21,2	40,2	29,4	3,7	1,2	4,3	100	21,9	36,6	
1245	100	58,2	—	—	—	—	1210	61,0	32,8	
1245	100	68,3	—	—	—	—	100	66,6	—	
0,730	—	—	—	—	—	—	0,739	—	—	
0,388	—	—	—	—	—	—	0,410	—	—	
100	11,6	34,1	38,8	6,2	2,1	7,2	100	12,3	31,1	