NPA 17

START

CODE DESIGNATIONS
AND ROLL NUMBER

REEL NO. LF-67

GENERAL SUBJECT

Hochdruckversuche Laboratories

I. Reports on prehydrogenation.

II. Reports on aromatization.

III. Papers on octane numbers of aviation gasolines, etc.

IV. Papers on chemical equilibria.

V. Butan-tanol plant data. (not Hochdruckversuche Laboratories)

VI. Miscellaneous papers on hydrogenation of various coals in 10 ltr. furnaces.

VII. Some analytical methods. Files of Hochdruckversuche laboratories Lu 558. Determination nitrogen in middle oils, phenols in middle oils, viscosity at high pressures, miscellany.

Source of Documents: I. G. Central Library, Griesheim

Folder Nos: S-28/III-A-4
S-28/III-A-5
S-28/III-A-10
S-28/III-B-6
S-28/III-B-9
S-28/III-A-6
S-28/III-B-4

Filmed by: JIOA

Date:

ITEM NO.	INDEX	FRAME NOS.

I. Hochdruckversuche laboratories. Reports on prehydrogenation. Folder No.: S-38/III-A-4.

1. Über die Wirkung von W, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrier-Kontakt.
The effect of W, Ni, Co and Fe as active components on alumina pre-hydrogenation catalyst. 1 - 9

2. Der Einfluss des Hydrierungsgrades (AP. des B-Mittelöls) auf die Ergebnisse der 8376/6434 Verarbeitung von S-Mittelöl Scholven.
Influence of the degree of hydrogenation (AP of B middle oil) on the results of 8376/6434 working of S-middle oil Scholven. 10 - 20

3. Über die Wirkung von W, V, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrierkontakten.
The effect of W, V, Ni, Co and Fe as active components on alumina pre-hydrogenation catalysts. 21 - 29

4. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierungskontaktes 8376 - 7846 W 250 für verschiedene Produkte.
Use of the clay-W-Ni pre-hydrogenation catalyst 8376 - 7846 W 250 for various products. 30 - 54

5. Prüfung neuer Vorhydrierungskontakte.
Testing of new pre-hydrogenation catalysts. 55 - 58

6. Bericht über Vorhydrierungsversuch mit Mittelölen aus Steinkohlenverflüssigung über Kontakt 7846 W 250 in halbtechnischem Massstab.
Report on pre-hydrogenation test with middle oils from bituminous coal liquefaction over catalyst 7846 W 250 on a semi-technical scale. 59 - 82

7. Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Kontakt 7846 W 250.
Tests aiming at the pre-hydrogenation of bituminous coal liquefaction oil over catalyst 7846 W 250. 83 - 97

8. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8376 - 7846 für verschiedene Produkte.
Use of the clay-W-Ni-pre-hydrogenation catalyst 8376 - 7846 for various products. 98 - 132

9. Prüfung neuer Vorhydrierkontakte in 30 ccm-Bleibadöfen.
Testing of new pre-hydrogenation catalysts in 30 cc lead bath furnaces. 133 - 143

FARL NO.		FRAME NOS.
10.	Über die Hydrieraktivität verschieden hergestellter Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte. Hydrogenation activity of alumina-tungsten-nickel catalysts prepared in different ways.	144 - 149
11.	Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846. The influence of temperature on the results of the pre-hydrogenation with catalyst 7846.	150 - 157
12.	Über den Einfluss von Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846. The influence of through-put, oil partial pressure and contact time on the results of pre-hydrogenation with catalyst 7846.	158 - 170
13.	Kontakt 7846 für Vorhydrierung von Scholvener Mittelöl. Catalyst 7846 for pre-hydrogenation with middle oil Scholven.	171 - 190
14.	Weitere Kontakt-Versuche auf dem Gebiet der Tonerde-Mo-Ni-Kontakte. Further tests with alumina-Mo-Ni catalysts.	191 - 198
15.	Entwicklung der Vorhydrierkontakte. Development of the pre-hydrogenation catalysts.	199 - 221
16.	Basen in Vorhydrierungsmittelölen. Bases in pre-hydrogenation middle oils.	222 - 224
17.	Vorhydrierungskontaktversuche. Pre-hydrogenation catalyst tests.	225 - 241

II. Hochdruckversuche laboratories. Reports on aromatization. Folder No.: S-20/III-A-5.

18.	600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl als Vorstufe für die Herstellung von DHD-Hochleistungskraftstoff. 600 at aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil as preliminary stage in the production of DHD high efficiency motor fuels.	242 - 255
19.	Der Einfluss der Produktpartialdruckes bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Tonerde-Terrana Kontakt 8688. Influence of the products partial pressure in the aromatisation of bituminous coal liquefaction middle oil Scholven over alumina-Terrana catalyst 8688.	256 - 240

REEL NO. FRAME NOS.

20. Beschreibung der Paralellkleinversuche zum Grossversuch in Kammer 805 sowie eines neuen Dauerversuches der 600 at-Benzinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Terranakontakten.
Description of paralell experiments on a small scale as preparatory work for the large scale experiment in chamber 805 as well as a new continuous experiment concerning 600 at "Benzinierung" of bituminous coal liquefaction middle oil with Terrana catalysts. 261 - 275

21. Einfluss der Rückführverhältnisse bei der 250 at Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Tonerde-Terrana Kontakt 8688.
Influence of the recycle conditions on the 250 at aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil over alumina-Terrana catalyst 8688. 276 - 284

22. Aromatisierung bei 250 atü mit Tonerde-Terrana Kontakt vom Typ 8688.
Aromatization at 250 atm with alumina-Terrana catalyst of the type 8688. 285 - 298

23. Über den Einfluss von Durchsatz bei der 250 atm. Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Tonerde-Terrana Kontakt.
The influence of the through-put on the 250 at aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil with alumina-Terrana catalyst. 299 - 305

24. Über den Einfluss von Druck bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Terrana-Kontakt.
The influence of pressure on the aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil with alumina-Terrana catalyst. 306 - 313

25. Über den Einfluss von Temperatur und Durchsatz bei der 600 atü-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Terranakontakt.
The influence of temperature and through-put on the 600 atm aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil with Terrana catalyst. 314 - 326

26. Vergleich der Benzinierung mit natürlicher Bleicherde (6109) und synthetischem Aluminiumsilikat (6752) bei 600 at.
Comparison of benzination with natural bleaching earth (6109) and synthetic aluminum silicate (6752) at 600 at. 327 - 331

REEL NO		FRAME NOS.
27.	Einfluss der Schwefelung bei der einstufigen 600 atm Benzinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Terrapakontakt. Influence of sulfur-addition on the single-stage 600 atm benzination of bituminous coal liquefaction middle oil with Terrana catalyst.	332 - 336
28.	Prüfung neuer Aromatisierungskontakte in 25 ccm Bleibadöfen bei 250 atü. Testing of new aromatization catalysts in 25 cc lead bath furnaces at 250 atm.	337 - 341
29.	Aromatisierungskontaktprüfungen bei 250 atm in 100 ccm-Bleibadöfen (1. Bericht). Aromatization catalyst tests at 250 atm in 100 ccm lead bath furnaces (1. Report).	342 - 356
30.	Partieprüfung des Kontaktes 7019 für den Weisserdebetrieb. Section testing of catalyst 7019 for the bleaching earth process.	357 - 358
31.	Aromatisierung bei 250 at Kontaktentwicklung. Aromatization at 250 at. Development of catalysts.	359 - 380
32.	Kontaktversuche zur 250- und 600-atm-Aromatisierung in 1-Ltr.-Öfen mit Tonerde-, Bleicherde- und synthetischen Silikatkontakten. Catalytic tests concerning 250 and 600 atm aromatization in 1 ltr. furnaces with alumina, bleaching earth and synthetic silicate catalysts.	381 - 397
33.	Herstellung der Kontakte. Preparation of catalysts.	398 - 402
34.	Aromatisierung von Mittelöl der Steinkohleverflüssigung. Aromatization of middle oil derived from bituminous coal liquefaction.	403 - 414
35.	Notiz über die zweistufige Herstellung von aromatenreichem Benzin aus Steinkohleverflüssigung. Note on the two stage production of gasoline rich in aromatics from bituminous coal liquefaction.	415 - 418
36.	7019-Kontaktschwund bei normalem Betrieb mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl. Amount of catalyst 7019 loss in the normal operation with bituminous coal liquefaction middle oil.	419 - 425
37.	Nocheinmal zur Frage 300/600 atü. Once more the problem 300 versus 600 atü.	426 - 427

III. Hochdruckversuche laboratories. Papers on octane numbers of aviation gasolines, etc. Folder No.: S-28/III-A-10.

38. Über die Abhängigkeit der Mischoktanzahl vom Grundbenzin.
The dependence of the mixture octane number on the starting gasoline. 423 - 426

39. Oktanzahlen der Paraffine.
Octane numbers of the paraffines. 427 - 436

40. Oktanzahlen von Aromaten.
Octane numbers of aromatics. 437 - 446

41. Oktanzahlen der Naphtene.
Octane numbers of naphthenes. 447 - 460

42. Rechnerische Ermittlung der Oktan-Zahlen von Benzinen.
Calculation of octane numbers of gasolines. 461 - 468

43. Aromatisierungskontakte bei 250 und 600 atü.
Aromatization catalysts at 250 and 600 atm. 469 - 483

44. Bemerkung über Aromatisierung bei 250 und 600 atü.
Notes on the aromatization at 250 and 600 atü. 484 - 491

45. Anwendung von UO_2 bei Aromatisierungskontakten.
Utilization of UO_2 in aromatization catalysts. 492 - 499

46. Druckloser Dehydrierversuche zur Prüfung von Aromatisierungskontakten.
Dehydrogenation tests at atmospheric pressure aiming at testing aromatization catalysts. 500 - 502

47. Dehydrierversuche zur Prüfung von Aromatisierungskontakten.
Dehydrogenation experiments for testing aromatization catalysts. 503 - 504

48. Aromatisierung verschiedener Mittelöle bei 600 atm.
Druck über Katalysator 7495 (Welheim) im 1,2 Ltr.-Ofen.
Aromatization of various middle oils at 600 atm over catalyst 7495 (Welheim) in the 1,2 ltr. furnace. 505 - 517

49. Einflüsse von Kontaktkomponenten bei der Aromatisierung.
Influence of (various) catalyst components on aromatization. 518 - 532

RKL. NO.		FRAME NOS.
IV.	Hochdruckversuche laboratories. Papers on chemical equilibria. Folder No. S-28/III-B-6.	
50.	Aromaten - Naphten - Gleichgewicht. Aromatics - naphtenes equilibrium.	523 - 534
51.	Notiz zur Frage der Überführung von Na_2CO_3 in Na_2S bei der Schwefelung der Bayermasse mit reinem H_2S und $H_2S - CO_2$ - Mischungen. Note on the conversion of sodium carbonate into sodium sulfide during the sulfurization of the Bayer mass by means of either pure hydrogen sulfide or a mixture of hydrogen sulfide and carbon dioxide.	535 - 536
52.	Über die Lage des Gleichgewichtes bei der Dehydrierung von Cycloparaffinen zu Aromaten. The position of the equilibrium during the dehydrogenation of cycloparaffines to aromatics.	537 - 542
53.	Thermodynamische Aussagen über Bindung und Beständigkeit von Kohlenwasserstoffen. Thermodynamic data on bondage and stability of hydrocarbons.	543 - 560
54.	Einige Druckhydrierungsgleichgewichte berechnet nach der Nernst'schen Näherungsformel. Some pressure hydrogenation equilibria calculated by means of Nernst' approximation formulae.	561 - 564
55.	Isomerengleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Isomerization equilibria of aliphatic hydrocarbons.	565 - 572
56.	Über die Möglichkeit der Bildung und der Reduktion von Eisen und Chromnitrid unter Hydrierbedingungen. The possibility of formation and reduction of iron and chromium nitrides under hydrogenation conditions.	573 - 577
V.	Butan-tanol plant data. Folder No. S-28/III-B-9.	
57.	Erstellung einer Butanol-Tanol-Versuchsanlage für etwa 20 000 Jato E T 110 in Heydebreck. Installation of a butanol-tanol experimental plant of approximately 20,000 tons per year capacity E T 100 at Heydebreck.	578 - 584
58.	Butan-Dehydrierung (74 000 Jato). Roh geschätzte Bedarfszahlen. Butane dehydrogenation (74,000 tons per year). Rough estimate of requirements.	585

REEL NO.		FRAME NOS.
	59. Über Butandehydrierung. Butane dehydrogenation.	586 - 590
	VI. Miscellaneous papers on hydrogenation of various coals in 10 ltr. furnaces. Folder No.: 9-28/III-A-6.	
	60. Über die Verarbeitung von Scholvener Kohle (Zweckel-Kohle) mit Eisenkontakten und Chlor. Working of Scholven coal (Zweckel-coal) with iron catalysts and chlorine.	591 - 593
	61. Zur Verarbeitung von Kohle mit Schwelteer auf Heizöl und Brikettiermittel. The working of coal plus low carbonization tar for fuel oil and briquetting agents.	594 - 595
	62. Über den Ausbau des Versuches mit getopptem Brüxer Teer im 10 Ltr.-Ofen. Development of the test carried out with topped Brüx tar in the 10 ltr. furnace.	596
	63. Verarbeitung von schlesischer Kohle "K 1180" Beuthengrube auf Benzin und Mittelöl bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen (411 und 451). Working of Silesian coal "K 1180" Beuthen mine for gasoline and middle oil at 600 atm in the 10 ltr. furnace (411 and 451).	597 - 643
	64. Verarbeitung von schlesischer Steinkohle 1160 (Preussengrube) auf Schweröluberschuss bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen. Working of Silesian bituminous coal 1160 (Preussen mine) to an excess of heavy oil at 600 atm in the 10 ltr. furnace.	644 - 674
	65. Mittelölkonzentration in der Steinkohlensumpfphase bei verschiedenen Fahrweisen. Middle oil concentration in the bituminous coal Sumpf phase under different conditions of operation.	675
	66. Versuche zur Aufheizung von Kohlebrei. Heating of coal paste (experimental work).	676 - 693
	67. Probenahmen und Bestimmungen am 10 Ltr.-Ofen. Sampling and methods of analysis (10 ltr. furnace).	694 - 703

FRAME NOS.

68. Verarbeitung von schlesischer Kohle "K 1174" auf Schweröl überschuss bei 600 at in 10 Ltr.-Ofen.
Working of Silesian coal "K 1174" to an excess in heavy oil at 600 at. in the 10 ltr. furnace. 704 - 735

69. Hydrierung alter Kohlen.
Hydrogenation of old coals. 735

70. Verarbeitung von schlesischer Kohle "K 1160" "Preussengrube" auf Benzin und Mittelöl bei 600 atm in 10 Ltr.-Ofen (451).
Working of Silesian coal "K 1160" (Prussian mine) to gasoline and middle oil at 600 atm in the 10 ltr. furnace. 737 - 763

71. Über den Einfluss des Mittelölgehaltes im Anreiböl auf die Zusammensetzung der neugebildeten Produkte beim Fahren mit schlesischer Kohle K 1197 in verschiedenen Fahrweisen.
The influence of the middle oil content in the diluent oil on the composition of the newly formed product in the working of Silesian coal K 1197 under different conditions of operation. 764 - 768

72. Verarbeitung schlesischer Kohle der Heinitzgrube auf hohen Schweröl überschuss unter weitgehendem Abbau der Asphalte.
Working of Silesian coal from the Heinitz mine for a high excess in heavy oil with a simultaneous, extensive decomposition of the asphalt content. 769 - 771

73. Bei verschiedenen Fahrweisen erhaltene Sumpfphasenbenzine aus schlesischen Steinkohlen.
Sump phase gasolines obtained from Silesian bituminous coal under different conditions of operation. 772 - 773

74. Stand der Versuche in den 10 Ltr.-Öfen.
Status of the experiments in the 10 ltr. furnaces. 774

75. Rückstandsaufarbeitung in der Grosstechnik und beim 10 Ltr.-Ofen.
Working up of residue on the industrial scale and in the 10 ltr. furnace. 775 - 776

76. Zusammensetzung der Vergasung beim Fahren von schlesischen Steinkohlen und von Steinkohlenhochtemperaturteeren bei 600 atü auf Schweröl.
Composition of the gases in working Silesian bituminous coal and bituminous coal high temperature tars at 600 atü for heavy oil. 777 - 778

REEL NO. FRAME NOS.

77. Über die Anwendung sehr hoher Durchsätze bei der Verarbeitung von schlesischer Kohle auf maximalen Schweröläberschuss.
The use of very large through-put in the working of Silesian coal for a maximum excess in heavy oil. 779 - 782

78. Verarbeitung von schlesischer Kohle K 1174 auf Benzin und Mittelöl bei 600 at im 10 Ltr.-Ofen.
Working of Silesian coal "K 1174" for gasoline and middle oil at 600 at. in the 10 ltr. furnace. 783 - 817

79. Verarbeitung von Steinkohlen auf verschiedene Mengen Schweröläberschuss.
Working of bituminous coal for varying amounts of heavy oil excess. 818 - 823

80. Schlesische Steinkohle 1118 im 10 Ltr.-Ofen bei 600 at auf Benzin und Mittelöl gefahren.
Silesian bituminous coal 1118 worked for gasoline and middle oil at 600 at. in the 10 ltr. furnace. 824 - 856

81. Zur Frage der Hydrierung nicht-entaschter oberschlesischer Kohle mit Chlor.
Hydrogenation of not previously de-ashed Upper Silesian coal in the presence of chlorine. 857 - 861

82. Druckhydrierung von oberschlesischer Kohle der Heinitzgrube im 10 Ltr.-Rührofen.
Hydrogenation under pressure of Upper Silesian coal from the Heinitz mine in the 10 ltr. furnace with stirrer. 862 - 865

83. Zur Versuchsmethodik bei den 10 Ltr.-Öfen in der Sumpfphase.
Experimental methods applicable to the 10 ltr. furnaces in the Sumpf phase. 866 - 872

84. Apparative Konstanten bei den 10 l - Öfen.
Apparatus constants of the 10 ltr. furnaces. 873 - 876

85. Vergleich des 10-Ltr-Kohleofens mit der Grosstechnik.
Comparison of the 10 ltr. coal furnace with large scale technique. 877 - 878

86. Sumpfphasehydrierung der Sudetenkohle "Herkules" im 10 Liter-Ofen bei 250 und 600 atm.
Sumpf phase hydrogenation of the Sudeten coal "Herkules" in the 10 ltr. furnace at 250 and 600 atm. 879 - 916

REEL NO. FRAME NOS.

87. Druckhydrierung von Junger Gelsenbergkohle bei 600 Atm. zu Benzin und Heizöl bezw. schwerem Dieselöl im 10 Ltr.-Ofen 451.
Pressure hydrogenation of young coal from Gelsenberg at 600 atm. to gasoline and heating oil, respectively to heavy Diesel oil, in the 10 ltr. furnace. 917 - 922

VII. Some analytical methods. Files of Hochdruckversuche laboratories Lu 558. Determination nitrogen in middle oils, phenols in middle oils, viscosity at high pressures, miscellany. Folder No. S-28/III-B-4.

88. Besprechung in Gelsenberg am 16. und 17.2.44. Betrifft: Stickstoffbestimmungen in Mittelöl.
Conference in Gelsenberg. 16 and 17 Feb. 1944. Nitrogen determination in middle oil. 923 - 925

89. Analysenvorschrift für die Bestimmung des basischen Stickstoffes in Mittelölen durch Titrierung mit Perchlorsäure in Eisessig.
Directions for the determination of basic nitrogen in middle oils by means of titration with perchloric acid in concentrated acetic acid. 926 - 932

90. Eine exakte, potentiometrische Schnellbestimmung des basischen Stickstoffs in Mittelölen.
An exact, potentiometric and quick determination of basic nitrogen in middle oils. 933 - 945

91. Über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Mittelölen.
Determination of the nitrogen contents of middle oils. 946 - 954

92. Die Phenolbestimmung in Mittelölen.
Phenol determination in middle oils. 955 - 956

93. Hochdruck-Viskosimeter.
High pressure viscosity meter. 957 - 962

94. Literatur über Koksteste (Conradson-und Ramsbottom-Test).
Literature on coke tests (Conradson and Ramsbottom tests). 965 - 966

95. Asphaltbestimmung im Abschlamm.
Asphalt determination in sludge. 967

TITLE PAGE

I. Hochdruckversuche Laboratories: Reports on prehydrogenation. Folder No. B-28/III-A-4.

TITLE PAGE

1. Über die Wirkung von W, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrier-Kontakt.

   The effect of W, Ni, Co and Fe as active components on alumina pre-hydrogenation catalyst.

Frame Nos. 1 - 9

Versuchsprotokoll
Nr. 558

2. 12. 1942. [illegible]/Fr.

Über die Wirkung von S, Fe, Co und Ni als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrier-Kontakt

vgl. Serlons 22 298 1, Gth, 25.5.42.

Übersicht.

1.) In 30 ccm-Bleibadrohren wurden weitere Versuche zur Aufklärung des Einflusses von S, Si, Fe und Co in Vorhydrier-Kontakt 3376 ausgehend betrachtet werden.

2.) Bei allmählicher Veränderung des Wolframgehaltes in 3376 von 253 bis 0 g WO_3/Ltr. Kontakt nimmt die Hydrierwirkung in allmählich stärker werdendem Maße ab, bis sie beim Wolfram-freien Kontakt praktisch verschwunden ist. Die Fähigkeit der Kontakte zur Phenolentfernung ist viel weniger vom Wolframgehalt abhängig. Der Kontakt mit 10 g WO_3/Ltr. (= 4 % des Wolframs in 3376) reinigt die Phenole noch sehr gut. Auch der völlig wolframfreie Kontakt reinigt noch über 90 % der in Steinkohlehydrierwasser enthaltenen Phenole (2,2 % Phenole in D-Mittelöl). Die Stickstoffraffination ist wieder stärker von Zeitfaktoren abhängig. Schon bei dem Kontakt mit 150 g WO_3/Ltr. (= [illegible] % des Wolframs in 3376) ist die Stickstoffraffination ungenügend (Restgehalt 13,5). Der wolframfreie Kontakt reinigt noch ca. 65 % der vorhandenen N-Verbindungen (Restgehalt des D-Mittelöls 2650 ppm) (Tabelle I).

3.) Bei allmählicher Veränderung des Nickelgehaltes in 3376 nimmt die Hydrierwirkung der Kontakte im Gebiet 47 bis 20 g Ni_3O_4/Ltr. Kontakt nur sehr wenig (von A.P. 49 auf 45) ab. Bei geringerem Nickelgehalten wird der Einfluß des Nickels auf die Hydrierwirkung dann rasch stärker. Im Gebiet [illegible] g Ni_3O_4/Ltr. Kontakt ist aber wieder praktisch kein Nickeleinfluß festzustellen. Das kann so gedeutet werden, daß die ersten wesentlichen Nickelmengen zum Tonerde-Wolfram-Kontakt in ihrer typischen Nickelwirkung durch Bestandteile der wolframgetränkten Tonerde des aktivierten Marken-Bodens diese Bestandteile durch Nickel abgesättigt sind, beginnt sich die typische Hydrierwirkung des Nickels bemerkbar zu machen. Untersuchungen hinsichtlich Stickstoff- und N-Raffination wurden bei dieser Versuchsreihe älteren Datums nicht durchgeführt (Tabelle II).

4.) Die Abhängigkeit der Hydrierwirkung von Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakten von Wolfram- bezw. Nickelgehalt läßt erwarten, daß eine Steigerung des Wolframgehaltes in 3376 noch eine wesentliche Verbesserung der Hydrierwirkung bringen könnte, während eine Steigerung des Nickelgehaltes praktisch ohne Einfluß auf die Hydrierwirkung bleiben dürfte (Versuchsteil I).

5.) Bei allmählichem Ersatz des Ni_2O_3 im Kontakt 8376 durch Co_2O_3 nimmt die Hydrierwirkung sofort stark, dann weniger stark und gleichmäßig ab bis zur Zusammensetzung konzentrisch - Wolfram + 2 g Ni_2O_3 + 45 g Co_2O_3/Ltr. - Der Ersatz der letzten Prozente Ni durch Co bringt wieder eine Steigerung der Hydrierwirkung. Im Gebiet (45 g Ni_2O_3 + 2 g Co_2O_3)/Ltr. bis (2 g Ni_2O_3 + 45 g Co_2O_3) pro Ltr. haben alle Kontakte geringere Hydrierwirkung als die entsprechenden kobaltfreien Kontakte gleichen Nickelgehaltes. Der gesamte Kurvenverlauf (Tabelle III und Kurventafel II) spricht für Desaktivierung von Nickel durch Kobalt und (im Gebiet 0 bis 2 g Ni_2O_3 . . 47 bis 45 g Co_2O_3) von Kobalt durch Nickel. Sämtliche Kontakte dieser Reihe raffinieren sehr gut Phenole. Die S-Raffination wird mit zunehmendem Ersatz von Ni durch Co zwar schlechter, jedoch ist die Raffinationswirkung des nickelfreien Kontaktes mit 47 g Co_2O_3/Ltr. Kontakt immer noch recht erheblich, wenn sie auch für einen Vorhydrier-Kontakt unzureichend ist (Temperatur ca. 40,C).

6.) Bei allmählichem Ersatz des Ni_2O_3 im Kontakt 8376 durch Fe_2O_3 nimmt die Hydrierwirkung im Gebiet (47 g Ni_2O_3 + 0 g Fe_2O_3) pro Ltr. Kontakt bis (45 g Ni_2O_3 + 2 g Fe_2O_3)/Ltr. Kontakt überraschenderweise zu. Bis zu (40 g Ni_2O_3 + 7 g Fe_2O_3)/Ltr. Kontakt liegt die Hydrierwirkung noch über der dem entsprechenden eisenfreien Kontakte gleichen Nickelgehalts. Dies bedeutet, daß Eisen bis zu 7 g Fe_2O_3/Ltr. Kontakt im 8376 nicht schädlich, wahrscheinlich sogar günstig für die Hydrierwirkung des Kontaktes ist. Bei weiterem Ersatz von Ni durch Fe nimmt die Hydrierwirkung dann ziemlich stark ab und liegt unter der der entsprechenden eisenfreien Kontakte gleichen Nickelgehaltes, was als Desaktivierung von Nickel durch viel Eisen zu deuten ist. Bei Ersatz von 33 g Ni_2O_3 durch Fe_2O_3 ist der Desaktivierungseffekt ebensogroß wie bei Ersatz von Nickel durch Kobalt. Bei dem Vergleich der Tonerde - Wolfram - Kontakten ohne Zusatz mit denselben Kontakt [illegible] mit wesentlich 47 g Fe_2O_3/Ltr. zeigt sich, daß das Eisen sogar den reinen Tonerde-Wolfram-Kontakt desaktiviert. Für eine Desaktivierung von viel Eisen durch wenig Nickel (entsprechend der beobachteten Desaktivierung von viel Kobalt durch wenig Nickel) liegen keine Anzeichen vor. Die Phenolraffinationsfähigkeit aller Kontakte dieser Reihe ist sehr gut. Die S-Raffination wird mit zunehmendem Ersatz von Ni durch Fe schlechter; der Einfluß des Ersatzes von Ni durch Fe ist hier wesentlich stärker als der Einfluß des Ersatzes von Ni durch Co. Schon bei dem Kontakt mit (40 g Ni_2O_3 + 7 g Fe_2O_3)/Ltr. Kontakt ist die S-Raffination nicht sehr ausreichend für Vorhydrierkontakte anzusprechen, obgleich die Hydrierwirkung und Phenolraffination sehr gut sind. Der nickelfreie Kontakt mit 47 g Fe_2O_3/Ltr. raffiniert etwa 90 % der vorhandenen Phenole.

7.) Auf Grund dieser Versuche erscheint es aussichtsreich, Tonerde-W-Ni-Co-Kontakte mit viel Ni und wenig Kobalt für die Vorhydrierung einzuhender zu prüfen, da diese Kontakte angesprochen raffinierte Produkte liefern, auch wenn der Anilinpunkt einige Punkte tiefer als bei 7846 V 250 = 8376 liegt.

gemeinsam mit
Dr. Peters, Dr. v. Pfaner, Dr. Fürst, Dr. Wittmann.

gez. Günther

A. Art der Versuche.

Auf Grund der im Bericht 20 298 1 mitgeteilten Ergebnisse von Versuchen in Bleibadöfen wurden weitere Versuche durchgeführt.

Der Einfluß steigender X-Mengen in Tonerde-X-Ni-Kontakten wurde durch Prüfung von Kontakten der Zusammensetzung 8500 + X g WO_3/Ltr. + 47 g Ni_2O_3/Ltr., gewechselt (X = 0; 10; 25; 50; 100; 150; 200; 250) festgestellt (Tabelle I).

Die Versuchsreihe 2a) des Berichtes 20 298 1 (Einfluß steigender Ni-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten) wurde durch zwei Versuche mit 1 bzw. 3 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt ergänzt. Die Ergebnisse der vervollständigten Versuchsreihe gibt Tabelle II.

Auf Tabellen III und IV sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen wiedergegeben, bei denen, ausgehend vom Kontakt 8376 = 7846 + 250 (8500 + 253 g WO_3/Ltr. + 47 g Ni_2O_3/Ltr., gewechselt) das Ni_2O_3 in stufenweisem Maße durch die gleiche Gewichtsmenge Mn_2O_3 bzw. Fe_2O_3 ersetzt wurde.

Alle diese Kontakte wurden bei 250 at und 22,5 KV - 45400 zur Vorhydrierung von P 1271 (Scholvener A-Mittelöl) bei Durchsatz 0,8 eingesetzt.

B. Diskussion der Ergebnisse.

1.) Einfluß von W und Ni im Tonerde-W-Ni-Kontakt (Tabelle I und II, Kurventafel I).

Für beide Versuchsreihen ist das Endglied der Kontakt 8376 (akt. Tonerde 8500 + 253 g WO_3/Ltr. + 47 g Ni_2O_3/Ltr., gewechselt).

a) Einfluß des Wolframgehaltes.

Das Ausgangsprodukt (Scholvener Steinkohlenverflüssigungs-Mittelöl) hat Anilinpunkt -20°C, 15 % Phenole und Basenzahl ca. 8 Ol%. Der wolframfreie Kontakt mit 47 g Ni_2O_3/Ltr. kontaktiert nur noch ca. auf, die Phenole werden aber schon zu über 90 %, die Basen zu ca. 65 % reduziert. Mit zunehmendem Wolframgehalt nimmt die Hydrierwirkung zuerst relativ stark, später allmählich schwächer zu. Die Phenolreduktion wird schon bei Zusatz von 10 g WO_3/Ltr. (= ca. 1/5 der Gewichtsmenge Ni_2O_3 auf dem Kontakt) sehr gut. Die Basenzahl hingegen bei hierbei noch sehr schlecht und erreicht erst bei 200 g WO_3/Ltr. Kontakt Werte, die eine gute Benzinierbarkeit der B-Produkte erwarten lassen. Dabei beträgt der Anilinpunkt des B-Produktes ca. 45°C. Der Verlauf der Anilinpunktekurve läßt erwarten, daß durch sehr viele 250 g WO_3/Ltr. Kontakt noch eine beträchtliche Steigerung der Hydrierwirkung der Kontakte zu erreichen ist. Die Ergebnisse der Versuche bestätigen die Meinung, daß bei Verwendung derartiger

-4-

Kontakte für Vorhydrierung von St. inkohleverflüssigungsmineralischen auf B-Mittelöl-Anilinpunkt 45 hinaufgearbeitet werden muß, um gut benzinierbare Produkte zu erhalten.

b) Einfluß des Nickelgehaltes.

Der nickelfreie Kontakt mit 250 g Al_2O_3/Ltr. hydriert allenfalls nur schlecht. Durch Zusatz von 1 % Ni_2O_3 steigt die Hydrierwirkung verarmt kaum an, bei Zusatz von weiterem Ni_2O_3 aber dann sehr stark. Schon bei 5 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt (= ca. 1/10 der Menge auf dem 6376) wird Anilinpunkt 10 erreicht. Von da an steigt die Hydrierwirkung durch Zusatz weiteren Nickeloxydgan nur mehr schwach an. Der Verlauf der Kurve ließ erwarten, daß bei größeren Nickelmengen, als sie im 6376 enthalten sind (47 g Ni_2O_3/Ltr.), keine wesentliche Steigerung der Hydrierwirkung mehr auftreten dürfte. Bestimmungswerte liegen nur bei wenigen Versuchen vor, da die meisten Versuche dieser Reihe älteren Datums sind. Nach den wenigen Werten ist anzunehmen, daß ähnliche Phenol-A.Z.- bezw. Neutralzahl-A.Z.-Relationen bestehen wie bei der Ferrumharzine I mit konstantem Al_2O_3- und variablem Cr_2O_3-Gehalt der Kontakte. Der Verlauf der Kurve mit variablem Nickelgehalt zwischen 0 und 2 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt kann vielleicht so gedeutet werden, daß die ersten zugesetzten Ni-Mengen irgendwie mit Kontaktbestandteilen reagieren und dadurch ihre Hydrierwirkung verlieren. Sobald genügend Nickel zugesetzt ist, um diese Reaktion abzusättigen, kann weiteres zugesetztes Nickel seine typische Hydrierwirkung entfalten.

2.) Einfluß des Ersatzes von Ni im 6376 durch Co oder Fe.

a) Ersatz des Nickels durch Kobalt, Volle kreisförmige Kurve auf Kurventafel II.

Ersetzt man im Kontakt 6376 das Ni_2O_3 allmählich durch Co_2O_3, so zeigt sich schon bei Ersatz von 2 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt (= ca. 4 % des gesamten Ni_2O_3 auf dem Kontakt) ein starker Abfall der Hydrierwirkung. Im weiteren Verlauf des Ersatzes sinkt dann die Hydrierwirkung gleichmäßig ab. Kurz vor dem völligen Ersatz des Nickels durch Kobalt wird dann ein Minimum der Hydrierwirkung durchschritten, das schätzungsweise bei einem Nickel-Kobaltverhältnis 1 : 25 liegen dürfte. Der vollständig nickelfreie Kontakt hat also wieder eine etwas bessere Hydrieraktivität als Kontakte mit sehr wenig Ni und viel Kobalt. Der Verlauf der Kurve ist vermutlich so zu deuten, daß sowohl Kobalt durch geringe Mengen Nickel als auch Nickel durch geringe Mengen Kobalt deutlich desaktiviert werden. Noch deutlicher wird diese in Vergleich der Ni-Co-Mischkontakte auf Tonerde-Vollkontakte mit den entsprechenden kobaltfreien Kontakten gleichen Nickelgehaltes (ausgezogene Kurve auf Kurventafel II). Bei allen Kontakten zwischen 1,5 und 45 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt bedingt Zusatz von Co_2O_3 von 45,5 bis 2,5 eine starke Abnahme der Hydrierwirkung, die eine Senkung des B-Mittelölanilinpunktes bis um 25 Punkten bewirkt. Im Gebiet der Kontakte mit 0 - 1,5 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt bei Zusatz von 45,5 bis 47 g Co_2O_3/Ltr. Kontakt wird die Desaktivierung des Ni_2O_3 durch die Wirkung des Co_2O_3 überkompensiert.

-3-

Bei den Raffinationsergebnissen der Versuche mit den Co-Ni-Mischkontakten (vgl. Tabelle III) zeigte sich, daß schon der nickelfreie Kontakt mit 47 g Co_2O_3/Ltr. die Phenole sehr gut reduziert, ebenso die Kontakte, die Ni und Co gleichzeitig enthielten. Weiterhin reduziert der nickelfreie Tonerde-W-Co-Kontakt auf schon die N-Verbindungen ziemlich stark, wenn auch nicht so gut, daß man auf diesem Wege benzinierbares Mittelöl herstellen könnte. Mit steigendem Nickel- (und abnehmendem Kobalt-) Gehalt der Kontakte macht sich die Raffinationswirkung des Nickels mehr und mehr bemerkbar, und schon mit dem Kontakt mit 20 g Ni_2O_3 und 27 g Co_2O_3/Ltr. Kontakt werden recht gute Basenzahlen erhalten. Für die Desaktivierung von Ni durch Co oder von Co durch Ni, wie sie bei der Hydrierwirkung festgestellt wurde, liegen bei der Raffinationswirkung keine Anzeichen vor.

b) Ersatz des Nickels durch Eisen. Vgl. Strich-Punktkurve auf Kurvenblatt II.

Ersetzt man im Kontakt 8376 das Ni_2O_3 allmählich durch Fe_2O_3, so zeigt sich ein ganz anderer Einfluß auf die Hydrierwirkung wie beim Kobalt. Ersatz von 0-8 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt (= 0 - 17 % des gesamten Nickels) durch Fe_2O_3 verursacht mindestens keine Schädigung der Hydrierwirkung der Kontakte, sondern bringt anscheinend sogar eine geringe Steigerung derselben, wie aus dem Vergleich mit den entsprechenden eisenfreien Kontakten gleichen Nickelgehalts (ausgezogene Kurve auf Kurvenblatt II) hervorgeht. Bei weiterem Ersatz des Nickels durch Eisen zeigt sich dann aber doch eine stärkere Abnahme der Hydrierwirkung und, wiederum im Vergleich zu den entsprechenden eisenfreien Kontakten gleichen Nickelgehaltes, eine allmählich stärker werdende Desaktivierung des Nickels durch Eisen. Bei Ersatz von 35 g Ni_2O_3/Ltr. Kontakt (= 70 % des gesamten Nick... durch Co_2O_3 oder Fe_2O_3 sind die Desaktivierungseffekte gleich, bei noch höherem Ersatz überwiegt dann die desaktivierende Wirkung von Eisen die des Kobalts. Der Verlauf der Eisen-Nickel-Kurve im Gebiet viel Eisen und sehr wenig Nickel läßt keine Desaktivierung von Eisen durch Nickel (entsprechend der beobachteten des Kobalts durch Nickel) erkennen.

Die Raffinationsergebnisse der Versuche mit den Kontakten 8376 + 253 g WO_3/Ltr. + 47 g (Ni_2O_3, Fe_2O_3)/Ltr. (vgl. Tabelle IV) zeigen qualitativ dasselbe Bild wie bei den entsprechenden Kontakten mit 47 g (Ni_2O_3, Co_2O_3)/Ltr.. Schon der nickelfreie Kontakt reduziert die Phenole sehr gut, ebenso alle Ni-Fe-Mischkontakte. Die Basenzahlen werden mit zunehmendem Ersatz von Ni durch Fe in wesentlich stärkerem Maße höher als bei Ersatz von Ni durch Co. Schon der Kontakt mit 40 g Ni_2O_3 und 7 g Fe_2O_3 pro Ltr. zeigt mit Basenzahlen 12,6 bzw. 15,1 eine für Vorhydrierkontakte ungenügende Raffination. Basenzahlen der entsprechenden eisenfreie Kontakte gleichen Nickelgehalts (Tabelle II) liegen leider nicht vor, jedoch ist anzunehmen, daß diese Kontakte mindestens im Gebiet 20-40 g Ni_2O_3/Ltr. bessere Basenzahlen ergeben als die entsprechenden Kontakte mit zusätzlichem Fe_2O_3. Dies würde also bedeuten, daß ersatzlichen Eisen desaktivierend auf die Stickstoffraffinationsfähigkeit von Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakten wirkt. Jedoch wären zur Klärung dieser Frage weitere Versuche notwendig.

Tabelle I.

Einfluß steigender W-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten

8500 + X g WO_3/Ltr. + 47 g Ni_2O_3/Ltr. gesch.mfel.

X	K.No.	Vers. No.	Schütt-gewicht Kontakt	Anfall S.G.	Anfall A.P.	Anfall S-180	B-Mittelöl A.P.	B-Mittelöl Phenole	B-Mittelöl Bas.%	Bemerk.
0	8851	527	0,51	917	-7,0	13	-10,0	1,82	2850,0	
10	8832	528	0,65	896	+5,0	17	+ 4,0	0,07	330,0	
20	8841	537	0,68	885	12,5	21	12,0	0,06	128,0	
50	8842	538	0,63	880	20,0	---	---	---	---	Verlauf
100	8843	539	0,68	874	26,0	20	26,0	0,04	77,0	
150	8852	542	0,72	858	41,5	21	42,0	0,06	13,6	
200	8855	543	0,77	854	44,5	21	45,0	0,03	4,6	
253	8854	544	0,73	850	48,0	21	49,0	0,03	1,0	

Tabelle II.

Einfluß steigender Ni-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten

8500 + 253 g WO_3/Ltr. + y g Ni_2O_3/Ltr. gesch.mfel.

y	K.No.	Vers. No.	Schütt-gewicht Kontakt	Anfall S.G.	Anfall A.P.	Anfall S-180	B-Mittelöl A.P.	B-Mittelöl Phenole	B-Mittelöl Bas.%	Bemerk.
0	8564	187 [1]	0,72	894	+ 2,0	---	---	---	---	1) ältere Versuche
1	8855	546	0,67	896	+ 4,0	18	+ 3,0	1,81	---	
3	8856	547	0,67	868	30,0	22	30,0	0,04	52,0	zwei Versuche, weil Kurve hier sehr steil verläuft
3	8858	574	0,66	876	23,0	23	22,0	0,03	34,9	
10	8563	204 [1]	0,80	860	40,0	---	---	---	---	1)
20	8551	180 [1]	0,80	852	45,0	---	---	---	---	1)
25	8552	194 [1]	0,67	852	45,0	---	---	---	---	1)
30	8550	195 [1]	0,80	850	46,0	---	---	---	---	1)
40	8549	203 [1]	0,77	856	41,5	---	---	---	---	1)
47	8376		0,73	848	49,0	22	49,0	0,02	3,0	1)

Tabelle III.

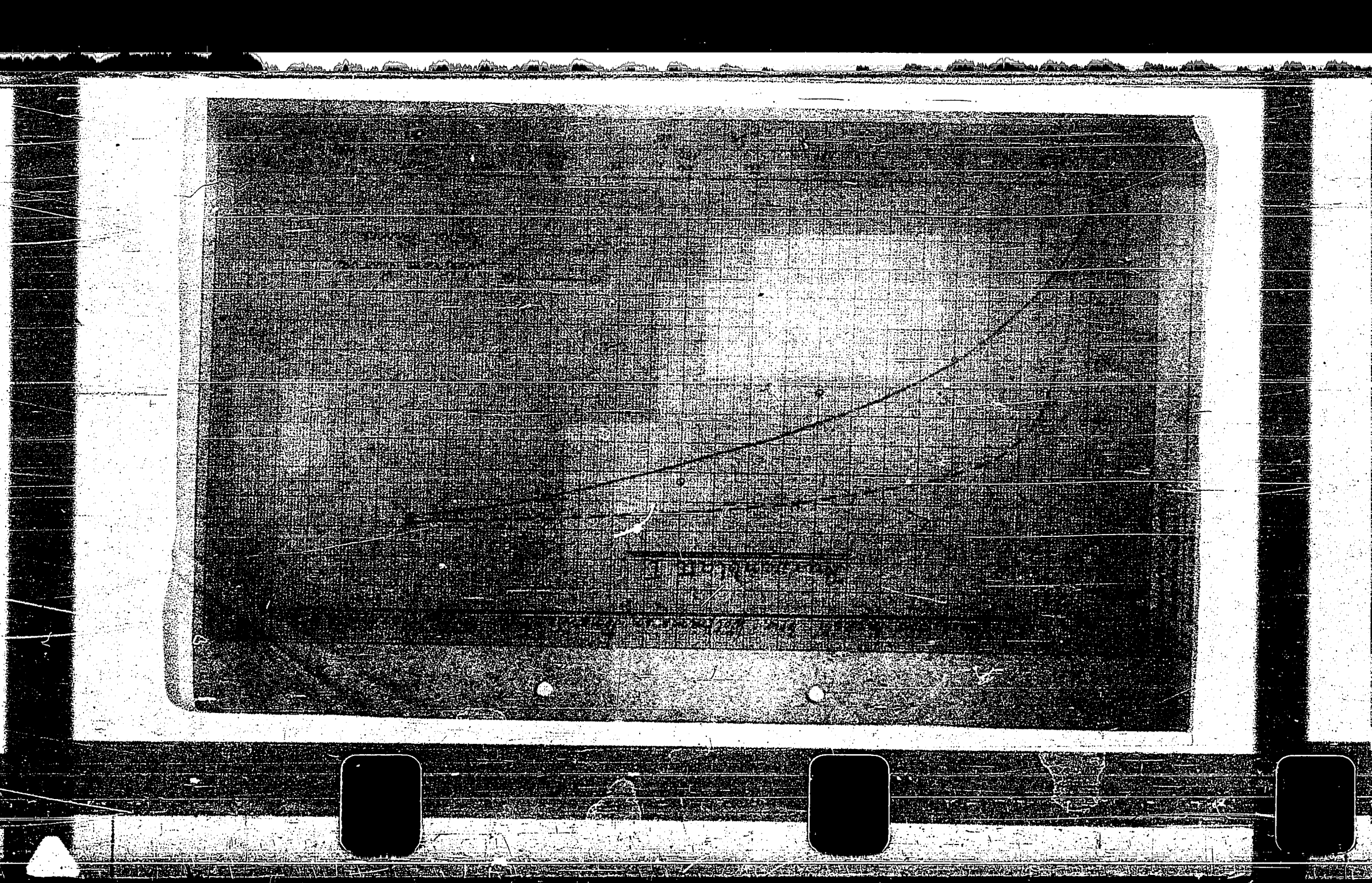
Einfluß der Erwärmung von Nickel durch Kobalt in CH_3OH + [illegible]
CO + 253 g NO_2/Ltr. + X g H_2O/Ltr. + (47 - X) g CO_2/Ltr.
Regenfall.

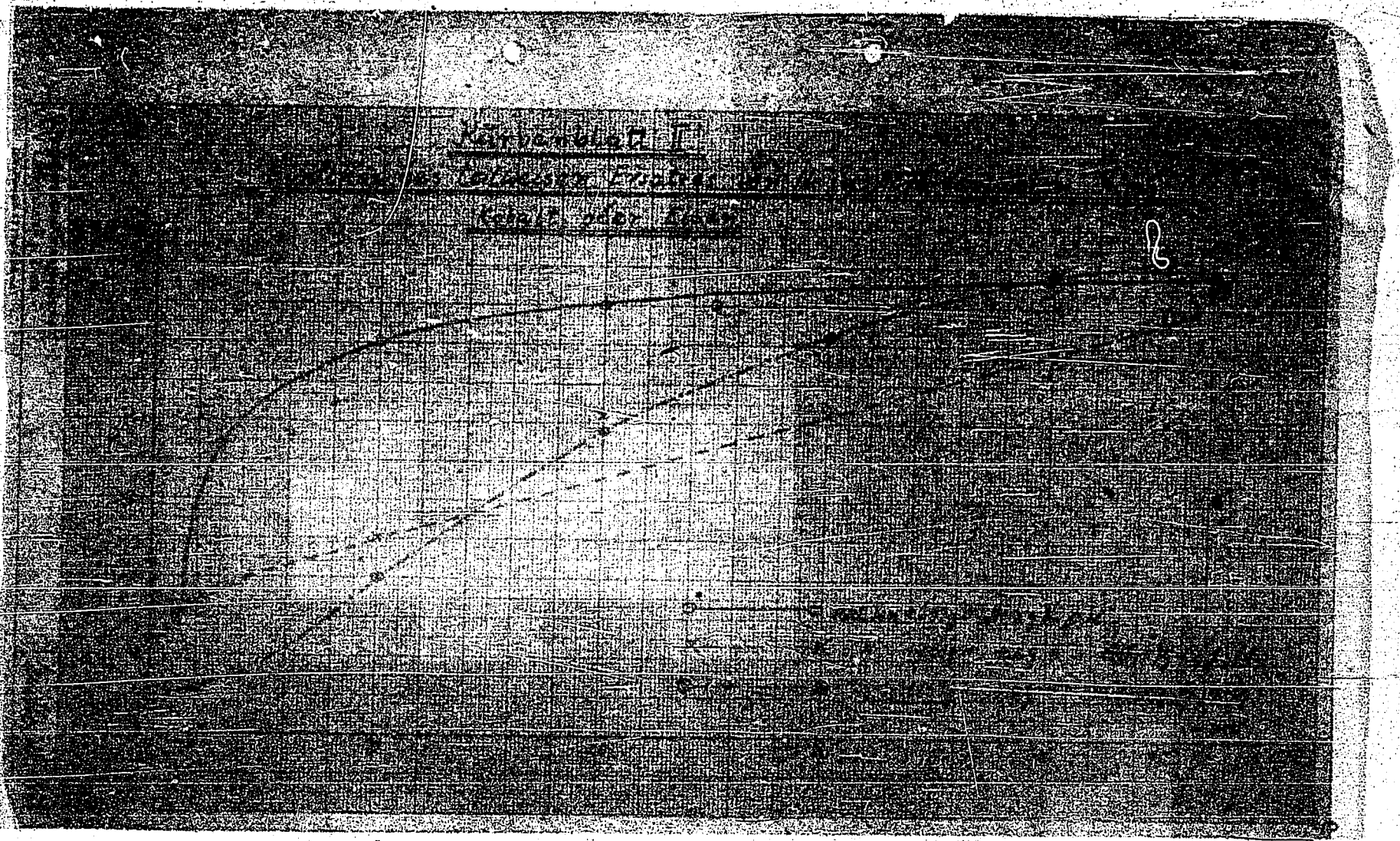
X	K.No.	Vers.-No.	Schütt-gewicht Kontakt	Anfall S.O.	Anfall A.P.	Anfall 4-180	B-Mittelöl A.P.	B-Mittelöl Phenole	B-Mittelöl Kres.	Bemerk.
47	8376 1)	549	0,73	845	45,0	25	47,0	0,01	5,0	1) / 116
45	8364	551	0,70	850	43,5	23	42,5	0,01	0,8	
40	8365	552	0,80	854	37,5	24	38,5	0,02	4,0	
30	8366	553	0,75	862	33,0	25	31,0	0,01	3,4	
20	8367	555	0,83	864	27,0	23	30,5	0,03	5,8	
10	8368	556	0,77	877	13,5	23	18,0	0,04	47,3	
2	8373	557	0,80	888	+5,5	21	+5,5	0,12	80,2	
2	8373	570	0,80	887	+6,0	23	+7,0	0,07	38,5	
0	8374	558	0,97	881	12,0	23	11,5	0,05	--	
0	8374	571	0,87	883	12,0	24	11,5	0,02	40,2	

Tabelle IV.

Einfluß der Erwärmung von Nickel durch Eisen in CH_3OH + [illegible]
CO + 253 g NO_2/Ltr. + X g H_2O/Ltr. + (47 - X) g CO_2/Ltr.
Regenfall.

X	K.No.	Vers.-No.	Schütt-gewicht Kontakt	Anfall S.O.	Anfall A.P.	Anfall 4-180	B-Mittelöl A.P.	B-Mittelöl Phenole	B-Mittelöl Kres.	Bemerk.
47	8376 1)	560	0,81	841	45,5	25	46,0	0,01	3,4	1) / 218
47	8376 1)	575	0,80	850	48,0	23	49,0	0,02	5,0	
45	8375	561	0,83	842	49,0	26	49,5	0,03	4,3	
45	8375	576	0,95	843	50,0	25	51,0	0,02	9,3	
40	8376	562	0,85	842	48,0	25	48,5	0,01	12,6	
40	8376	577		845	48,0	24	49,0	0,03	35,1	
30	8377	564	0,80	850	40,5	25	41,0	0,03	16,0	
20	8385	565	0,80	865	28,0	23	28,5	0,02	39,4	
10	8386	566	0,77	883	+9,0	22	10,0	0,03	86,6	
2	8387	567	0,70	899	-5,5	21	-6,0	0,02	151,8	
2	8387	578		900	-5,0	18	-6,0	0,04	431,8	
0	8388	568	0,70	899	-4,5	21	-5,0	0,07	750,0	
0	8388	579		902	-5,0	19	-6,0	0,05	668,2	





TITLE PAGE

2. Der Einfluss des Hydrierungsgrades (ΔP. des B-Mittelöls) auf die Ergebnisse der 8376/6434 Verarbeitung von B-Mittelöl Scholven.
Influence of the degree of hydrogenation (ΔP of B middle oil) on the results of 8376/6434 working of B-middle oil Scholven.

Frame Nos. 10 - 20

Hochdruckversuche
Nr 5116.

28.September 1942. Sth/Le.

Der Einfluss des Hydrierausgangs a (Ap. für B-Mittelöle) auf die Ergebnisse der 6376/643: Verarbeitung von B-Mittelöl Scholven.

Zusammenfassung.

1.) Scholvener Verölungsmittelöl wurde über Kontakt 6376 bei verschiedenen Temperaturen auf B-Mittel-Anilinpunkt 50, 45, 40, 39 und 32 hydriert. Die B-Mittelöle wurden über Kontakt 6434 destilliert.

2.) Der Einfluss der Vorhydriertemperatur auf B-Mittelöl-Anilinpunkt, Phenolgehalt, Basenzahl und Benzinderbarkeit liegt in der erwarteten Richtung. Er ist zwischen 21 und 22,5 MV sehr gering, unterhalb 21 MV sehr stark. Es kann angenommen werden, dass das Hydrieroptimum nur wenig oberhalb 22,5 MV liegt.

3.) Der Einfluss der Vorhydriertemperatur auf die Eigenschaften des 6376-Benzins ist viel geringer als auf die Mittelöleigenschaften.

4.) Der B-Mittelöl-Anilinpunkt hat auf die Qualität des 6434-Benzins folgenden Einfluss: Mit sinkendem B-Mittelöl-Anilinpunkt steigt der Aromatengehalt des 6434-Benzins auf Kosten des Paraffingehalts. Einen Einfluss auf die Grund-Oktanzahl des 6434-Benzins hat dies praktisch nicht, wohl aber auf die Bleiempfindlichkeit, die mit sinkendem B-Mittelöl-Anilinpunkt ebenfalls absinkt.

5.) Für die Qualität der Fertigbenzine (= Mischung aus 6376- und 6434-Benzin) gilt ebenfalls etwa das unter 4.) gesagte.

6.) In dem technisch wichtigen Gebiet zwischen B-Mittelöl-Anilinpunkt 50 und 45, wo die Benzinausbeute des B-Mittelöls stark bis ausreichend ist, ist die Abhängigkeit der Raffinationsausbeute, Grund-Oktanzahl und Bleiempfindlichkeit der Benzine vom B-Mittelöl-Anilinpunkt ausserordentlich gering. Es ist anzunehmen, dass auch bis zu B-Mittelöl-Anilinpunkt 42 herunter nur sehr geringe Abhängigkeiten bestehen.

Tauscho gez.einen mit:

Dr.Ilsters
" Grassl
Dr.Ch. Trofimow

ges. Günther.

Untersuchungen:

Fr.Dahl, Fr.Fürst, Fr.Meier, Fr. Littmann.

1.) Zweck und Art der Versuche.

Durch die im folgenden beschriebenen Versuche sollte festgestellt werden, auf welchen B-Mittelöl-Anilinpunkt man in Abhängigkeit von Kontakt 6376 gehen muß, um guten Arbeiten der 6434-Anlage im gewünschten, sowie die Abhängigkeit der Raffinationsqualität vom B-Mittelöl-Anilinpunkt.

Hierzu wurden in einem Versuch von fast 4 Monaten Dauer in einem 200 ccm-Ofen zum Schichtwerk Leuna-Umstellung (= 1271 (Neu Bergbaumaß) 6376-Kontaktöle mit den Anilinpunkten 50, 47, 45, 39 und 32 hergestellt. Versuchsverlauf siehe Tagesblatt I. Die Vorhydrierbedingungen wurden bis auf die Temperatur konstant gehalten (250 at H$_2$, Durchsatz 0,5 kg/l/h, 0,1 % CS_2-Zusatz) und der jeweils gewünschte Anilinpunkt des B-Mittelöls durch die Temperatur eingestellt. Begonnen wurde mit 22,5 HV = 424°C bis Schichten mit Gesamtanilinpunkt 47 bis 50°C waren gesammelt, herausfallende Unebenheiten bedeuten, daß kein genügend Produkt für einen Hauptkontaktversuch vorhanden war, wurde die Temperatur erniedrigt, bis der Anfall an Anilinpunkt 45 hatte, auf die Stufen mit Anilinpunkt 44-47 zusammengesammelt. Auf diese Weise wurden je 50 Ltr. B-Produkt (Benzin + Mittelöl) mit den Anilinpunkten 45, 43, 39 und 32 hergestellt. Die Sammelprodukte wurden destilliert in Benzin -150°C und B-Mittelöl. Die Ergebnisse der Untersuchungen der 6376-Abstreifer, -Benzine und -B-Mittelöle befinden sich auf Tabelle I. Nach Beendigung dieser Versuche wurde die Temperatur normalisiert auf 22,5 HV wie zu Beginn des Versuches eingestellt, um zu sehen, ob die Aktivität des Kontaktes gelitten hat. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	Beginn (April)	Ende (August)
Anilinpunkt Gesamtanfall	49°C	45°C
Anilinpunkt B-Mittelöl	49°C	46°C
Phenolgehalt B-Mittelöl	0,03 %	0,01 %
Basenzahl B-Mittelöl	1,4 mg/l	92 mg/l
	8,2 mg/l	95 mg/l.

Die Hydrieraktivität des Kontaktes hatte nur wenig (von 49 auf 46) nachgelassen. Die Phenolreduktion war nach wie vor ausgezeichnet (0,01 %). Die Fähigkeit des Kontaktes, den Stickstoff aus den Ölen mit NH_3 zu hydrieren, hatte aber so erheblich nachgelassen (Von Basenzahl ca. 5 auf über 30), daß das B-Mittelöl kaum mehr für die 6434-Benzinisierung geeignet sein dürfte.

Nach weiterer 14-tägiger Betriebszeit mit 600 at-Z-Produkt aus Brikettölen wurde schließlich mit P 1271 bei 22,5 HV nur mehr B-Mittelöl-Anilinpunkt 36 und 0,06 % Phenolen und Basenzahl 34,7 erhalten. In dieser 14-tägigen Periode war also auch die Hydrieraktivität des Kontaktes genügend vermindert.

Der Kontakt wurde nun mit Luft H_2-Gemisch abgebrannt und mit einer Mischung aus Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff bei 250 at H_2 und 22,5 HV geschwefelt. Mit den so regenerierten Kontakt wurde aus P 1271 bei 22,5 HV B-Mittelöl mit Anilinpunkt 45, 0,01 % Phenolen und Basenzahl 10,4 erhalten. Der regenerierte Kontakt ist frischen also nicht gleichwertig. Die gesamten Regenerierungen mit P 1271 bei 22,5 HV gibt folgende Übersicht:

-3-

	Beginn des Versuches (Frischkontakt)	Ende des Versuches	Nach der Periode mit B-Produkt des Primärbitumen	Nach der Regenerierung
Datum 1942	27.6.	17.8.	31.8.	6.9.
Anilinpunkt Abstreifer	49	43	36	42
" B-Mittelöl	49	46	36	43
Phenole B-Mittelöl	0,05	0,01	0,06	0,03
Bromzahl B-Mittelöl	4,8	36,0	34,7	10,6

Die B-Mittelöle wurden dann jeweils in einem Versuch in 50 cm-Öfen benzinisiert. Der 6434-Kontakt für alle 5 Versuche wurde aus einer Flasche entnommen, sodass gleichbleibende Kontaktaktivität für alle 6434-Versuche gewährleistet ist. Bei der Benzinierung wurden wiederum alle Bedingungen bis auf die Temperatur konstant gehalten. Diese wurde so gewählt, dass im Abstreifer ca. 50 % Benzin und 50 % bis 100°C siedende Anteile enthalten waren, jedoch nicht über 22,5 MV hinaus gesteigert. Die übrigen Bedingungen waren: Kontakt: 6434 + Pillen, Druck 230 at H_2, Durchsatz 1,5 kg/l/h; 2,7 atm Gas/kg Öl, Gehalt von 0,75 % CS_2 auf Öl. Nach jeweils ca. 5 Tagen Versuchsdauer wurde das 6434-C-Mittelöl rückgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde dann die grosse Benzinuntersuchung durchgeführt. Die Ergebnisse der Benzinierungsversuche befinden sich auf Tabelle II.

Auf Tabelle III sind nochmals die wichtigsten Zahlen aus Vorhydrierung und Benzinierung angeführt sowie die Untersuchung der Fertigbenzine (= der Mischungen der Benzine aus Vorhydrierungs- und Benzinierungsstufe.)

2.) Diskussion der Ergebnisse auf Tabellen I bis III.

Auf Tabelle I fällt folgendes auf (vgl. hierzu Kurvenblatt XI):

1.) Die Hydrierwirkung des Kontaktes ist oberhalb 21 MV ziemlich wenig, unterhalb 21 MV stark temperaturabhängig. Es ist anzunehmen, dass das Hydriermaximum ähnlich wie beim Kontakt 7846 Mo (vgl. Zusammenstellung 1910/11a 9th. V.S.S., 1941) bei 22,5 MV oder knapp darüber liegt. Entsprechend dem fallenden Anilinpunkt des B-Mittelöls steigen spezifisches Gewicht, Phenolgehalt, und Bromzahl des B-Mittelöls mit sinkender Temperatur, was starkes Absinken der Benzinierbarkeit des B-Mittelöls mit fallender Vorhydrier-Temperatur bedingt. Ein B-Mittelöl-Anilinpunkt von 46-47°C kann eben noch als genügend betrachtet werden, um ein klar gut verwendbares Produkt zu erhalten.

2.) Die Unterschiede in der Siedekurve bzw. im Benzingehalt des Abstreifers beruhen nur auf die Verwendung verschiedener Chargen p 12Tl, ebenso die Unterschiede in den Benzinsiedekurven.

3.) Der Anilinpunkt und damit die Lösungsstärke des Benzins hat nur sehr wenig von der Verdrängertemperatur abhängig, jedenfalls viel weniger als der Anilinpunkt des Mittelöls.

4.) Die Ölmischung sind im wesentlichen durch die Siedekurve des Verdrängerbenzins bestimmt; die geringen Unterschiede in der Zusammensetzung sind auf die Ölausbeute praktisch ohne Einfluß.

Zu Tabelle II ist zu bemerken:

1.) Die Abhängigkeit der Benzinausbeute vom B-Mittelöl-Anilinpunkt wurde schon bei Tabelle I unter 1.) dargelegt.

2.) Die Benzine (bis auf das aus dem B-Koks A mit Anilinpunkt 37) wurden auf eine gleiche Siedekurve gestellt.

3.) Die Zusammensetzung der 6434-Benzine ist von Anfangsverdrängerdruck des B-Mittelöls in der Weise abhängig, daß mit niedrigem B-Mittelöl-Anilinpunkt im wesentlichen die Aromaten auf Kosten der Paraffine anwachsen.

4.) Auf die Grundverbrauchszahl haben die unter 3 beschriebenen Verschiedenheiten der Benzinzusammensetzung so gut wie keinen Einfluß, wohl aber auf die Klopffestigkeit, die als maßgebender Anhaltspunkt der Benzine (2 und 29 %) von 19,6 auf 14,3 sinkt.

5.) Der 6434-B-Mittelöl-Anilinpunkt liegt jeweils um 2 bis 3 Punkte höher als der Anilinpunkt des 6434-Frischverdrängers (m3376-B-Mittelöls)

6.) Bemerkenswert ist, daß das B-Mittelöl mit Anilinpunkt 29 sich mehr, wie erwartet, schlecht, aber ohne merkliches Abfallen der 6434-Aktivität verschlechtern ließe.

Auf Tabelle III ist nichts (vgl. hierzu Farbenblatt III):

1.) Vergleichend diskutierbar sind nur die ersten 4 Benzine. Das fünfte fällt in der Siedekurve stark heraus.

2.) Die Zusammensetzung der Benzine ändert sich ähnlich wie die der Benzine auf Tabelle II. (s.o.)

3.) Auch hier ist höchstens ein minimales Absinken der Zusammensetzung auf die Grundverbrauchszahl festzustellen, vermutlich, weil hier die Paraffine ähnlich gute Ölzusammenhalt haben wie die Aromaten. Die Höhe der Grundzahl der Benzine ist im wesentlichen eine Funktion ihrer Siedekurve (ϑ = 100°C).

4.) In dem [illegible] Gehalt [illegible] B-Mittelöl-Anilinpunkt [illegible] wie in, wo die Benzinzusammensetzung auf Tabelle II und III die Grundzahl ist, ist die Abhängigkeit der Benzinzusammensetzung, Benzin-Grundzahl und Siedekurve [illegible] für Verdrängeröle von B-Mittelöl-Anilinpunkt [illegible]

Tabelle I.

Vorhydrierung. Kontakt 8576, 250 at, Durchsatz 0,8, Steinkohlen-Verflüssigungs-Mittelöl

Temperatur °C		22,5/434	21,2/411	20,9/407	20,8/400	20,2/393
Anfall:	spez.Gewicht	0,847	0,865	0,870	0,874	0,880
	Anilinpunkt	48	45	43	41	41
	S.Z.	110	122	127	130	136
	% -150°	8	7	3	4	3
	% -180°	19	18	14	12	13
	% -225°	44	25	33	34	33
	S.E.	310/98	313/ 98	319/ 98	316/ 98	315 / 98
Benzin:	% im Anfall	15,5	9,6	12,2	11,0	13,0
	spez.Gewicht	0,770	0,775	0,775	0,778	0,780
	A.P. 1/11	39/42	37/42	37/41	36/42	35/41
	S.Z.	85	90	88	91	92
	% -100°	27	17	22	12	13
	S.E.	150 / 98	150 / 98	15 /98	150 /98	167 / 99
	% Paraffine	6	6	4	6	7
	Naphthene	90	88	89	86	85
	Aromaten	3	6	6	7	7
	Ungesättigte	1	0	1	1	1
	O.Z.Kat./N.O.Z.	79,0/87,5	69,5/87,0	71,0/87,0	68,0/84,5	68,5/85,0
	Jodzahl	0,7	4,3	8,4	2,4	4,3
B-Mittelöl:	% im Anfall	84,8	90,4	87,8	89,0	89,0
	spez.Gewicht	0,866	0,876	0,877	0,883	0,893
	A.P.	50	47	48	39	32
	S.Z.	130	155	164	177	170
	% -225°	39	29	27	24	24
	% -300°	97	93	93	91	92
	S.E.	313 / 99	320 / 98	312 / 99	312/98	318 /99
	% Phenolgehalt	0,07	0,04	0,01	0,20	0,90
	Basenzahl	7,3	11,6	12,2	22,3	217,8
	Ammoniakgehalt	62	55	55	21	5
Ofen/Blatt		1/4608	1/4608	1/4608	1/4608	1/4608
Betriebsstunden	Datum 1942	24.4.-12.5.	19.5.-4.6.	6.6-26.6.	2.7-22.7.	25.7.-11.8.
	von	1	960	990	1640	2142
	bis	450	970	1560	2090	2570
Basenzahlen von einzelnen Tagen:		1,4; 8,2	6,0	4,8; 7,2	24,1	-

erheblich geringer. Es ist anzunehmen, dass auch bis zu B-Mitteln Anlagen mit 42 Durchsätzen nur geringe Abwasserkosten bestehen."

Versuch II.

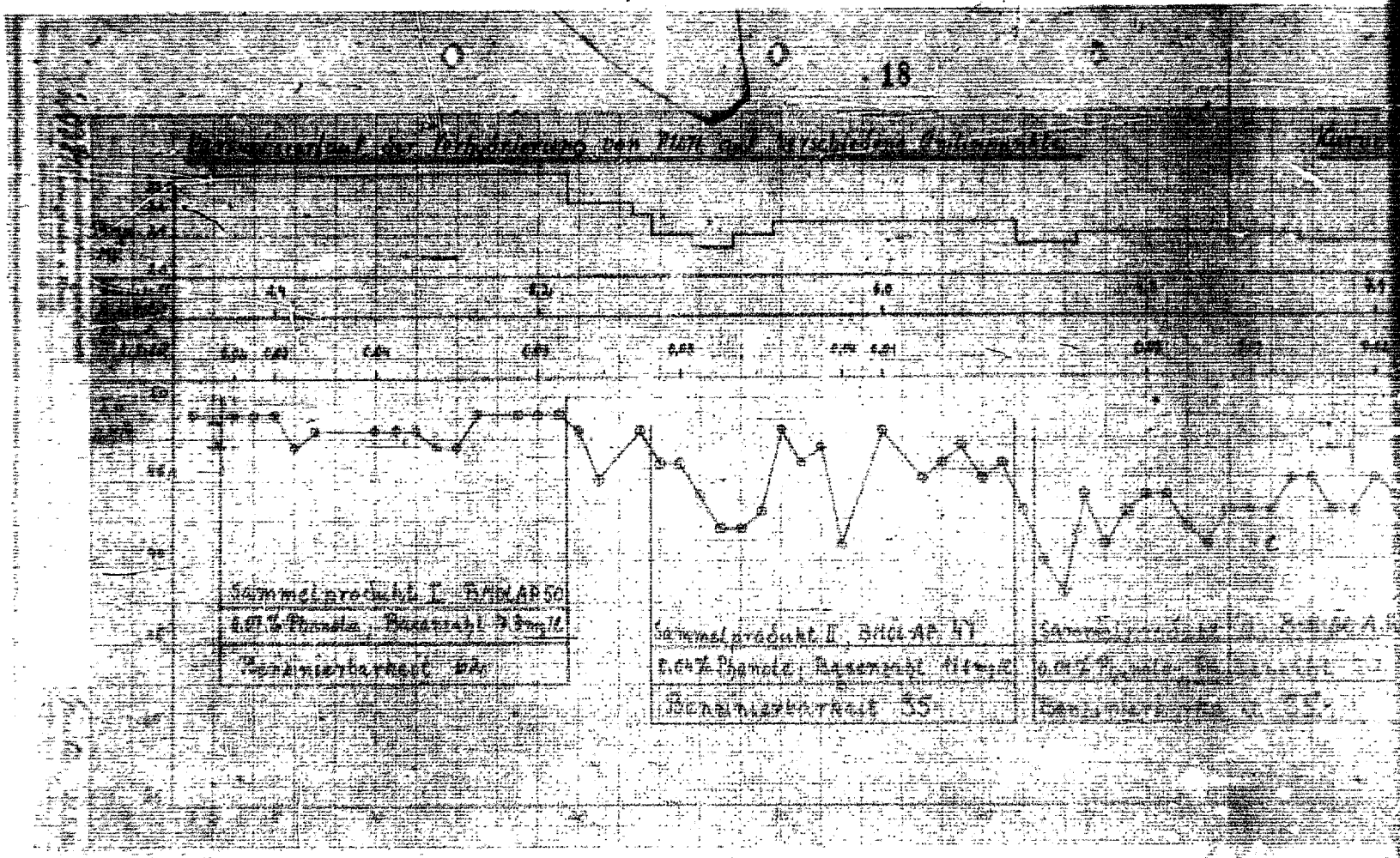
Benzinierungen, Ma.6434, 250 at, Durchsatz 1,5 b_D+3-Mittelöl von Zwi.I.

Anilinpunkt des B-Mittelöls B_aK_a des B-Mittelöls	50 7,3	47 11,5	46 3,2	39 85,8	32 211,9
Temperatur ME/°C	19,5/382	21,0/406	21/408	22/425	22,5/434
spez.Gewicht Abstr. % -150° unstab. Benzinierbarkeit	0,737 52 53	0,760 60 39	0,760 59 35	0,780 51 21	0,850 15 3
stabilisierten Benzin % in Abstreifer Leistung Vergasung	56 0,73 22,0	52 0,69 24,6	50 0,75 20,1	43 0,52 24,5	15 0,21 7,1
spez.Gewicht Anilinpunkt I/II	0,730 52/53	0,727 51/54	0,729 50/53	0,744 43/52	0,770 32/45
B_aB_a % -70°C 100°C 150°C E.P.	35 11 56 97 253/98	45 13 52 93 150/98	55 5 52 93 158/97	60 5 56 99 150/99	71 3 37 91 140/96
% Paraffine Naphthene Aromaten Ungesättigte	43 54 2 1	43 52 4 1	40 55 4 1	34 53 10 3	23 56 20 1
O.Z. Motor M. + 0,2 Pb	74,1 93,7	74,2 92,2	74,1 90,8	73,8 88,3	71,2 ca.85,3
Jodzahl	0,8	2,2	0,6	23,29	5,2
C-Mittelöl: Anilinpunkt Siedeende	53 275	49 305	43 300	41 289	34 c 235
Abklingen	ohne	ohne	ohne	ohne	stark
Gfan / Datum 1942 Blatt Betriebsstunden	2 /24.5. 4645 220	5 /21.6. 4864 289	13 /12.7. 4715 254	4/3.8. 4737 257	5/25.8. 4766 156

Tabelle III.

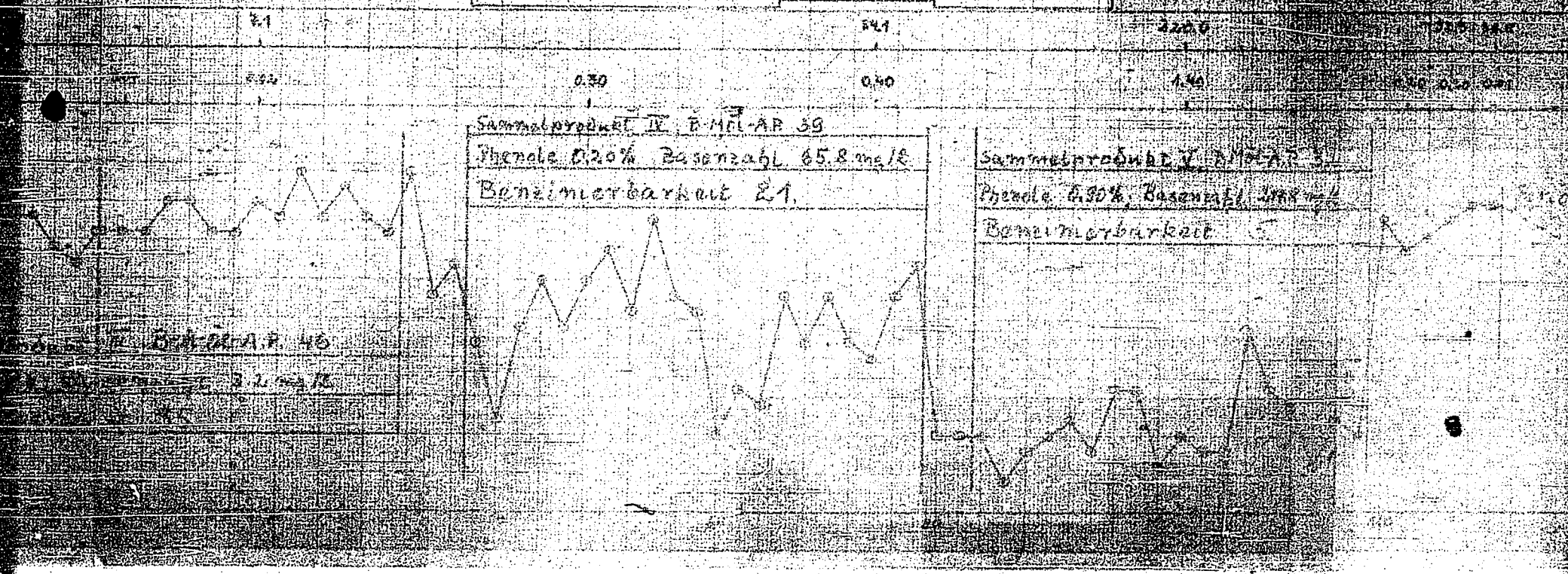
Fertigbenzine (Mischungen aus 8376- und 6454-Benzin).

Toshyäriser-Temp. MV	82,5/454	21,2/411	20,9/407	20,5/400	20,0/372
% Benzin im 8376-Anfall	15,5	9,6	12,2	11,0	11,0
B-Mittelöl-Anilinpunkt	50	47	44	28	32
Dasenzahl des B-Mittelöls	7,9	11,6	3,2	85,8	217,8
6454-Temperatur	39,5/382	21,0/408	21,0/408	22,0/425	22,5/434
Benzinlöslichkeit des B-Mittelöls	62	33	35	21	8
Mischung:					
Teile 8376-Benzin	20	12	14	13	13
Teile 6454-Benzin	80	88	85	87	87
Fertigbenzine					
spez. Gewicht	0,738	0,730	0,740	0,750	0,771
Anilinpunkt I/II	50/51	50/52	48/51	42/51	32/48
S.B.	50	48	58	57	75
% -70°	5	19	2	2	-
100°	52	58	48	50	36
150°	98	98	95	98	92
S.E.	150/98	150/99	160/97	150/98	160/98
% Paraffine	54	38	36	31	23
Naphthene	43	58	59	56	60
Aromaten	2	3	4	10	16
Ungesättigte	1	1	1	3	1
Jodzahl	0,8	2,2	2,1	18,8	3,5
O.Z. Motor	73,2	74,0	72,0	73,3	70,8
Motor + 0,12 Pb	92,6	93,7	90,3	86,8	ca. 85,5
Empfindlichkeit	19,4	17,7	18,3	13,3	14,7

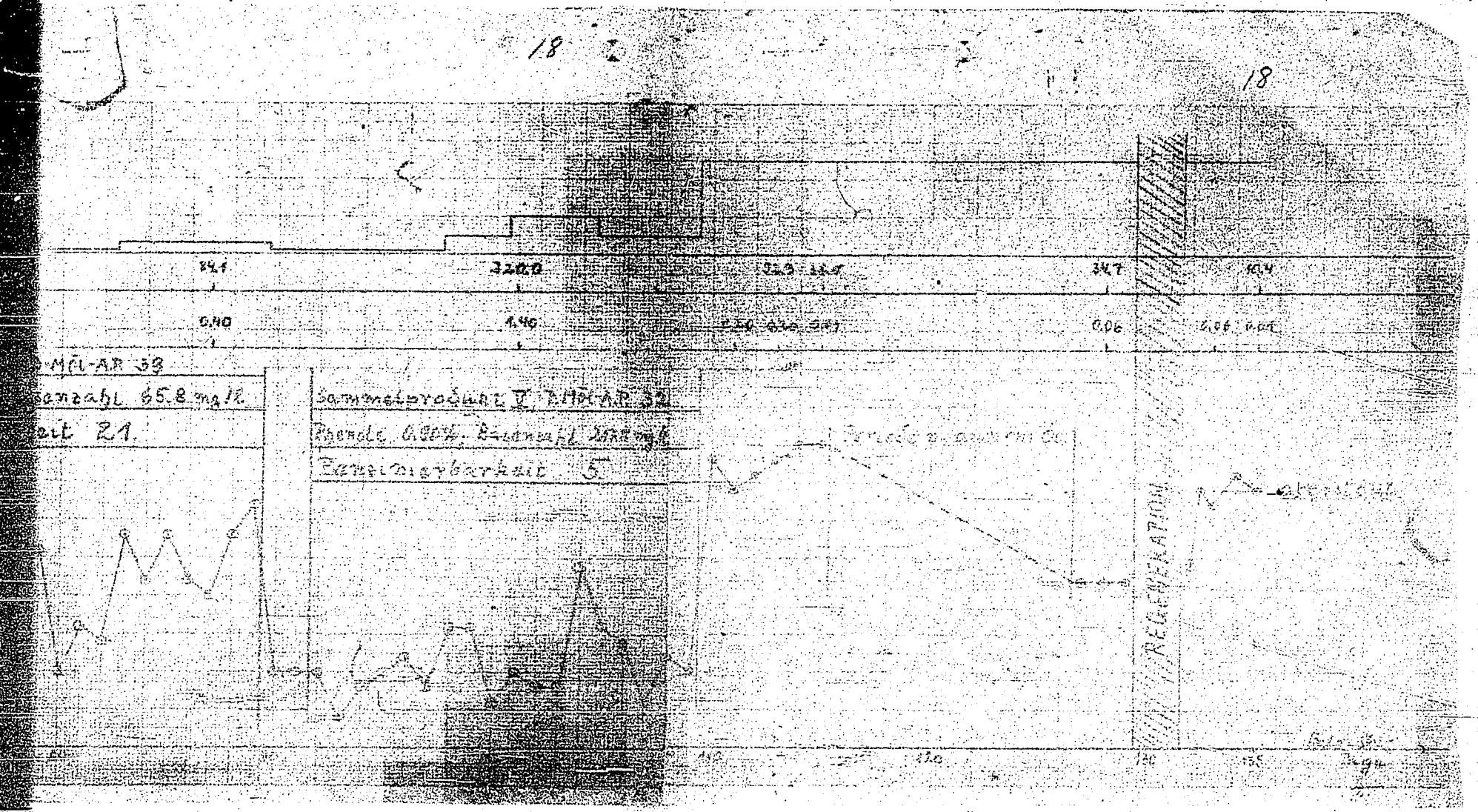

Sammelprodukt I
Sammelprodukt II

18

Kurvenblatt I



18


84,1
3200
343
0,40
1,40
0,06
MÄR-AP 33
Sammelprobe 658 mg/l
Zeit 21.
Sammelprobe I MÄR-AP 32
Probe 6852 Bsb5 1200 mg/l
Entnahmestelle 5
REGENERATION

Hochdruckversuche
Ia. 558

23. Mai 1942. Gth/Ge-1

21

Über die Wirkung von W, V, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Hydrierkontakten.

Zur Zusammenfassung.

1.) Durch Variation der Mengen aktiver Zusätze auf Tonerde und Prüfung der so erhaltenen Kontakte unter Verhydrierbedingungen wurden Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß dieser aktivierenden Zusätze auf die Hydrier- (und Raffinations-) Aktivität der Kontakte erhalten.

2.) Die Versuche wurden in 30 ccm-Bleirohren durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind hinsichtlich Hydrieraktivität gut reproduzierbar.

3.) Steigende Mengen (WO_3 : Ni_2O_3 = 5 : 1) im Bereich 150 - 600 g pro Liter Kontakt bewirkt eine zuerst steilere, später schwächere Steigerung der Hydrieraktivität. Raffinationswerte wurden nicht bestimmt.

4.) Tonerde-W- bezw. Tonerde-W-V-Kontakte haben nur sehr geringe Hydrier- und Raffinationswirkung. Schon durch Zugabe geringer Mengen Ni werden große Effekte erzielt. Weitere Mengen Nickel bringen dann weitere geringe Steigerungen der Hydrierwirkung.

5.) Bei Gegenwart von Ni oder Ni + V auf Tonerde bewirkt steigender Wolfram-Gehalt im Gebiet 150-250 g WO_3/Liter Kontakt ein relativ schwaches Ansteigen der Hydrierwirkung (Mäßlinpunkt 45 auf 47).

6.) Zusätzlicher Vanadin zu Tonerde-W-Ni- bringt zum mindesten keine Verbesserung der Hydrierwirkung.

7.) Vanadin kann in Tonerde-W-Ni-Kontakten weder das Wolfram noch das Nickel auch nur teilweise hinsichtlich Hydrier- (und Raffinationswirkung ?) ersetzen.

8.) Ersetzt man in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt das Nickel durch Kobalt, so geht die Hydrierwirkung fast ganz verloren, die Raffinationswirkung bleibt aber weitgehend erhalten. Zusätzliches Eisen zu Tonerde-W-Ni scheint eine schwache Inaktivierung des Kontaktes hinsichtlich Hydrierung zu bewirken.

9.) Mit zwei Kontakten, die sich von 8976 nur dadurch unterschieden, daß sie im Träger noch etwas Kieselsäure enthielten, wurde im Abstreifer eine etwas höhere Vanadinkonzentration als bei Kontakt 8976 (reiner Tonerdeträger) gefunden.

Gemeinsam mit

Dr. Petzold Ing. v. Miner
" Günther " Pirot
" Rotter " Wittmann.
D.Chr.Fiedler

gez. Günther

2W294

In Zusammenarbeit mit Herrn v. Meyer wurde eine grössere Anzahl Vanadinoxidkontakte auf Tonerdebasis hergestellt und in 30 ccm Blei-bädern geprüft. In einzelnen wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

1.) Der Einfluss wechselnder Mengen (WO_3 + Bi_2O_3) bei Zusatz-bestimmter Verhältnis der Komponenten zu Gel auf aktiver Tonerde.

2.) Der Einfluss abgestufter Mengen Bi_2O_3 bei Gegenwart von

a) 253 g WO_3/Ltr.

b) 150 g WO_3/Ltr. + 25 g V_2O_5/Ltr. auf aktiver Tonerde.

3.) Der Einfluss abgestufter Mengen WO_3 bei Gegenwart von

a) 47 g Bi_2O_3/Ltr.

b) 25 g Bi_2O_3/Ltr. + 24 g V_2O_5/Ltr. auf aktiver Tonerde.

4.) Der Einfluss abgestufter Mengen V_2O_5 bei Gegenwart von 150 g WO_3 + 47 g Bi_2O_3 auf aktiver Tonerde.

5.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Bi_2O_3 durch die gleiche Gewichtsmenge V_2O_5 in einem Tonerde-W-Bi-Kontakt.

6.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des WO_3 durch die äquivalente Menge V_2O_5 (ein W durch zwei V ersetzt) in einem Tonerde-W-Bi-Kontakt.

7.) Der Einfluss teilweisen oder völligen Ersatzes des Bi_2O_3 durch äquivalente Mengen Fe_2O_3 oder Co_2O_3 in einem Tonerde-W-Bi-Kontakt.

8.) Eine Anzahl weiterer Kontakte wurde in einzelprobeartigen Einzelversuchen geprüft.

Die Ergebnisse der Reihen 1) und 2a) stammen aus älteren teilweise schon zusammengestellten Versuchen, bei denen noch nicht die Ausbeutezahlen bestimmt wurden.

In einer Serie von 4 Versuchen wurden jeweils drei der neu zu prüfenden Kontakte eingebaut, im vierten Versuch eine bestimmte Charge 8575 als Standart- bezw. Vergleichskontakt. Mit dem Standart-Kontakt wurde durchweg Mittelöl-A.P. 48 bis 48 erhalten, womit eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche hinsichtlich Hydrieraktivität der Kontakte gewährleistet ist. Die Raffinationseigenschaften (Phenole, Stickstoff) sind hingegen wenigen reproduzierbar [1], und geben nur rohe Anhaltspunkte für die Raffinations-Aktivitäten der Kontakte. Die apparativ bedingte Streuschwankungsbreite der Essenzahlen wird auf ± 20 geschätzt. Bei einzelnen Kontakten, vor allen der Reihe 8, wurden auch interessante Ergebnisse hinsichtlich der Spaltaktivität der Kontakte erhalten.

---

1) Vgl. Bericht 20 190 i 94h. 21.4.42.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1.) Der Einfluss steigender Mengen (WO_3 + Ni_2O_3) bei gleichbleibendem Verhältnis der Komponenten von ca. 2:1 auf aktiver Tonerde.

Vers. No.	g WO_3/Ltr.	g Ni_2O_3/Ltr.	Kont. No.	A.P. n'D1	Bromzahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
62	126	24	8354	42	—	0,02	—
63	159	31	8355	42	—	0,02	—
64	210	40	8356	47	—	0,02	—
(x)	253	47	8376	47	5,0	0,02	24
121	337	63	8452	46	—	0,02	—
123	422	78	8453	47	—	0,02	—
124	506	94	8454	48	—	0,05	—

Die Hydrierwirkung der Kontakte steigt mit zunehmender Menge aktives Metall und zwar bis 350 g ziemlich stark, darüber nur mehr schwach. Raumzahlen wurden hier noch nicht bestimmt.

2.) Der Einfluss von steigenden Mengen Ni_2O_3 bei Gegenwart von

a) 253 g WO_3 b) 150 g WO_3 + 25 g V_2O_5 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr. Kontakt	g V_2O_5	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. n'D1	Bromzahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
187	253	—	0	8564	?	—	—	—
204	253	—	10	8563	40	—	—	—
180	253	—	20	8551	45	—	—	—
194	253	—	25	8552	43	—	—	—
195	253	—	30	8550	46	—	—	—
203	253	—	40	8549	41	—	—	—
x.St.	253	—	47	8376	47	5,0	0,02	24
431	150	25	0	8742	-0,5	81,0	0,24	1
429	150	25	12	8741	+ 30,5	21,8	0,05	22
419	150	25	24	8740	+ 33,5	11,6	0,06	25
381	150	25	33	8705	+ 45,0	11,4	0,03	25
420	150	25	47	8699	+ 39,0	14,6	0,03	25

Die nickelfreien Kontakte sind jeweils sehr wenig aktiv. Schon sehr geringe Mengen Nickel wirken aber sehr stark, und zwar bei Gegenwart von 253 g WO_3/Ltr. Kontakt stärker als bei Gegenwart von 150 g WO_3 und 25 g V_2O_5/Ltr. Kontakt. Sofern es die Raffination zuläßt (was in Versuchen in grösseren Ofeneinheiten festgestellt werden müsste), läßt sich die Hydrieraktivität im Gebiet A.Z.40bis 50 bei Gegenwart von 250 g WO_3/Ltr. Kontakt mit der Ni-Menge gut steuern. Vergleiche hierzu auch Kurvenblatt I.

Die Werte der Versuche 203 und 391 fallen im Ergebnis aus den Reihen heraus.

3.) Der Einfluss steigender Mengen WO_3 bei Gegenwart von a) 47 g Ni_2O_3 b) 25 g Ni_2O_3 + 24 g V_2O_5 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr.	g V_2O_5 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.Z. n'/01	Basenzahl	Phenolgehalt	% -180° in Anteil
432	150	---	47	8743	43	12,1	0,05	21
405	200	---	47	8753	43	13,0	0,12	23
K.St.	253	---	47	8376	47/	5,0	0,03	24
419	150	24	25	8740	34	11,6	0,06	25
422	253	24	25	8757	45	12,6	0,03	22

Die Unsicherheit der Werte ist bei diesen beiden Reihen noch relativ hoch, da nur 3 bzw. 2 Werte vorliegen. Die Steigerung des WO_3-Gehaltes von 150 auf 250 g/Ltr. bei Gegenwart von viel Ni hat nur wenig Einfluss auf die Hydrierwirkung. Von grösserem Einfluss ist die Wolframmenge bei Gegenwart von wenig Ni (und V). Vergleiche auch Kurvenblatt II. Weitere Versuche in der Reihe akt. Tonerde + 47 g Ni_2O_3/Ltr. + x g WO_3/Ltr. sind geplant.

4.) Der Einfluss steigender Mengen V_2O_5 bei Gegenwart von 150 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3	g V_2O_5	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.Z. n'/01	Basenzahl	Phenolgehalt	% -180° in Anteil
	pro Ltr. Kontakt							
432	150	0	47	8743	43	12,1	0,05	21
429	150	25	47	8689	39	11,6	0,03	25

Auch hier ist die Zahl der Versuche (2) für die Abtastung von Gesetzmässigkeiten zu gering. Es ist danach aber wahrscheinlich, dass zusätzliches Vanadin für einen Tonerde-W-Ni-Kontakt, der schon mindestens mässig gut hydriert, keine Steigerung der Hydrieraktivität mit sich bringt.

5.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Mo_3 durch die gleiche Gewichtsmenge V_2O_5 in einem Tonerde-V-Mi-Kontakt.

Vers. No.	g MO_3 pro Ltr. Kontakt	g V_2O_5	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. n'01	Naphthalinzahl	Phenolgehalt	δ -190 in Anfall
432	150	0	47	8743	43	12,1	0,05	21
429	150	17	30	8744	29,5	6,5	0,03	20
419	150	23	24	8740	33,5	11,6	0,06	25
426	150	30	17	8745	33,0	12,4	0,03	20
427	150	47	0	8746	-2,5	846,6	0,17	10

Die Hydrierwirkung des Ni kann durch Vanadin auch nicht teilweise ersetzt werden. Auf Kurvenblatt I sind (u.a.) die Kurven der

Reihe 2b: Tonerde + 150 g MO_3 + 25 g V_2O_5 + x g Ni_2O_3 und

Reihe 5: Tonerde + 150 g MO_3 + (47-x) g V_2O_5 + x g Ni_2O_3 in seinen Diagramm gezeichnet. Bei x = ca. 17 schneiden sich die Kurven. Bis zu x = 25 enthalten die Kontakte der Reihe 2b) mehr Vanadin als Ni der Reihe 5.), über x = 25 enthalten sie der Reihe 5) mehr Vanadin als die der Reihe 2b). Es ist auffällig, daß von je zwei Kontakten, die gleich viel MO_3 und Ni enthalten und sich nur in ihrem Vanadingehalt unterscheiden, jeweils der Kontakt mit dem höheren Vanadingehalt schlechter hydriert. In der Raffinationswirkung ist allerdings Ni nicht völlig durch Vanadin ersetzbar.

6.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des MO_3 durch die äquivalente Menge V_2O_5 (also 7 durch rund 5 ersetzt) in einem Tonerde-V-Ni-Kontakt.

Vers. No.	g MO_3 pro Ltr.	g V_2O_5 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. n'01	Naphthalinzahl	Phenolgehalt	δ -190 in Anfall
388	232	0	33	8712	45,5	6,1	0,01	24
390	203	19	33	8715	44,0	10,7	0,01	25
391	174	38	33	8714	39,0	7,8	0,01	25
392	116	76	33	8715	30,0	15,7	0,01	33
397	58	114	33	8724	8,0	114,0	0,01	20
399	29	131	33	8725	-1,5	793,6	0,11	15
400	0	150	33	8726	-8,5	2091,0	1,00	13

Weder die Hydrier- noch die Raffinationswirkung des MO_3 sind durch V zu ersetzen. Die Versuche sind neben den Kurven der Versuchsreihen 3a) und 3b) (Einfluss des P-Gehaltes bei gegenwart konstanter Mengen Ni bezw. Ni + V) auf Kurvenblatt II aufgezeichnet. Die drei Kurven liegen nach steigendem Ni-Gehalt der Kontakte als Parameter

geordnet, annähernd parallel übereinander, und es sieht demnach so aus, als ob das Vanadin keinen nennenswerten Einfluss auf die Hydrieraktivität der Kontakte hat. Die obigen Ergebnisse sind also vermutlich allein durch den WO_3-(und Ni-)-Gehalt der Kontakte gegeben. Ersatz grösserer Mengen WO_3 durch V_2O_5 wirkt sich auch sehr ungünstig auf die Raffinationswirkung der Kontakte aus.

7. Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch Äquivalente Mengen Fe_2O_3 oder Co_2O_3 in einem Tonerde-W-Ni-(V)-Kontakt.

Vers. No.	g WO_3	g V_2O_5	g Ni_2O_3	g Fe_2O_3	g Co_2O_3	Kont. No.	A.P. E-Öl °C	Basen-zahl	Phenol-gehalt	% Bi -180 im Anfall
	pro Liter Kontakt									
420	150	25	47	—	—	8689	39	11,6	0,05	25
384	150	25	23	24	—	8707	22,5	17,3	0,07	23
383	150	25	—	47	—	8706	-5,5	—	0,09	19
407	150	25	—	—	47	8735	0,5	15,8	0,10	20
419	150	25	23	—	—	8740	33,5	11,6	0,06	25

Ersetzt man in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt das Ni durch Fe, so geht die Hydrierwirkung bei teilweisem Ersatz stark, bei völligem Ersatz praktisch vollständig zurück. Co ist nur unwesentlich besser als Eisen. Überraschend ist aber, dass der Kobaltkontakt trotz seiner geringen Hydrierwirkung die Stickstoffverbindungen zum mindesten ähnlich gut entfernt wie der Nickelkontakt. Von dem Versuch mit dem Eisenkontakt hat die Basenzahl des E-Mittelöls versehentlich nicht bestimmt werden. Eine Wiederholung dieses Versuches erscheint aussichtsreich.

Beim Vergleich der Versuche 384 und 419 (dieser gehört eigentlich nicht in diese Reihe) fällt auf, daß Zusatz von Eisen zu einem Tonerde-W-Ni-Kontakt mässiger Hydrieraktivität keine Erhöhung derselben bringt, ja, vermutlich sogar eine Desaktivierung des Nickels bewirkt (mit ausschließlichem Fe ist der A.P. um 11° tiefer !).

8.) Einzelne weitere Kontakte.

Vers.-No.	Zusammensetzung des Kontaktes Bei 8376: Erläuterungen zum Kontakt	Kont.-No.	A.P. n-M'Gleichl	Rasen-Gleichl	Phenol-Gehalt	% M -350 in Anfall
Mittel 418	8376 Durchschn. Probe Einb. Kr 501, P. 4-8. 8376, Pass 302-373	8376 8376	47 43,5	5,0 6,3	0,03 0,03	24 24
428	8376, Ausbau Ofen 325 vom 25.2.42, regn. + geschwefelt	8376	38	14,6	0,06	18
423	253 g WO_3/Ltr. + 47 g Ni_2O_3/Ltr. auf 80 Teilen Al_2O_3 und 20 Teilen SiO_2, ausgefällt	8738	46	7,1	0,01	27
424	253 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3/Ltr. auf 80 Teilen Al_2O_3 und 20 Teilen synth. Zeolith (8752) gemahlen und gepreßt	8739	45	9,7	0,03	30
406	8376 mit 47 g Co_2O_3 statt 47 g Ni_2O_3 a	8734	7,0	15,2	0,10	20
408	akt. Tonerde + 150 g V_2O_5 + 53 g Co_2O_3/Ltr.	8736	0,0	1900,0	0,02	17

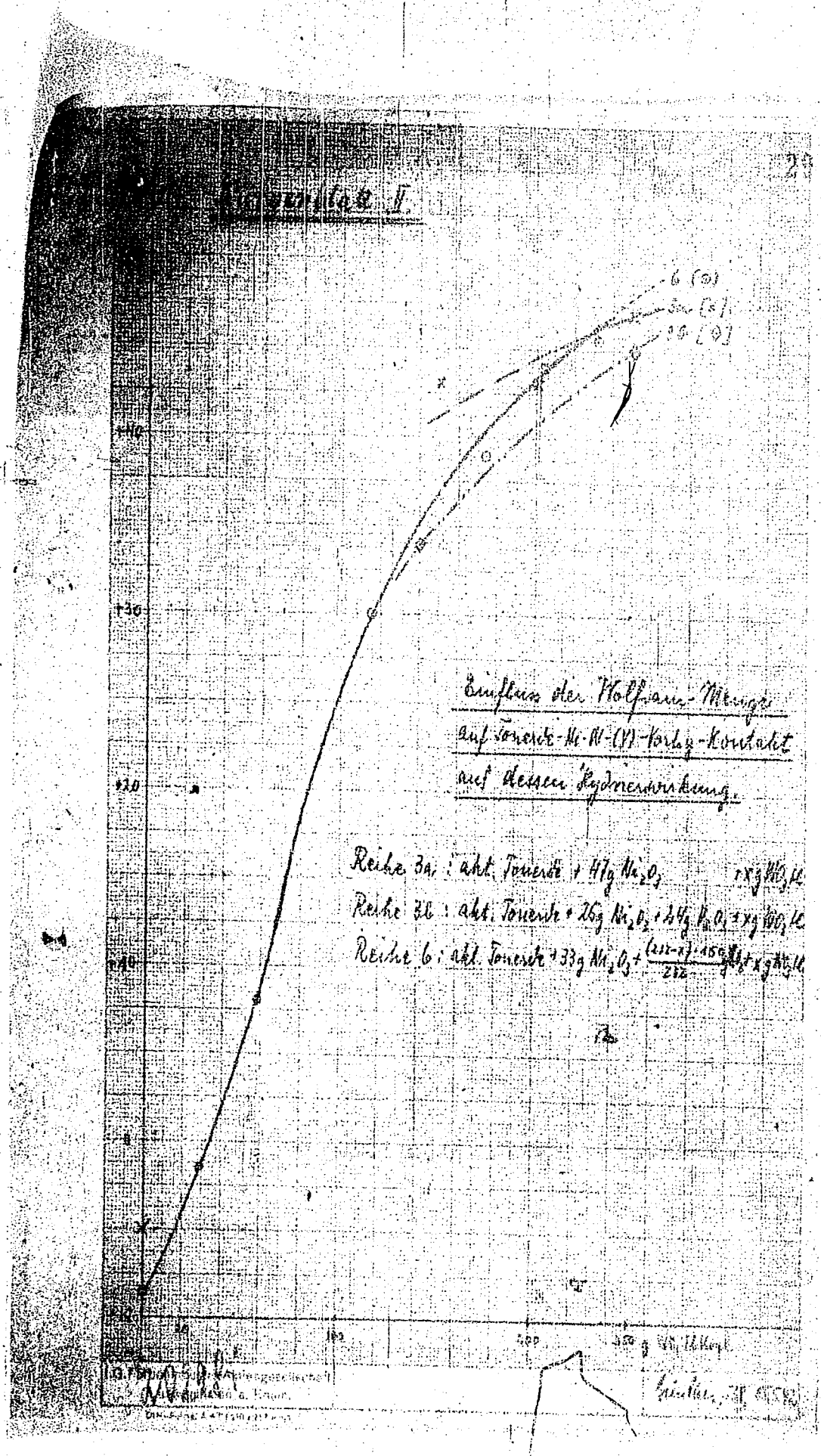
Die Partie 302 - 373 des Kontaktes 8376 ist in Hydrierwirkung und vermutlich auch Raffination einwandfrei.

Der aus Ofen 325 am 25.2.42 ausgebaute Kontakt 8376 (T-Pillen) war 80 Tage mit Steinkohlenschweröl gefahren und gab dann mit P 1271 nur mehr A.P. ca. 20°C. Er wurde daraufhin regeneriert, geschwefelt und in Versuch 428 im Bleibad geprüft. Seine Hydrieraktivität (und vermutlich auch seine Raffinationsaktivität) sind geringer als die eines neuen 8376.

Zwei Kontakte, die sich vom 8376 nur dadurch unterschieden, daß sie im Träger noch etwas Siliciumdioxyd enthielten, gaben praktisch dieselben Hydrier- und Raffinationsergebnisse wie 8376, zeigten aber etwas Spaltung (höhere Benzinkonzentration im Abtreiber).

Versuch 406 bestätigte das Ergebnis von Versuch 407 (Abschnitt 7). Durch teilweisen Ersatz des Ni durch Co in 8376 hat vielleicht eine Möglichkeit gegeben, Kontakte zu entwickeln, die bei mäßiger Aufhydrierung gut raffinieren.

Ein Tonerdekontakt mit nur Vanadin und Kobalt als „aktiven" Komponenten war weder hydrier- noch raffinationsaktiv.


Einfluss der Wolfram-Menge
auf Tonerde-Ni-Ni-(V)-Kohle-Kontakt
auf dessen Hydrierwirkung.
Reihe 3a: akt. Tonerde + 47g Ni_2O_3 + x g WO_3
Reihe 3b: akt. Tonerde + 26g Ni_2O_3 + 44g P_2O_5 + x g WO_3
Reihe 6: akt. Tonerde + 33g Ni_2O_3 + $\frac{(33-x)\cdot 150}{216}$ g H_3PO_4 + x g H_2WO_4
6 (o)
3a (x)
3b (•)
Siedlung, Pl

TITLE PAGE

4. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierungskontaktes 8376 - 7846 # 250 für verschiedene Produkte.
Use of the clay-W-Ni pre-hydrogenation catalyst 8376 - 7846 # 250 for various products.

Frame Nos. 30 - 54

Hochdruckversuche
Lu 856.

30. März 1942. Gt/Ko.

30

Hinsatz des Bunarde-K-Ni-Vorhydrierkontaktes 6376 a 7546 P 850 für verschiedene Produkte. 1)

V.Teil: Pölitzer Sumpf-Produkte, im wesentlichen aus Erdöl.

Zusammenfassung.

1) Wir erhielten aus Pölitz drei Produkte:
   a) Einfüllprodukt Ka 6 + 7 = Sumpfbenzin + Mittelöl aus ca. 80 Teilen Erdöl und ca. 20 Teilen Steinkohle(-produkten). = P 1499
   b) Sumpfmittelöl aus Ka 11 (ohne Benzin) aus Erdöl = P 1500
   c) Sumpfmittelöl aus Ka 13 + 14 (ohne Benzin) aus Steinkohle = P 1501.

2) P 1499 und P 1500 wurden über 6376/6434 auf I-Benzin (-150°) verarbeitet. Mit P 1502 wurden keine Versuche ausgeführt. Es ist anzunehmen, dass mit P 1501 etwa dieselben Ergebnisse erhalten werden wie mit Scholvener S-Mittelöl.(siehe V.Teil?).

3) Das Produkt P 1500 wurde erst auf 20 % Rückstand auf Endpunkt ca. 360°C redestilliert. Die Vorhydrierung des redestillierten Öls über Kontakt 6376 verlief mit Durchsatz 0,8 bei 23,5 MY und 250 at ohne Abklingen. Das Anfallprodukt hatte Anilinpunkt 68, war sehr gut raffinier- und enthielt kein Benzin. Es liess sich trotz hohen Siedeendpunkts sehr gut benzinieren. Das ziemlich stark paraffinische 6434-Benzin mit Endpunkt 142°C hatte die Klopfzahlen Mot/M 012 = 72/92,5.

4) Das Produkt P 1499 wurde ohne Redestillation und einschliesslich seines 5'Benzingehaltes über Kontakt 6376 ohne Abklingen verarbeitet (Bedingungen wie bei P 1500). Der Abstreifer enthielt 22 % Benzin -150°C (gegenüber 18 % im Ausgangsprodukt) und 78 % sehr gut raffiniertes Mittelöl mit Anilinpunkt 66. Verner konnten aus dem Anfall 67 % eines einwandfreien Dieselöls mit der guten Cetanzahl 51,5 herausgeschnitten werden. Das Mittelöl liess sich ebenfalls über Kontakt 6434 sehr gut benzinieren. Das 6434-Benzin mit Endpunkt 158°C hatte die Oktanzahl Mot.Methode/012 = 69/91. Durch Zumischen des Vorhydrierbenzins zum 6434-Benzin sank die Oktanzahl noch auf 66/91.

5) Für die Mischung von jeweils direktraffiniertem Sumpfbenzin + Vorhydrier-Benzin + 6434-Benzin mit Endpunkt 158°C aus Steinkohle bezw. Erdöl kann man folgende Oktanzahlen schätzen:

   Aus Scholvener Kohle: Oktanzahl Motor: 71 Motor + 0,15 Blei: 85-90
   Aus Pölitzer Erdöl: " : 65 " " " : 80.

Gezeichnet mit:

Dr.Peters Trefiaus Dr.Meiser
Dr.Gruss Dr.Zorn " Schilfarth gez. Günther.
Dr.Hatter Fürst " Wittsack.

---

1) Vgl.: I.Teil: Scholvener Öle 1939/41
II.Teil: Hydrierung-Veredlung Lewas 1939/41
IV.Teil: Hydrierabbauversuche Steinkohle-Mittelöle 1941/42.
V.Teil: Veredlungsmittelöl aus rheinischer Braunkohle 1942.

1) Zweck und Art des Versuches.

Wir erhielten von Hydrierwerke Pölitz drei Sumpfphase-Produkte:

Bezeichnung Pölitz	Produkt-Art	Interne Bezeichnung der Hochdruck-Versuche Lu.
Einfüllprodukt Kammern 6+7	Gemisch von Sumpf-Benzin + Mittelöl aus Kohle, Teer, Pech und Erdöl (Kp. ca. 305° aus Erdöl)	P 1499 v. 2.11.41
Mittelöl aus Kammer 11	Erdölsumpfmittelöl	P 1500 v. 2.11.41
Mittelöl aus Kammern 13+14	Mittelöl aus Steinkohleverflüssigung	P 1501 v. 2.11.41

Die nachstehend beschriebenen Versuche sollten Angaben über Ausbeute und Benzinqualität bei 8376/6434-Verarbeitung dieser Produkte auf 87er-Kraftstoff liefern. Mit P 1499 und P 1500 wurden bei 730 at Versuche durchgeführt über Vorhydrierkontakt 8376 (= 7046 W 910) und Benzinier-Kontakt 6434. Das Produkt P 1501 ist ein Kohleverflüssigungsmittelöl aus Scholven oder Gelsenberg sehr ähnlich und wird sich vermutlich auch mit denselben Ergebnissen verarbeiten lassen wie diese Produkte. Infolgedessen wurden mit dem Produkt P 1501 keine Versuche durchgeführt und auf den Tabellen dieses Berichtes Versuche mit Scholvener Verflüssigungsmittelöl (P 1271, ebenfalls ohne Sumpfbenzin) zum Vergleich angeführt. Die Untersuchungen der Produkte P 1499, P 1500, P 1501 und P 1271 befinden sich auf Tabelle I.

2) Verarbeitung des Produktes P 1500.

Das Produkt P 1500 ist ein Mittelöl mit nur 79 % bis 350 bzw. 89 % bis 360°C. Es wurde auf 80 % Rückstand redestilliert und nur das Destillat weiterverarbeitet.

A) Vorhydrierung des redestillierten P 1500 über Kontakt 8376.

300 ccm Ofen 19 v. 9.-25.1.42, Ofenblatt 4459 b,
250 at, 22,5 MV = 434°C, Durchsatz 0,8, 5 cbm Gas/kg Öl, 0,4 % H_2S-Zusatz.

Der zu diesem Versuch verwendete Kontakt 8376 (Fass 77-116) wurde zuerst acht Tage lang in der üblichen Weise mit Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl auf seine Aktivität geprüft. Er gab B-Mittelöl mit Anilinpunkt 41, war also etwas weniger aktiv als die sonst im allgemeinen verwendete Charge Fass 4-8, die B-Mittelöl mit Anilinpunkt 45-47 ergibt. Nach Umstellung auf das Erdölprodukt mit Anilinpunkt 58 und 94 % -350°C siedenden Anteilen sank das spezifische Gewicht sofort von 0,856 auf 0,842 und der Anilinpunkt des Anfalls stieg von 41 auf 65°C. Während der nächsten 16 Tage wurden konstant dieselben Ergebnisse erhalten. Der gesammelte Anfall enthielt kein Benzin -150°C und nur 3-5 % Benzin -180°C. Das Siedeende war gegenüber dem Ausgangsprodukt nur wenig zurückgegangen (von 94 % -350°C auf 97 % -350°C). Als Ver-

gasung wurde ca. 1 % (vermutlich liegt sie noch tiefer) auf eingesetztes Produkt gerechnet. Der gesammelte Anfall des Ofens wurde zur Entfernung gelösten Ammoniaks mit einprozentiger Schwefelsäure gewaschen. Das gewaschene Öl hatte die ausserordentlich gute Bromzahl 0,7 mg Br/1. Die Ergebnisse der Vorhydrierung befinden sich auf Tabelle II, Spalte 1.

B) Benzinierung des P 1500/8376-H-Produktes über Kontakt 6434.

30 ccm-Ofen 11 vom 1.-14.8.48, Ofenblatt 4-97, 250 at, 19 MV= 378°C, Durchsatz 1,6, 2,7 cbm Gas/kg Öl, 0,95 % CO_2-Einsatz.

Infolge seines hohen Wasserstoffgehaltes und seines hervorragenden Raffinationsgrades liess sich das Öl trotz seines hohen Siedeendpunktes von knapp über 350°C ausgezeichnet benzinieren. Bei nur 19 MV = 373°C wurden 68 % bis 150°C siedende Anteile im Abstreifer erhalten. Der 14-tägige Versuch verlief ohne Kontaktabklingen. Das stabilisierte Benzin enthielt 4 % Aromaten, 35 % Naphthene und 61 % Paraffine. Es hatte die guten Klopfzahlen Motor = 72 und Mo + 0,12 % Pb = 92,5. Die Vergasung war, entsprechend der niedrigen Benzinierungstemperatur, mit 19,3 % in der 6434-Stufe ziemlich niedrig. Im Gas waren 80 Gewichtsprozent Butan, im Butan 73 % Isobutan enthalten. Weitere Einzelheiten über die Benzinierung siehe Tabelle III, Spalte 1.

3.) Verarbeitung des Produktes P 1499.

A) Vorhydrierung über Kontakt 8376, Ofenblatt 4355 a, 100 ccm-Ofen.

Das Produkt P 1499 enthält 18 % Benzin bis 150°C. Bis 350°C sieden 82 % des Produktes. Auf Grund seines Anilinpunkts (41) ist anzunehmen, dass ca. 80 % Kritöl-Sumpfphase-Produkt (von Anilinpunkt 56) darin enthalten ist und 20 % Steinkohle-Produkt (von Anilinpunkt -15). Auf Grund der guten Ergebnisse mit dem reindestillierten P 1500 (Erdölprodukt) wurde hier auf eine Redestillation verzichtet und das Produkt P 1499 so, wie es von Pölitz geliefert wurde, also auch einschliesslich des darin enthaltenen Benzins, über Kontakt 8376 verarbeitet. Die Bedingungen der Vorhydrierung waren:

Druck :	250 at
Durchsatz:	0,8 kg/l/h,
Temperatur:	22,5 MV = 434 °C
Gas : Öl :	3,0 cbm/kg
Einsatz zum Öl:	0,4 % CO_2

Der Kontakt (8376, Pass 4-8, Durchschnitt Ka 503) wurde erst 24 Stunden mit P 1871 in der üblichen Weise auf seine Aktivität geprüft. Im Mittelöl wurde dabei Anilinpunkt 49 erhalten; der Kontakt war also einwandfrei.

48 Stunden nach Umstellung auf das Produkt P 1499 war der Ofen wieder im Gleichgewicht. Der Abstreifer hatte das spezifische Gewicht 0,810 und den Anilinpunkt 62. Er enthielt 82 % bis 150°C siedende Anteile (gegenüber 18 % im Ausgangsprodukt) und 97 % -350°C. Der Versuch wurde weitere 19 Tage unverändert gefahren. Die Ergebnisse waren ausserordentlich konstant, trotz des hohen Siedeendes des Ausgangsproduktes zeigte sich keinerlei Kontaktabklingen. Phenolraffination (0,05 %) und N-Raffination (2,4; 0,6; 0,9 mg NH_3/l) waren sehr gut. Aus dem Anfall konnten 67 % Dieselöl mit den Siedegrenzen 175 - 365°C herausgeschnitten werden. Bei einwandfreiem Stockpunkt (-22°C) und Viskosität

-4-

(1,83°E/20°C) hatte das Öl die gute Cetanzahl 51,5 und die Jodzahl 11. Das gesammelte Produkt des 19-tägigen Versuches wurde zerlegt in 22 % Benzin -150°C und 78 % Mittelöl über 150°C. Das Mittelöl wurde über Kontakt 6434 benziniert (vgl. nächster Abschnitt). Ergebnisse des Versuches auf Tabelle II.

3) Benzinierung des P 1499/6376-B-Mittelöls über Kontakt 6434. Ofenblatt 4435, 50 ccm Ofen.

Unter den üblichen Benzinierungsbedingungen (250 at, Durchsatz 1,5 kg/l/h, 2,7 cbm Gas/kg Öl, CO_2-Zusatz) wurde das Öl über Kontakt 6434 benziniert. Bei 19,5 KP = 382 °C enthielt der Abstreifer 70 % bis 150°C siedende Anteile bezw. 62 % C_5-C_9-freies Benzin -150°C. Das Benzin enthielt nur 8 % Aromaten. Sein Klopfwiderstand war mit 43 % in Ordnung, dann es an 60 % zum Teil stammt, ziemlich hoch. Es hatte die Tiefzahlen 60 (1/6) und 71 (Kat. 0,12 Pb) bei 57 % bis 100°C siedenden Anteilen, weitere Einzelheiten darüber siehe Tabelle III, Spalte 1. Nach Zumischung der entsprechenden Menge Vorhydrierbenzin aus 6434-Benzin wurde ein Benzin mit den Oktanzahlen Rot = 66 und Mot + 0,12 Pb = 81 erhalten. Die Grund-Oktanzahl ist relativ niedrig, jedoch dürfte das verbleite Benzin doch noch einen sehr guten Ober-Kraftstoff darstellen. (Tabelle IV). Die Vergasung war mit 12,9 % in der 6434-Stufe ziemlich niedrig. Abklingen wurde nicht beobachtet.

Im Anschluss an den 10-tägigen Versuch wurde nach 6 Tage mit Durchsatz 2,0 benziniert. Bei 20 MV = 393°C betrug die Benzinkonzentration 60 % -150°C. Der Gehalt des Benzins an bis 100°C siedenden Anteilen (59 %) und die Vergasung (21,9 %) waren entsprechend der etwas höheren Arbeitstemperatur etwas höher als bei Durchsatz 1,5. Zusammensetzung und Oktanzahl des Benzins waren ähnlich wie bei Durchsatz 1,5.

4.) Bemerkungen über die Verarbeitung des Produktes P 1501.

Mit dem Produkt P 1499 wurden keine Versuche durchgeführt. Das Produkt unterscheidet sich in seinen analytischen Daten von dem Schmieröl Verflüssigungsmittelöl P 1271 (ohne Benzin) nur durch etwas höheren Siedeendpunkt (und entspr. im spez. Gewicht und n disp.). Infolgedessen kann man annehmen, dass bei der Verarbeitung dieses Produktes über 6376/6434 dieselben Ergebnisse erhalten werden wie bei Verarbeitung von P 1271. Auf den Tabellen II, III und IV sind jeweils auf Spalte 2 die Ergebnisse bei der Verarbeitung von P 1271 angeführt. Auch hier verliefen Vorhydrierung und Benzinierung ohne Abklingen.

5.) Diskussion der Ergebnisse der Versuche.

Über Tabelle I und IV wurde das Wesentliche schon bei der Beschreibung der Versuche gesagt.

Zu Tabelle III: die B-Mittelöle aus den beiden Pölitzer Produkten liessen sich sehr gut benzinieren. Infolge der niedrigen 6434-Temperatur lagen auch die Vergasungen ziemlich niedrig. Das B-Mittelöl aus dem (nicht redestillierten) P 1499 enthält vermutlich noch eine geringe Menge sehr hochsiedender Bestandteile (Siedeschwanz), die die 1/2 MV höhere Benzinierungstemperatur bedingen könnten; denn Anilinpunkt und Raffinationsgrad können dafür nicht verantwortlich gemacht werden. Das Benzin von diesem Versuch liegt in der Siedekurve etwas günstiger als das (rechts darübergezeichnete) damit vergleichbare 6434-Ben-

sin aus Steinkohle. Es hat dabei eine um 5 Punkte tiefer liegende Grund-Oktanzahl und liegt auch in der Oktanzahl des verbleiten Benzins noch 1,5 Punkte tiefer. Die nicht sehr grossen Unterschiede im Aromaten:Naphthen : Paraffin-Verhältnis können diesen Effekt nicht allein erklären. Vielleicht bedingt die Natur des Ausgangsproduktes einen geringeren Isomerisierungsgrad der Paraffine als z.B. bei Benzinen aus Steinkohle. Das 6434-Benzin aus dem vorhydrierten reinen Erdöl-Sumpf-Mittelöl liegt in der ganzen Siedekurve noch wesentlich günstiger als die beiden anderen Benzine, ist allerdings (wie auch zu erwarten war) noch paraffinischer. Es bleibt trotzdem noch um 2 Punkte in der Grund-Oktanzahl hinter dem Steinkohlebenzin zurück, während in der Oktanzahl des verbleiten Benzins kein Unterschied besteht.

Zu Tabelle IVa. Bei der Steinkohle besteht das Gasphasebenzin aus 17 % Vorhydrierumbenzin, das im wesentlichen durch Reduktion von sauren und basischen Anteilen entstanden ist, und 83 % 6434-Benzin. Durch Zumischung des Vorhydrier-Benzins ist Oktanzahl 71 zum 6434-Benzin wird dessen Oktanzahl (74) nur um 1/2 Punkt gedrückt. Durch Zumischung des sumpfbenzins würde die Oktanzahl ca. um weitere 2-3 Punkte auf 71 (mit Blei 89-90) gedrückt werden.

Bei dem Versuch mit P 1499 enthält das Gasphasebenzin 26 % 6376-Benzin. Dieses besteht zu ca. 80 % aus druckraffiniertem Sumpfbenzin und zu 20 % aus durch Reduktion neugebildetem Vorhydrierbenzin und hat die relativ schlechte Oktanzahl 61. Durch Zumischung dieses Benzins zum 6434-Benzin wird dessen an sich schon nicht gute Oktanzahl (69) um weitere 3 Punkte gedrückt. Die Bleiempfindlichkeit dieses Mischbenzins ist aber so gut, dass das verbleite Benzin immer noch einen genügenden 87er-Kraftstoff darstellen dürfte.

Das von Pölitz angelieferte Produkt P 1500 ist ein Mittelöl. Das zugehörige Sumpf-Benzin wurde nicht mit geliefert. Da das Mittelöl praktisch keine sauren und basischen Verbindungen enthielt, fiel in der Vorhydrierung auch kein Benzin an. Das 6434-Benzin ist also, abgesehen von E'Benzin, das noch zugemischt werden müsste, Fertigbenzin. Durch Zumischung des vorhydrierten oder chemisch raffinierten E'Benzins würde die sehr gute Oktanzahl 72 aber sicherlich um 3 bis 4 Punkte gedrückt (auf ca. 68). Dabei ist dieses Benzin noch ziemlich tief abgeschnitten; bei Siedeende 185°C wären (einschliesslich Sumpfbenzin) Oktanzahlen von etwa Mo = 65 / Mo 018 = 90 zu erwarten. Das Gesamt-(Sumpf- + Vorhydrier- + 6434) Benzin aus Pölitzer Erdöl liegt damit mit Motor-Oktanzahl 65 um 6 Punkte schlechter als Benzin aus Steinkohle mit Motor - Oktanzahl 71. Die höhere Bleiempfindlichkeit dieser Benzine gleicht dies aber weitgehend aus, sodass bei den verbleiten Kraftstoffen kein nennenswerter Unterschied besteht (beide Oktanzahlen ca. 90).

Tabelle I. Anmerkungen.

Produkt	P 1500 v.2.11.41 Mittelöl aus Kammer 11, Pülitz	P 1500, redest. auf 20 % Rückstand	P 1499 v.2.11.41 Hinfüllprodukt der Kammern 6 u.7, Pülitz	P 1501 v.2.11.41 Mittelöl aus Kammern 15 und 14, Pülitz	P 1471, zum Vergleich mit P 1500
spez.Gewicht	0,878	0,872	0,860	0,942	0,976
Anilinpunkt	55,5	52,0	41	-14	-13,5
Phenolgehalt %	unter 1,0	unter 1,0	ca. 3-5	18,5	17,5
Siedebeginn	195	195	58	198	190
% - 150	-	-	18	-	-
- 180	-	-	25	-	-
- 225	9	10	42	22	20
- 300	47	58	75	99	78
- 325	62	76	85	-	95
- 350	79	94	89	-	-
Siedeende	360/89	350/94	360/99	300/99	335/98
entphenolte ..:					
spez.Gewicht	-	-	0,848	0,932	0,960
Anilinpunkt	-	-	42,5	- 11	-14,5
Ungesättigte	-	-	2,5	ca. 10	12
Elementar-Analyse	(4089)	-	(4088)	(4087)	(354)
%/% auf 100 C: C	87,56/100,00	-	88,96/100,00	86,15/100,00	86,26/100,00
H	12,48/14,29	-	12,23/14,23	10,12/11,75	9,32/ 10,80
O	0,00/ 0,00	-	1,05/ 1,22	2,88/ 3,34	3,48/ 4,03
N	0,18/ 0,21	-	0,71/ 0,83	0,85/ 0,96	0,08/ 1,02
S	0,04/ 0,05	-	0,05/ 0,06	0,02/ 0,03	0,06/ 0,07
H dispon. auf 100 C	14,25	-	13,94	11,21	10,08
Ausgangsstoffe für die Öle	Erdöl	Erdöl	ca.80 % Erdöl ca.20 % St.-Kohle u.ä.	Steinkohle Pülitz	Steinkohle Soholven.

Tabelle II. Ergebnisse der Verhydrierungen (Kontakt 3376)

Produkt	P 1500 v. 2.11.41 redestilliert auf 20 % Rückstand (Mittelöl)	P 1499 v. 2.11.41 (Sumpfbenzin + Mittelöl aus Erdöl und Kohle)	P 1493 (Gemisch Sumpfmittelöl) als Ersatz für P 1501 (=Kohlemittelöl aus Rückst)
Kontakt	3376	3376	3376
Druck at	250	250	250
Temperatur HV/°C	434/12,5	434/12,5	434/12,5
Durchsatz kg/l/h	0,8	0,8	0,8
cbm Gas/kg Öl	3,0	3,0	3,0
Schwefelumsatz (% CS_2)	0,4	0,4	0,4
Anfall: spez.Gewicht	0,846	0,840	0,846
Anilinpunkt	///	58	50
Phenolgehalt	u. 0,03	0,03	u. 0,03
Siedebeginn	151/---	93/---	120/---
% -150°C	---	22	12
-180°C	8	34	25
-200°C	15	55	47
-300°C	65	90	93
-350°C	83	99	---
Siedeende	350/98	350/97	312/99
% Vergasung/Einspritzg.	1,1	1,7	ca. 1,5
Benzin: % im Anfall	0,0/150	22,0/150	13,5/150
spez.Gewicht	-	0,737	0,769
Anilinpunkt I/II	-	48/61	39/21
Siedebeginn	-	93	85
% - 100°C	-	48	84
Siedeende	-	181	150
Oktanzahl Mot.Meth.	-	81	71
Jodzahl	-	0,7	-
Mittelöl: % im Anfall	100,0/üb.150	78,0/üb.150	86,5/üb.150
spez.Gewicht	0,844	0,836	0,861
Anilinpunkt	83	66	59
Siedebeginn	110	178	168
% -325°C	15	55	39
Siedeende	350/98	350/97	315/99
% Phenolgehalt	u. 0,03	0,03	u. 0,03
% Stickstoffgehalt	0,04	0,010	0,008
mg KJ_2/l; Bromzahl	0,7	0,9	ca. 1,5
Beständigkeit	mehr als	sehr gut	sehr gut
Temperatur (°C)	374	385	374
unstab.Benzin-Leistung-150 %	0,10	0,85	0,85
Verhydrierung: Ofen/Dat.	15/Mai.1942.	17/Nov.1941	1/Aug.1941.
Blatt	4459 b	4385 a	4208a
Betr.Tage	8 - 15	5 - 20	1 - 25
Bemerkungen			aus Bericht 1938 i.

Tabelle XI. Ergebnisse der Reinigungen (Kontakt 6454.)

Reinigrätz-Produkt	P 1500 -8376 - Produkt, mit 1 Liter H_2SO_4 ausgekocht	P 1499 -8376- B-Mittelöl über 150°C	P 1271 -8376 - B-Mittelöl über 150°C
Spez. Gewicht	0,844	0,838	0,861
Anilinpunkt °C	68	66	62
Siedegrenzen °C	150-350	172-350	155-315
Basenzahl mg KH/g	0,7	0,9	ca. 1,5
Phenolgehalt %	u 0,02	0,03	u 0,02
Kontakt	6454	6454	6454
Druck at	250	250	250
Temperatur °C/MV	374/19	382/19,5	374/19,0
Durchsatz kg/l/h	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl cbm/kg	2,7	2,7	2,7
Spez. Gewicht	0,752	0,726	0,749
Benzinkonzentration	55	68	64
Leistung	0,76	0,81	0,85
% Vergasung / B + V	19,5	18,7	19,6
Benzin spez.Gewicht	0,710	0,717	0,731
Anilinpunkt °/II	56/59	55/57	51/54
Siedebeginn	52	50	57
% - 70	17	13	7
% - 100	68	37	54
% - 150	96	96	97
Endpunkt	148	152	151
Jodzahl	0,9	0,7	1,0
Zusammensetzung			
Paraffine	61	55	43
Naphthene	35	43	52
Aromaten	4	2	4
Ungesättigte	0	0	1
O.Z. Mot.	72	69	74
Mot. + 0,12 Tel	90,5	91	ca. 92,5
Mittelöl spez.Gewicht	0,792	0,802	0,838
Anilinpunkt	61	61	51
Ofen / Datum	11/10.2.42	5/17.1.42	5/10.9.41
Betriebsstunden	240	240	245
Ofenblatt	4427	4468	4237

Tabelle XV.

Eigenschaften der Mischbenzine aus 8376- und 8434-Stufe.

Ausgangs-Produkt	P 1500 reduziert = Erdöl-Sumpf-Mittelöl	P 1499 = Sumpf-Benzin + Mittelöl aus Erdöl u. Stein-kohle	P 1871 = Mittelöl aus Braunkohlen-Kreate für Braun-Kohle, Mittelöl aus Phlite
In der Mischung:			
% 8376-Benzin	0	26	17
% 8434-Benzin	100	74	83
Benzin spez. Gewicht	0,710	0,721	0,739
Anilinpunkt I/II	56/59	54/55	49/51
Siedebeginn	52	52	63
% - 70	17	10	5
% - 100	69	57	50
% - 150	-	93	98
Endpunkt	148	152	150
Jodzahl	0,9	0,7	0,9
Zusammensetzung			
Paraffine	61	49	35
Naphthene	35	47	62
Aromaten	4	3	2
Ungesättigte	0	1	1
O.Z. Mot.	72	66,0	73,5
Mot. + 0,12 Blei	91,5	91,0	90,0
Bemerkungen	ohne Zumischmittel Mit 8'Bi und K.P. 155°C O.Z. gemahlen 65/90	mit Sumpf-Benzin!	ohne Zumischmittel Mit 8'Bi O.Z. gemahlen 71/90

Hochdruckversuche
Ia 554

4. März 1942 Wb/Ro.

Einsatz des Ferrum-K-Si-Hochdruckkontaktes 8376-7846 f 250 für verschiedene Produkte 1.)

IV. Teil: Verflüssigungsmittelöl aus rheinischer Braunkohle. 1)

Zusammenfassung.

1.) Drei Verflüssigungsmittelöle aus den rheinischen Braunkohlen K 172 und K 177 wurden bei 250 at über Kontakt 8376 verhydriert und die B-Mittelöle daraus über Kontakt 6434 benzinisiert.

2.) Verflüssigungsmittelöl mit Endpunkt 350°C/99% gibt dabei B-Mittelöl mit Anilinpunkt 49,50, das sehr gut raffiniert ist und sich ohne Abklingen mit guter Leistung benzinisieren läßt.

3.) Verflüssigungsmittelöl mit Endpunkt über 360°C/99% gibt dabei im Anfang auch gut raffiniertes B-Mittelöl mit Anilinpunkt 46. Im Verlaufe von 14 Tagen klingen aber Hydrier- und Raffinationswirkung von 8376 dabei ab. Das B-Mittelöl, dessen Siedeende nahe bei 350°C liegt, bringt bei der Benzinisierung über 6434 zum Abklingen, sodaß schon nach drei Wochen Betriebszeit des 6434 trotz sehr hoher Temperatur (22 MV=485°C) nur mehr eine Leistung von weniger als 0,40 an Benzin -150°C zu erhalten ist.

1.) Vgl: I. Teil: Scholvener Öle 1936/1
II. Teil: Braunkohlen-Verflüssigung Leuna 1936/1
III. Teil: Steinkohlenhochtemperaturteer-Mittelöle 1941/1
Weitere Teile folgen für Pölitzer B-Mittelöle und DEA-Raffinat aus rumänischem Benzin.

+ 2 -

4.) Die bei 2.) und 3.) erhaltenen Benzine sind gute 87er Kraftstoffe mit Klopfzahlen Motor 70,6 bis 73,5 und Roter 40,1? Blei 88-91.

5.) Bei allen Benzinierungen von 8376-H-Mitteldlen aus rheinischer Braunkohle war die Vergasung mit 15-19 % (teilweise wesentlich) niedriger als S.B. bei Steinkohle mit 20-22% und mitteldeutscher Braunkohle mit 22 %.

6.) Das K 177-8376-H-Produkt (Versuch c) mit dem Anilinpunkt 47 und den Siedegrenzen 90-350° wurde in 22 % Benzin -180°C und 78 % Dieselöl 180-350°C zerlegt. Das Dieselöl hat Anilinpunkt 60,5°C, Stockpunkt -20°C, Viskosität 1,35°E/20° und die gute Cetan-Zahl 42,5

ges. Günther

Gemeinsam mit:

Dr. Peters — Dr. Dohn
" Graßl — " Fürst
" Rotter — " Meier
D°Ch. Trofimow — " Schiffmann

I. Ausgangsprodukte und Art der Versuche.

Von älteren Versuchen der Verarbeitung rheinischer Braunkohle in S-Phase waren noch zwei Proben Dampfmittelöl vorhanden:

1.) ca 150 kg S-Mittelöl aus K 172 von Ofen 411 vom November 1938,

2.) ca 45 kg S-Mittelöl aus K 177 vom Ofen 411 vom Dezember 1939, redestilliert Oktober 1940.

Die Eigenschaften der Öle sind auf Tabelle 1, Spalte I und IV, angeführt. Von dem Mittelöl aus K 172 wurden zwei Destillate (70 % mit Endpunkt ca 350°C und 85 % mit Endpunkt ca 360°C) hergestellt. (Spalte II und III). Das schon 1940 redestillierte Mittelöl aus K 177 wurde ohne nochmalige Redestillation verwendet.

Die beiden Destillate aus K 172 und das Öl aus K 177 wurden über Kontakt 6376 vorhydriert und die S-Mittelöle über Kontakt 6434 benziniert.

II. Versuchsbedingungen.

Die Vorhydrierungen wurden sämtlich in 800 ccm Öfen, die Benzinierungen in 50 ccm Öfen durchgeführt. Die Bedingungen waren dabei:

	Vorhydrierung	Benzinierung
Kontakt	6376	6434
Druck (at)	250	250
Temperatur MV	28,5	19,5 bis 28 MV
°C	434	382 bis 425
Durchsatz kg/l/h	0,8	1,5
Gas: Öl obm/kg	5,0	2,7
% CO_2-Zusatz zum Öl	0,4	0,75
Fahrweise	2-er Durchgang	Rückführung über 150°

III. Durchführung und Ergebnisse der Versuche.

a) Vorhydrierung des 70 %-Destillates aus K 172 S-Mittelöl.

Ofen 1 vom 23.11.-12.12.41, Blatt 43/45, Kurvenblatt I.

Der Kontakt in diesem Ofen wurde zuerst 7 Tage lang mit P 1271 (Scholvener S-Mittelöl) auf seine Aktivität geprüft.

Er gab bei 88,6 MT und Da 0,8 Mittelöl mit Anilinpunkt 47 und Jod ,also als einwandfrei zu bezeichnen. In der folgenden Periode von 20 Tagen mit dem 70 % - Destillat aus K 172-4-Mittelöl wurde sehr konstant Anilinpunkt o/a 50 im S-Mittelöl erhalten. Neben 87 % Mittelöl fielen 13 % Benzin an. Die Phenolraffination war gut, die N-Raffination sehr gut. Der Verlauf des Versuches ist auf Kurvenblatt 3 (6.-19. Tag), die Ergebnisse auf Tabelle II dargestellt.

a 2) Benzinierung des B-Mittelöls aus dem 70 %-Destillat aus K 172 B-Mittelöl.

Ofen 6 vom 8.-19.1.42., Blatt 4469, Kurvenblatt II.

Wie das Kurvenblatt zeigt, wurde der Versuch offensichtlich bei zu tiefer Temperatur angefahren. Von zwei bis zum 12. Tag lag das spez. Gewicht des Abstreifers ziemlich konstant bei 0,750 - 0,740. Der Abstreifer enthielt dabei ca. 55 % bis 150°C siedende Anteile entsprechend einer Leistung (unstabilisiert) von 0,77. Die Leistung am C_4-freien Benzin betrug 0,70; die Vergasung war mit knapp 20 % normal. Das Benzin mit 57 % bis 100°C hatte die Oktanzahlen Mot=71,5 und Mot. 0,12=92,5. Im Mischung mit der zugehörigen Menge Vorhydrierbenzin wurde ein Benzin mit 56 % bis 100°C und den Oktanzahlen 70,5 bzw. 90,5 erhalten, also ein sehr guter 87er Kraftstoff. Der Verlauf des Versuches ist auf Kurvenblatt II, die Ergebnisse auf Tabelle III aufgetragen. Die Eigenschaften des Mischbenzins befinden sich auf Tabelle IV.

b 1) Verhydrierung des 85%-Destillates aus K 178 B-Mittelöl.

Ofen 1, 14.12.41-5.1.42., Blatt 4374b, Kurvenblatt .

In diesem Ofen war schon der Versuch a 1) vom 8.-29.Tag gefahren worden. Bei Umstellung von dem 70%-Destillat mit Endpunkt 350°C auf das 85%-Destillat mit Endpunkt über 360°C stieg das spezifische Gewicht vom 0,860 auf 0,872. Der Anilinpunkt des Abstreifers sank nur wenig (von 48 auf 46 °C). Im weiteren Verlauf des Versuches (30.-50. Tag) stieg das spezifische Gewicht des Abstreifers allmählich weiter bis auf 0,884; der Anilinpunkt sank entsprechend auf 40°C. Gleichzeitig damit trat eine erhebliche Verschlechterung der Raffination ein; während die Basenzahl des Mittelöls aus dem 70%-Destillat bei 3 Bestimmungen stets unter 5 lag, wurden im B-Mittelöl aus dem 85%-Destillat zuerst 1, später 3 und zuletzt sogar ca. 10 mg Basen/ltr gefunden. Das gesammelte B-Mittelöl aus der 21-Tage-Periode mit dem 85 %-Destillat enthielt 9,2 mg Basen/ltr. Der Kontakt 3476 reichte also bis zum 85 %-Destillat mit Endpunkt 360°C deutlichen Abfall an. Der abge-

klingem Kontakt wurde vom 50.-53. Tag noch in der üblichen Weise mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl Hoholven (F 1271) auf seine Aktivität geprüft. 24 Stunden nach Umstellung wurde nur Anilinpunkt 37 erhalten. In weiteren 72 Stunden erholte sich der Kontakt auf Anilinpunkt 43. Der Frischkontakt (vgl. a 1) hatte Anilinpunkt 46 gegeben. In Anbetracht der immerhin langen Versuchsdauer von 50 Tagen kann gesagt werden: Der Kontakt hatte durch das bei 360° abgeschnittene Produkt zweifellos eine Schädigung erlitten. Beim Fahren mit normal (bei 325°C) abgeschnittenem Produkt erwies sich diese Schädigung als reversibel. Der Verlauf dieses Versuchen ist auf Kurvenblatt I (30.-50. Tag), die Ergebnisse dieser Vorhydrierung auf Tabelle XI zu finden.

b 2) Benzinierung des B-Mittelöls aus dem 65 %-Destillat aus K 178-B-Mittelöl.

Ofen 6 vom 20.1.-6.2.42, Blatt 4469, Kurvenblatt II.

Das Produkt mit Siedeende 348°C wurde anschließend an die Periode mit dem B-Mittelöl aus dem 70 %-Destillat (1.-12. Tag) über den gleichen Kontakt (6434) verarbeitet. Der Kontakt war in seiner Aktivität frischem Kontakt gleichzusetzen. 2 Tage nach Einsatz des B-Mittelöls aus dem 65 %-Destillat mußte die Temperatur um 0,5 MV, nach 4 weiteren Tagen um weitere 0,5 MV erhöht werden, um eine Konzentration von 80 % an Benzin -150°C im Abstreifer halten zu können. Unter diesen Bedingungen (30,5 MV = 400°C) konnte der Versuch weitere 9 Tage mit sehr schwachen Kontaktabklingen gefahren werden. In dieser Periode wurden auch die Gasanalyse und die große Untersuchung ausgeführt, deren Ergebnisse sich auf den Tabellen III (bzw. IV) befinden. Nach diesen 9 Tagen (d.h. nach insgesamt 15 Tagen mit dem B-Mittelöl aus dem 65 %-Destillat bzw. nach 27 Tagen Betriebsalter des 6434) begann die Spaltung rapid abzunehmen. Auch eine Erhöhung der Temperatur um weitere 1,5 MV auf 22 MV=405°C vermochte den Kontakt nicht mehr zu einwandfreiem Arbeiten zu veranlassen. Im Anschluß daran wurde der Kontakt nochmals nach der üblichen Weise mit Bruchsaler Gasöl auf seine Aktivität geprüft. Während frischer 6434 bei 19,5 MV einen Abstreifer von spezifischem Gewicht 0,730

gibt (Bi. Kons = ca 85 % - 150), wurde mit diesem Kontakt bei 20 MV ein Abstreifer mit spezifischem Gewicht 0,810 erhalten (Bi. Kons = unter 20 % - 150). Der 6434 ist also außerordentlich schwer geschädigt. In weiteren 48 Stunden trat auch keine Erholung des Kontaktes ein, sodaß angenommen werden muß, daß die Schädigung irreversibel ist.

Das aus dem 85 %-Destillat erzeugte 6376/6434-Benzin ist bei etwas geringerem Inhalt an Tiefsiedender etwas aromatischer als das aus dem 70%-Destillat erzeugte Benzin (entsprechend dem Anilinpunkt des S-Mittelöls).

c 1) Verhydrierung des S-Mittelöls aus K 177.

Ofen 17 vom 5.-18.12.41., Blatt 4435b.

Von diesem Öl mit Siedeende 350°C waren nur etwa 40 Ltr. vorhanden. Mit diesem Versuch sollte festgestellt werden, in welcher Menge und mit welcher Qualität aus dem Öl durch Hydrierung über Kontakt 6376 ein Dieselöl zu erhalten ist.
Während des 12tägigen Versuches war ein Abklingen des Kontaktes nicht festzustellen. Ähnlich wie bei dem Versuchen mit K 178-S-Mittelöl hatte das S-Mittelöl Anilinpunkt 45; der Abstreifer enthielt 16 % Benzin -150°C; der Siedeendpunkt war von 350° auf 250°C zurückgegangen. Am 4. und 8. Tage wurden zwei Dieselölanalysenuntersuchungen (vgl. Tabelle V) durchgeführt, die gute Übereinstimmung zeigten. Die Anteile über 180° aus dem 6376-S-Produkt (75 %) waren ein in Viskosität und Stockpunkt einwandfreies Dieselöl mit der Cetanzahl 41,5.

c2) Benzinierung des 6376-S-Mittelöls aus K 177-S-Mittelöl.

Ofen 9 vom 15.-23.1.42., Blatt 4473.

Das Produkt mit Siedeende 350°C (!) wurde in einem 9 tägigen Versuch benziniert. Dieser Versuch sollte nur orientierenden Charakter haben und die Ergebnisse der Versuche a und b mit den S-Mittelölen nachprüfen. Für Feststellungen über Abklingen etc. war hier zu wenig Produkt vorhanden. Bei 19,8 MV wurden über 60 % Benzin -150 mit mehr als 50 %-100°C im Abstreifer erhalten. Die Verjüngung war mit 15 % sehr niedrig (bei den Versu-

chen mit K 172 -S-Mittelöl war sie mit 19,8 und 18,9 ebenfalls deutlich niedriger als bei Steinkohle). Das 6436-Benzin sowie das 8376/6434 -Benzin zeigten in Zusammensetzung und Qualität eine erfreuliche Übereinstimmung mit den aus K 172-S-Mittelöl erhaltenen Benzinen. In 9 Tagen Versuchsdauer wurde kein Abklingen festgestellt. Die Ergebnisse der Versuche o 1 und o 2 befinden sich auf den Tabellen II bis IV, die Dieselölunterauchungen auf Tabelle V.

IV) Diskussion der Tabellen I-IV.

Die Tabellen zeigen die Ergebnisse der Vorhydrierungen 29 enzinierungen und den Gesamtprozess der vorstehend beschriebenen Versuche. In den Spalten 4 und 5 der einzelnen Tabellen sind noch zum Vergleich die Ergebnisse älterer Versuche mit den Vorhydrierkontakten 5058 und 7846 (Mo) angeführt. Der Versuch mit 5058 ist, wenigstens hinsichtlich der Ergebnisse auf Tabellen II und IV, nicht streng mit den anderen Versuchen vergleichbar, da bei diesem Versuch neben S-Mittelöl noch das S-Benzin mitverarbeitet wurde. Dies bedingt auf Tabelle II einen höheren Gehalt des Vorhydrierungsabstreifers an Benzin sowie andere Eigenschaften des Benzins, auf Tabelle IV einen höheren Gehalt des Gesamtbenzins an Vorhydrier-Benzin sowie ebenfalls andere Eigenschaften des Mischbenzins.

Tabelle I zeigt, daß das Mittelöl aus K 177 einen beträchtlich höheren Gehalt an disponiblem Wasserstoff hat als die Mittelöle aus K 172. Im Anilinpunkt dieser Öle drückt sich das nicht deutlich aus. Der Grund hierfür ist vielleicht in der (bei gleichem Siedeende) etwas tiefer liegenden Siedekurve des K 177-Mittelöls zu finden.

Auf Tabelle II zeigt sich die Auswirkung dieser Unterschiede in den Ausgangsprodukten: Aus dem K 177-Mittelöl wird etwas mehr Benzin als aus den K-172-Mittelölen erhalten. Das aus K 177-Mittelöl erhaltene Benzin ist dabei weniger aromatisch und hat geringere Klopfzahlen als die aus K-172-Mittelöl erhaltenen Benzine.

Der Einfluß des höheren Abschneidens (Abklingen der Hydrier- und Raffinationswirkung des 8376) auf die B-Mittelölqualität wurde schon bei der Beschreibung der Versuche diskutiert. Spalte 3 und 5 gestatten einen exakten Vergleich der Kontakte 7846 (Mo) und 7841 + 250 = 8376. Der 8376 hat eine etwas größere Hydrierwirkung. Im Übrigen ist die Übereinstimmung der Ergebnisse hier sehr gut. Hinsichtlich der Raffination liegen leider keine zuverlässigen Ergebnisse (insbesondere keine Bazenzahlen) vor.

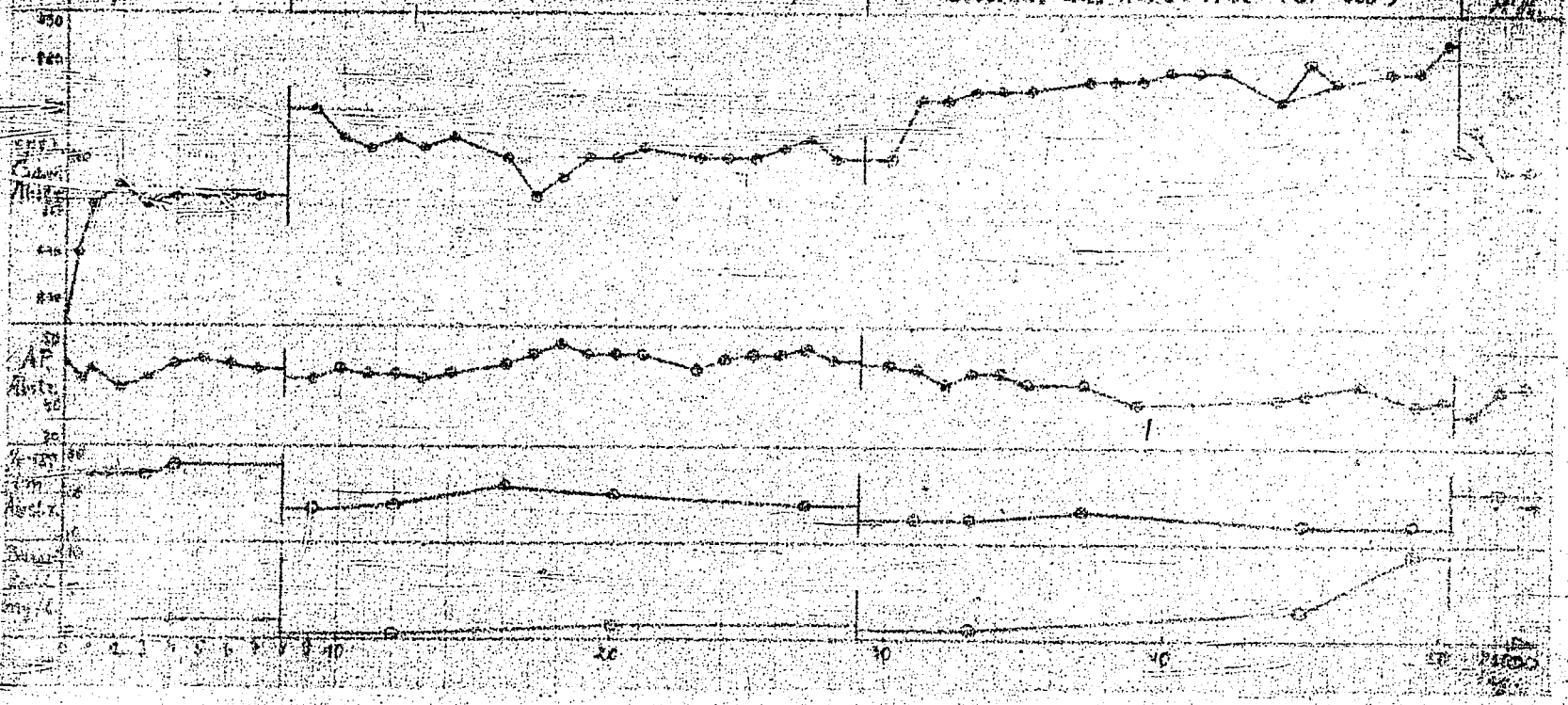
Zu Tabelle III ist nur zu bemerken, daß die in den Eigenschaften der B-Mittelöle bestehenden Unterschiede in der Qualität der 6434-Benzine nur mehr sehr schwach wiederzufinden sind.

Auf Tabelle IV ist zu erkennen, daß die AP I der Mischbenzine etwa in selben Sinne verschieden sind wie die AP der zugehörigen Mittelöle. Als Grund hierfür zeigt sich weniger ein Qualitätsunterschied in den zugehörigen 6434-Benzinen als in den Vorhydrierbenzinen. Einem Unterschied von 6 Punkten im Anilinpunkt zweier solcher Benzine dürfte ein Unterschied in der Oktanzahl von 1 bis 2 Punkten (in umgekehrten Sinn) entsprechen. Der Versuch mit 8053 als Vorhydrierungskontakt konnte hierbei aus den obengenannten Gründen (Ausgangsprodukt war hier B-Benzin + Mittelöl) nicht berücksichtigt werden. Es zeigte sich, daß die Mitverarbeitung des B-Benzins eine Verschlechterung der Oktanzahl des Fertigbenzins von ca 2-3 Punkten bedingt.

Kurvenblatt I. Verflüssigung von Vorflüss. Mittelöl aus rheinischer Braunkohle

Kontakt: 3576 - 1946 W 250; Druck: 250 at; Temp: 420-440°; Durchsatz: 0,8; 0,4 % CO_2-Zusatz; Ofenblatt 4130 a E

Produkt: Schwerer Mittelöl	70 %-Destillat aus K 132-5 Mittelöl (EP 350°C)	85 %-Destillat aus K 132-5 Mittelöl (EP > 360°)



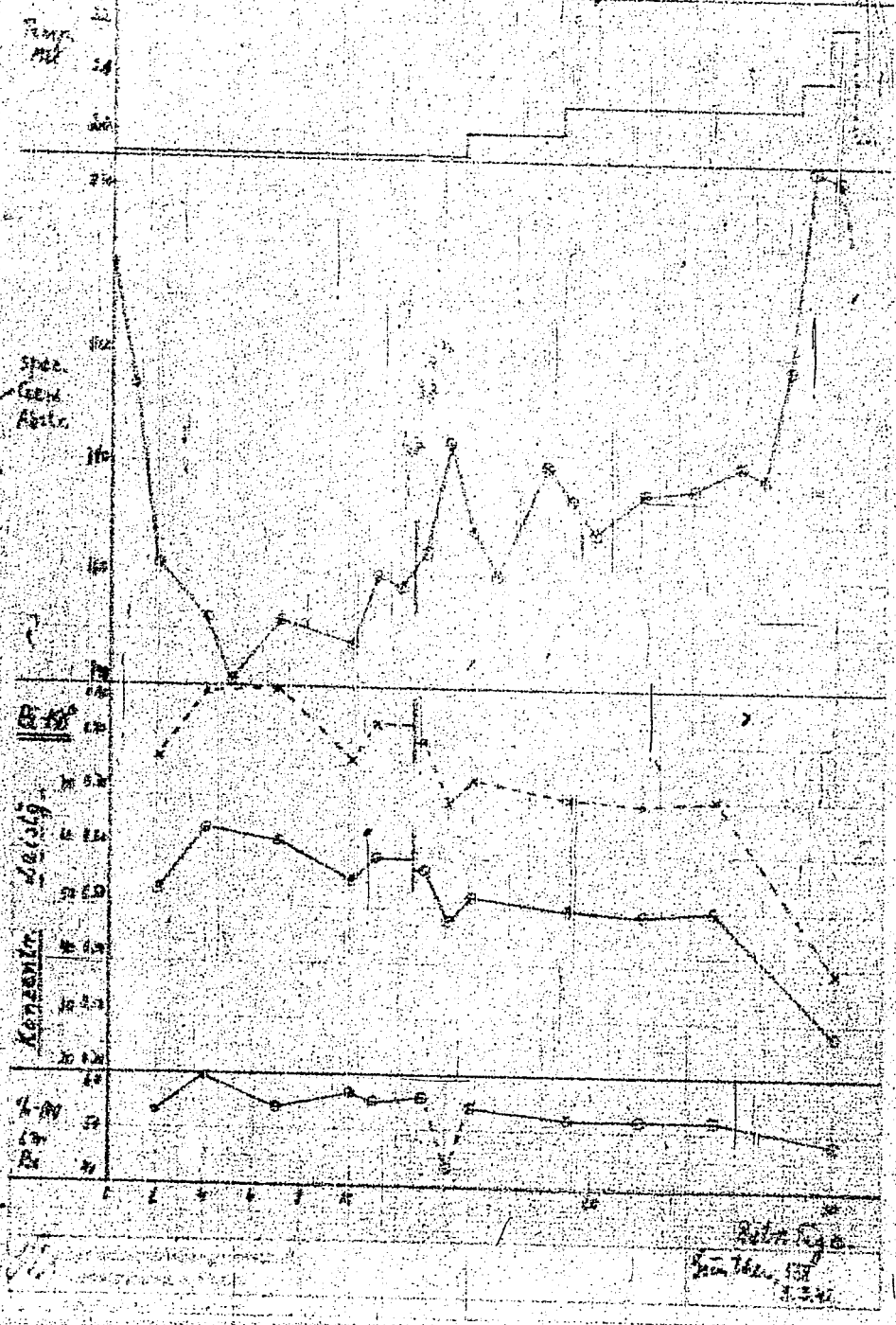

Temp.
spez. Gew.
Konzentr.

Tabelle I.

A- und B-Mittelöle aus rheinischer Braunkohle.

Produkt	I K 172-B'Öl v. Ofen 422, v. Nov. 1938 b. Dez. 1938	II 90%-Destillat aus I	III 85%-Destillat aus I	IV K 177-B'Öl v. Ofen 411 vom Dezember 1939 redest. Okt. 1940	V 5376-B-K'Öl aus II	VI 5376-B-K'Öl aus III	VII 5376-B-K'Öl aus IV
a. III-Prod. für Versuch	—	a 1	b 1	c 1	a 2	b 2	c 2
Dem. / AP °C	1,010/-	0,992/9	1,010/12	0,972/13	0,876/50	0,896/42	0,870/40
Siedebeginn °C	192	200	210	188	170	187	168
%-180°C	-	-	-	-	2	-	-
225	7	5	5	18	22	12	30
300	40	61	44	62	88	75	79
325	60	84	72	78	95	90	90
350 °C	85	99	92	95	-	-	98
Siedende °C/%	380/85	350/99	360/98,5	360/98,0	325/98	348/96	352/93
Phenol-Gehalt (%)	-	17	17	23,5	a. 0,02	0,03	0,05
Ungesättigten-Gehalt (%)	-	11	14,5	9,0	-	-	-
Verseifungszahl/100 g	-	9,92	9,72	10,85	-	-	-
N Ld (% in Stickst.)	-	= 0,540	ca 0,570	ca 1,110	0,013	0,012	0,021 (?)
N Me (mg Stickstoff/1 m'Öl)	-	-	-	-	1,7	2,2	-

Tabelle

Vorhydrierung von S-Mittelöl

Ausgangsprodukt	70% - Destillat aus K172-S-Mittelöl	85%-Destillat aus K172-S-Mittelöl
spez.Gew. /Anilinpunkt	0,992/ + 9	1,010/ + 12
Siedegrenzen °C	200-350	210-360
Kontakt	8376	8376
Druck at	250	250
Temperatur °C/mV	434/22,5	434/22,5
Durchsatz kg/Ltr.h	0,8	0,8
Gas: Öl cbm/kg	3,0	3,0
CH_2 - Zusatz	0,4	0,4
Anfall: spez.Gew.	0,862	0,878
AP	48	41
Benzin-150°C: % im Anfall	13	12
sp.Gew.	0,768	0,765
AP. I/II	36/46	33/46
S.B. °C	78	77
% -100°C	42	50
% -150°C	98	-
S.E. °C	150/98	148/99
% Paraffine	17	16
Naphthene	70	68
Aromaten	12	15
Ungesättigte	1	1
O.Z. Motor	67,6	69,0
Motor+0,012 Pb	-	-
Mittelöl >150°C: % im Anfall	87	88
sp.Gew./AP.	0,876/50	0,896/42
S.B. °C	170	187
% - 225 °C	82	12
% - 300 "	81	75
% - 325 "	-	90
% - 350 "	-	-
S.E.	321/98	348/98
% Phenole	u. 0,02	0,03
% N	0,013	0,012
mg Basen /Ltr.	1,7	9,2
Ofen/Datum	1/25.11.-12.12.41	1/14.12.41-31.12.41
Blatt	4374 b	4374 b
Betriebsstunden	215 - 670	671 - 1200
Bemerkungen	konstant.	klingt ab!!!

Tabelle II:

...ung von S-Mittelöl aus rheinischer Braunkohle.

...illat 85%-Destillat ...-Mittelöl aus K172-S-Mittelöl	K 177-S-Mittelöl	K 177-S-Mittelöl + S-Bi	K 177-S-Mittelöl
...,010/ + 12 210-360	0,972/ + 13 190-360	90-350	0,972/ + 13 190-360
...	8376	5058	7846 Mo
...	250	250	250
...5	434/22,5	382/19,5	434/22,5
3,0	0,8	1,0	0,8
0,4	3,0	3,0	3,0
	0,4	?	0,75
0,878	0,850	0,830	0,852
41	46	48	44
12	16	28	16
0,765	0,758	0,768	0,756
33/46	40/45	35/49	38/45
77	69	-	80
50	41	37	39
-	96	-	95
148/99	152/98	-	156/98
16	16	25	17
68	77	58	76
15	6	16	7
1	1	1	1
69,0	65,5	67,5	66,0
-	86,0	84,0	-
83	84	72	84
...806/42	0,870/48	0,866/53	0,869/45
	168	187	151
	30	40	34
	79	89	81
	90	95	92
...8	98	-	98
345/98	352/98	345/99	355/99
0,03	0,03	0,12	n. 0,02
0,012	0,021	0,08	0,009
9,2	-	-	-
...12.41 1/14.12.41-31.12.41	17/5.-16.12.41	315/Dr.Donath	328/19.11.-8.12.40
...b 4374 b	4385 b	-	3583 c
671 - 1200	470 - 730	-	1051 - 1550
klingt ab!!!	12 Tage konstant.	-	klingt schwach ab

Tabelle XII.

Raffinierung der 8576-B-Mittelöle aus rheinischer Braunkohle.

Hinspritz-Produkt; B-Öl - 150 aus:	20 %-Destillat K 172 B-Öl	35 %-Destillat K172 B-Öl	K 177 - 8'Öl	K 177 - 8'Öl	K 177 - 8'Öl
Verhydrierkontakt	8576	8576	8576	8058	7846
Spez. Gewicht	0,876	0,896	0,870	0,864	0,869
Anilinpunkt °C	50	42	48	53	45
Siedegrenzen °C	170-324	187-343	166-332	187-345	151-350
% N	0,015	0,012	0,021	0,008	0,009
Basenzahl (mg/l)	1,7	9,2	-	-	-
Phenolgehalt	u. 0,02	0,03	0,03	0,12	u. 0,02
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434
Druck atm	250	250	250	200	250
Temperatur HV/°C	19,5/382	20,5/400	19,5/382	19/378	21,0/408
Durchsatz	1,5	1,5	1,5	2,0	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7	2,7	2,5	2,7
Spez. Gewicht	0,748	0,775	0,763	0,742	0,746
Basenkonzentration C_4-frei	52	49	54	62	57
Leitung C_4- frei	0,70	0,69	0,70	1,10	0,77
% Vergasung / B + N	19,3	18,8	15,6	18,0	24,6
Benzin spez. Gewicht	0,725	0,737	0,728	0,718	0,723
Anilinpunkt I/II	51/54	48/53	49/54	52/56	49/55
Siedebeginn	54	58	53	50	56
% - 70	7	4	9	13	13
% - 100	57	52	53	55	55
% - 150	97	97	97	96	96
Endpunkt	151/98	152/98	152/98	156/98	156/99
Zusammensetzung					
Paraffine	44	41	43	48	47
Naphthene	52	52	51	48	46
Aromaten	3	6	5	3	6
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Mot.	71,5	69,5	73,0	72,5	72
Mot. + 0,12 Blei	92,5	90,0	92,0	90,0	89,5
Mittelöl spez.Gewicht	0,817	0,834	0,833	0,822	0,825
Anilinpunkt °C	53	47	51	52	48
Endpunkt	281	275	330/99	289/99	320/99
Ofen/Datum	6/17.1.42	6/30.1.42	8/22.1.42	6/28.1.42	8/30.12.41
Betriebsstunden	240	550	180	310	960
Ofenblatt	4469	4469	4478	4483	4781
Bemerkungen	konstant.	klingt später ab.	konstant. während d. relat. kurz. Versuchsd.	konstant	klingt mäßig ab.

Tabelle IV.

Mischungen aus 8376- und 6434-Benzin aus rheinischer Braunkohle.

Versuchsgang/Produkt	70 % - Destillat aus K172-8-M-61	85 % - Destillat aus K172-8-M'61	K 177-8-M'61	K177-8-M'61 + 8431	K 177-8-M'61
Vorhydr. Kontakt Mischungsverhältnis	8376	8376	8376	5058	7846(Ha)
% Vorhydr.-Benzin	15	15	20	35	20
% 6434-Benzin	85	85	80	65	80
Benzin spez. Gewicht	0,731	0,739	0,730	0,733	730
Anilinpunkt I/II	51/53	46/52	49/53	47/53	49/53
Siedebeginn	53	58	52	47	53
% - 70	6	4	8	5	7
% - 100	56	50	54	49	53
% - 150	98	97	97	95	96
Endpunkt	161/98	152/98	155/98	158/97	157/97
Teste	gut	gut	gut	gut	Dr.Test pos.
Zusammensetzung					
Paraffine	42	37	42	39	39
Naphthene	54	55	52	54	54
Aromaten	3	2	5	6	6
Ungesättigte	1	1	1	1	1
Jodzahl	0,7	1,6	0,8	-	-
Mot.	70,5	71,5	72,5	69	70,5
Mot. + 0,09 Pb	83,5	85,0	88,0	84	-
Mot. + 0,12 "	90,1	89,0	91,0	-	88,0

Tabelle V.

Hydrierung von K 177= S-Mittelöl über 8876 zu Dieselöl.

Kontakt		8376=7846 W250	8376=7846 W250	7846 (Mo).
Druck	at	250	250	250
Temperatur	MT	22,5	22,5	22,5
Durchsatz	kg/l·h	0,8	0,8	0,8
Gas : Öl	cbm/kg	3,0	3,0	3,0
CS_2-Zusatz	%	0,4	0,4	0,75
Anfall: Spez.Gewicht		0,854	0,846	0,855
AP_o		45	47	43
S_oE_o		92	98	120
% - 160		16	16	16
- 180		25	25	26
-225		43	43	45
- 300		82	82	86
- 325		93	93	94
- 350		99	99	98
S_oE_o		350/99	350/99	350/99
Dieselöl: % im Anfall		74% über 180°C	78% über 180°C	64,5% über 200°C
spez.Gew/AP_o		0,881/49	0,874/50,5	0,888/46,5
S_oE_o		203	174	208
% - 225		14	21	10
- 300		78	76	78
- 325		90	89	92
- 350		98	97	98
S_oE_o		350/98	350/97	350/98
Stockpunkt °C		- 24	- 20	- 15
Blaupunkt °C		-	-	89
Vi.kosität °E/20°		1,87	1,83	1,21
50°		1,85	1,24	
Cetanzahl		40,5	42,5	37,5
Ofen/Datum		17/8.12.41	17/12.12.41.	518/13.11.40
Ofenblatt		4385 b	4385 b	3583 c

TITLE PAGE

5. Prüfung neuer Vorhydrierungskontakte.
Testing of new pre-hydrogenation catalysts.

Frame Nos. 55 - 58

Hochdruckversuche
Lu 358

5. März 1942 Gth/Ki

Prüfung neuer Vorhydrierkontakte.

Augenzusammenfassung:

Teilweiser Ersatz des Al_2O_3 im Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontakt durch ZnS bringt keinen Vorteil.

Im Bericht 19041 i (Gth., 7.61.1942) wurden Ergebnisse von Versuchen mit neuen Vorhydrierkontakten mitgeteilt. Die Kontakte bestanden aus Tonerde-Terrana- bzw. ZnS-Terrana-Kieselgurträgern mit aufgetränktem WS_2 bzw. MoS_2 + NiS. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde noch eine Versuchsreihe mit Kontakten angesetzt, die aus Tonerde-ZnS-Kieselgurträgern mit aufgetränktem WS_2 + NiS bestanden. Die Träger enthielten dabei 0, 10, 25, 33, 50, 67, 75, 90 und 100 % ZnS (Rest Al_2O_3); darauf waren jeweils 150 g WO_3 und 28 g NiO_3 aufgetränkt und die Kontakte geschwefelt worden. Der Kontakt mit 100 % Al_2O_3 als Träger ist der 7846 W 150.

Sämtliche Kontakte dieser Reihe haben ziemlich hohe Hydrieraktivität und zeigen bei diesen kurzen Versuchen kein Abklingen. Ihre Hydrierwirkung nimmt mit steigendem ZnS-Gehalt (und fallendem Al_2O_3-Gehalt) im Träger schwach und gleichmäßig ab (von Anilinpunkt 43 auf Anilinpunkt 39); im selben Sinn, aber wesentlich stärker, nimmt auch die Raffinationswirkung ab (von 0,005 auf 0,022 % N im Mittel). Schon bei dem Kontakt mit 50 % ZnS im Träger ist die Raffinationswirkung (0,013 % N) ungenügend.

Bei 3 Versuchen, die gleichzeitig in einem Rheinl eingebaut waren (Kontakte mit 0 bzw. 50 bzw. 100 % ZnS) verzögerte die Temperaturregelung und die Temperatur des Ofens stieg in 5 Stunden bis auf 31 MV = 575°C an. Nach Wiedereinstellung von 22,5 MV = 434°C zeigte sich, daß der reine Al_2O_3-V-Mi-Kontakt durch die hohe Temperatur nicht an Aktivität eingebüßt hatte, wohl aber die ZnS-haltigen Kontakte. Diese ergaben vor der Temperaturstörung B-Mittelöl mit Anilinpunkt 35 bzw. 36, hinterher 21 bzw. 24.

Die Ergebnisse der Versuche sind auf der Tabelle und dem Farbenblatt im einzelnen wiedergegeben.

gez. Pünchner

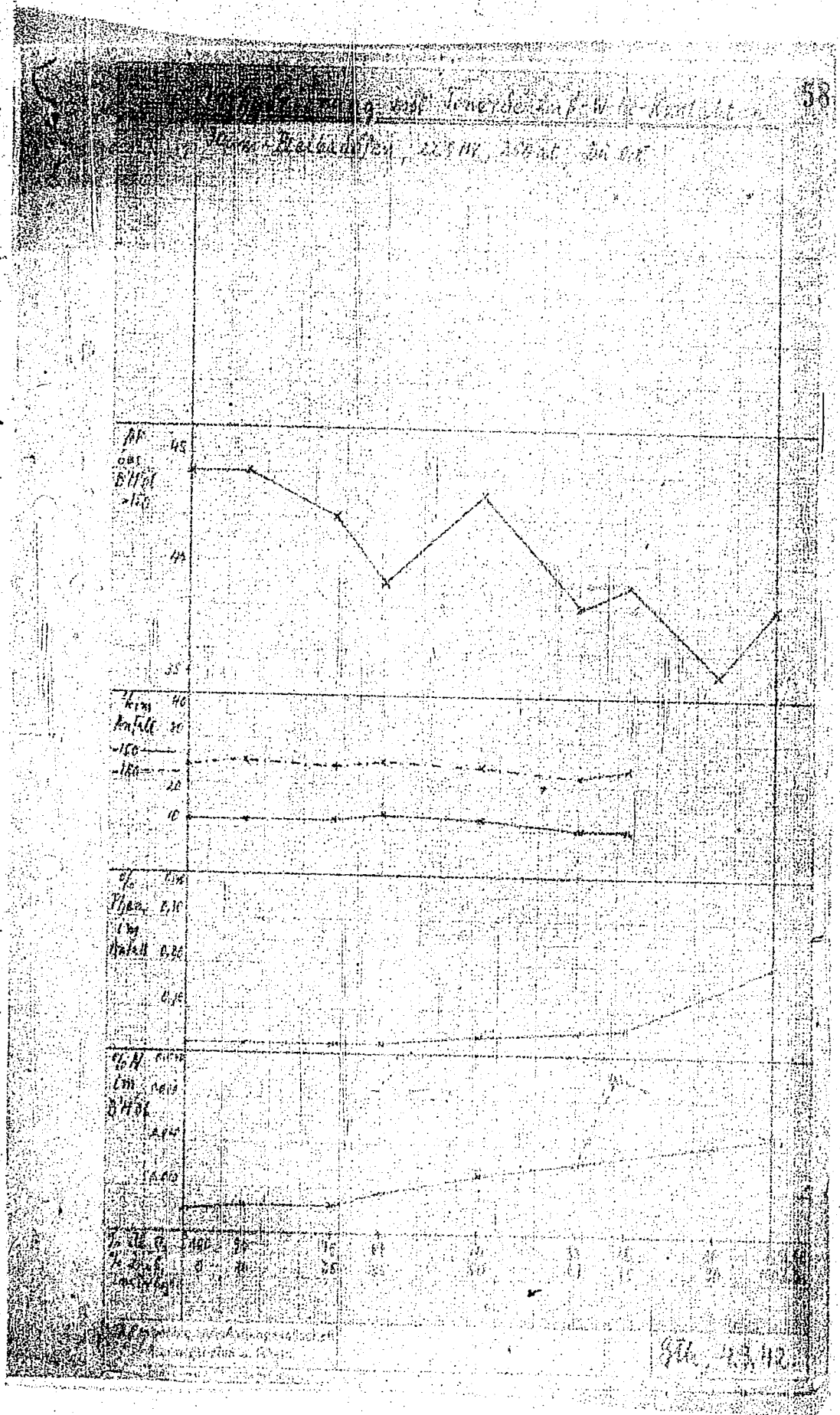
gemeinsam mit

Dr. Peters — Dr. v.Pöhner
Dr. Grahl — Dr. Pirat
Dr. Ritter
D.Ch. Trofimow

Tonerde-ZnS-Kontakt mit 150g WO_3 und 28g Ni_2O_3 pro Liter, geschwefelt.

Vers. Nr.	Kont.Träger %Al_2O_3	%ZnS	Kont. Nr.	Anilinp. Anfall 1.Tag	2.	3.	4.	S.B.	%-150	-180	-225	-300	S.E.	% Phenole	% N	AP>150	
340	100	0	8692	43	42	x)	43	110	12	24	52	97	305	0,02	0,005	ca 44	= 7846 N 150
325	90	10	8677	46	41	45	41	112	12	25	52	97	303	0,02	0,006	44	
326	75	25	8678	40	42	42	39	112	12	24	50	96	310	0,02	0,006	42	
327	67	33	8679	31	36	40	38	106	13	25	52	97	308	0,02	0,009	39	
330	50	50	8684	39	41	44	42	112	12	24	51	97	308	0,04	0,013	43	
331	33	67	8685	def.	36	-	37	115	10	22	47	95	315	0,05	0,016	38	
332	25	75	8686	33	34	36	38	117	10	24	49	96	315	0,06	0,035	39	
337	10	90	8690	31	35	x)	21	-	-	-	-	-	-	-	-	ca 35	
339	0	100	8691	39	38	x)	24	-	-	-	-	-	-	0,20	0,022	ca 38	

x) Temperatur-Störung.



TITLE PAGE

6. Bericht über Vorhydrierungsversuch mit Mittelölen aus Steinkohlenverflüssigung über Kontakt 7846 W 250 im halbtechnischem Massstab.
Report on pre-hydrogenation test with middle oils from bituminous coal liquefaction over catalyst 7846 W 250 on a semi-technical scale.

Frame Nos. 59 - 82

Rohölversuchs
Ln 558

7. Februar 1944

(1)

Bericht

über

Vorhydrierungsversuch mit Mitteldl aus Steinkohlenurteerhydrierung

über Kontakt 7548 K Fe3 im halbtechnischen Maßstab.

Versuch 201 vom 2.10. - 3.11.43.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	Seite	1 - 1a
Versuchsbericht	"	2 - 5
Versuchsverlauf	"	6 - 7
Kontaktanalyse	"	7
Betriebsbedingungen	"	8
Betriebsergebnisse	"	9
Tabellen 1 - 7	"	10 - 20
Untersuchung des Einspritzproduktes A	Tabelle	1 - 1c
" des Abstreifers aus A	"	2 - 2a
" des Benzins und d-Mittelöles aus A	"	3
" des Einspritzproduktes B	"	4 - 4c
" des Abstreifers aus B	"	5 - 5a
" des Benzins und d-Mittelöles aus B	"	6
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Vergasung	"	7
1 Kurventafel		

Hochdruckversuche
Lu 8/8

7. Februar 1942. Gl/Le

Vorhydrierungsversuch mit Mitteilölen aus Steinkohlenverflüssigung über Kontakt 7846 F 250 im halbtechnischen Maßstab.
Versuch 804 vom 8.10. - 5.11.1941.

Zusammenfassung.

Die Vorhydrierungseigenschaften des Kontaktes 7846 F 250 wurden im halbtechnischen Ausmasse in einem Ofen mit einem Kontaktvolumen von 750 Ltr. während einer Versuchszeit von 28 Tagen geprüft. Zum Einsatz gelangten Verflüssigungsöl - 325°C aus oberschlesischen Kohlen von Grossversuch im Kammer 804, s-Mittelöl von der Gelsenberg Benzin A.G. und aushilfsweise ein Gemisch (1:0,6) aus s-Mittelöl von Hydrierwerk Scholven und s-Benzin aus dem Grossversuch im Kammer 804.

Die Öle wurden während des größeren Teils der Versuchsperiode bei einem Gesamtdruck von 280 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von 240 Atmosphären, gegen Ende der Fahrperiode bei einem Gesamtdruck von 290 Atmosphären, entsprechend 247 Atmosphären Wasserstoff, bei einer mittleren Ofentemperatur von 408 - 415°C (21 - 21,8 MV bei 40° Klemmentemperatur) und einem Produktdurchsatz von 0,60 - 0,71 vorhydriert.

Dabei wurden aus allen drei eingesetzten Produkten b-Mittelöle mit Anilinpunkt 46-51°C, Stickstoffgehalt 0,006 - 0,01 % und Phenolgehalt unter 0,01 % hergestellt, die sich über 8434 gut benzinieren liessen.

Vorübergehend hergestellte b-Mittelöle mit tieferem Anilinpunkt bzw. höherem Stickstoffgehalt waren für die Benzinierung ungeeignet.

Aus dem Versuch ergeben sich für das Fahren im Grossen folgende Richtlinien: Bei Schwankungen in der Beschaffenheit der Einspritzprodukte müssen Temperatur und Durchsatz jeweils so eingestellt werden, dass der für die Benzinierarbeit erforderliche Anilinpunkt

und Stickstoffgehalt der b-Mittelöle erreicht wird, wobei zu beachten ist, dass der Kontakt auf Durchsatzänderungen besonders anspricht. Es empfiehlt sich deshalb beim Anfahren und beim Umstellen auf wasserstoffärmeres oder stickstoffreicheres Produkt zunächst mit reduziertem Durchsatz zu fahren.

Der Kontakt war beim Ausbau von guter Farbbeschaffenheit. Die Festigkeitswerte waren unverändert.

Versuchsergebnis.

In Anschluss an die mit dem Kontakt 7846 K 250 mit gutem Resultaten durchgeführten Vorhydrierungsversuche in der Kleinapparatur wurde dieser Kontakt in halbtechnischem Ausmasse im Vorofen der Kombinationskammer 604 über eine Dauer von 51 Tagen gefahren.

In den Ofen waren 750 Rtr. = 856,8 kg Kontakt in Gestalt von 10 mm Pillen, in 6 Feldern unterteilt, eingebaut. Gas- und Produktdämpfe wurden von oben nach unten geführt.

Zur Prüfung der Vorhydrierungseigenschaften des Kontaktes wurden Steinkohlenverflüssigungsöle eingesetzt, und zwar Produkt A, ein Gemisch von a-Benzin und a-Mittelöl vom Steinkohlengroßversuch in Kammer 604 aus einer Mischung oberschlesischer Kohlen, Produkt B (a-Mittelöl) von der Gelsenberg Benzin A.G., und aushilfsweise, bedingt durch die unregelmäßige Anlieferung des letzteren infolge der schwierigen Transportverhältnisse, ein Gemisch 1: 0,5 aus a-Mittelöl von Hydrierwerk Scholven und a-Benzin vom Steinkohlengroßversuch Kammer 604. Die Untersuchungsergebnisse des Produktes A sind in den Tabellen 1 - 3a und die des Produktes B in den Tabellen 4 - 4a zusammengestellt. Der Schwefelgehalt der Einspritzprodukte wurde niederdruckseitig durch Hindurchleiten durch einen mit Stückschwefel gefüllten Turm um 0,10 - 0,15 % erhöht.

Die Kammer wurde über den größeren Teil der Versuchszeit bei einem Gesamtdruck von 280 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von etwa 260 Atmosphären gefahren, gegen Ende der Versuchszeit bei einem Gesamtdruck von 250 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffdruck von 247 Atmosphären. Das Einspritzprodukt A (Anilinpunkt ca. -7°C) wurde mit einem Durchsatz von 0,61 kg/Ltr Kontakt und Stunde bei einem Produkt-Gasverhältnis von 1:8,65 cbm/kg und einer Kaltgasmenge von 1,2 cbm/kg Einspritzung vorhydriert. Die mittlere Ofentemperatur betrug 406°C (421°C bei 40° Klemmentemperatur), wobei das höchste Ofenelement um 8°C über der mittleren Temperatur lag. In den ersten Betriebstagen wurde mit b-Mittelölrückführung gefahren.

Beim Fahren ohne Rückführung schwankte im b-Mittelöl der Phenolgehalt zwischen 0,001 % und 0,007 % und der Stickstoffgehalt

zwischen 0,005 % und 0,01 %, der Anilinpunkt des b-Mittelöles bewegte sich zwischen + 46°C und + 22°C.

Nach der Umstellung auf das a-Mittelöl 3 (Anilinpunkt ca. -13°C) fiel der Anilinpunkt des b-Mittelöles um ca. 10 Punkte auf + 40°C, obwohl die Temperatur mit Rücksicht auf den tieferen Anilinpunkt des Einspritzproduktes um 0,2 MV erhöht war. Die Aufhydrierung des a-Mittelöles war für die weitere Raffinierung über Kontakt 3434 nicht mehr ausreichend. Der Durchsatz des Produktes B von ca. 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Stunde wurde deshalb auf 0,60 - 0,65 kg/Ltr. Kontakt und Stunde erniedrigt. Der Anilinpunkt des b-Mittelöles stieg nun auf 48 - 52°C an. Der Phenolgehalt sämtlicher b-Mittelölproben lag bei etwa 0,005 % und der Stickstoffgehalt betrug etwa 0,01 %.

Die Mischung aus a-Mittelöl von Hydrierwerk Scholven und a-Benzin vom Steinkohlengroßverbrauch im Kasper 501 mit Anilinpunkt von ca. -5°C ergab bei einem wegen Produktmangels niedrig gehaltenen Durchsatz von 0,6 kg/Ltr. Kontakt und Stunde im b-Mittelöl einen Anilinpunkt von + 50°C - 52°C, einen Phenolgehalt von 0,006 - 0,009 % und einen Stickstoffgehalt von etwa 0,008 %.

Nach der Umstellung auf eine neue Sendung von Produkt B (Anilinpunkt ca. -11°C) fiel der Anilinpunkt des b-Mittelöles bei einem Durchsatz von 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Stunde auf ca. + 35°C ab. Die Erhöhung des Durchsatzes auf etwa 0,75 kg/Ltr. Kontakt und Stunde und eine Temperaturerhöhung von 0,4 MV auf 41,5°C (41,5 MV bei 40° Eisenmantentemperatur) brachte einen Anilinpunkt im b-Mittelöl von etwa + 45°C. Die weitere Senkung des Durchsatzes auf 0,72 kg/Ltr. Kontakt und Stunde und die Erhöhung des Gesamtdruckes auf 200 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von etwa 147 Atmosphären, hoben den Anilinpunkt im b-Mittelöl auf + 48°C an steigen.[1]

Im b-Mittelöl schwankte der Phenolgehalt zwischen 0,002 % bis 0,01 % und der Stickstoffgehalt zwischen 0,006 % bis etwa 0,01 %.[2]

---

1) Gleichzeitig wurde b-Mittelöl mit Anilinpunkt + 38°C in einer Menge von 5 % vom Einspritzprodukt zurückgeführt.

2) Der höhere Gehalt an Stickstoff und Phenol an 50.10.41 wird durch den höheren Durchsatz von 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Stunde verursacht.

Im anliegenden Kurvenblatt sind die täglichen Phenol- und Stickstoffgehalte eingetragen.

Aus dem Abstreiferprodukt wurden 30 - 40 % Benzin -175°C herausdestilliert.

Das Benzin hatte bei einem Gehalt von 25 - 30 % bis 100°C eine Oktanzahl nach der Research-Methode von 62-64, nach der Motor-Methode von 60 und nach Zusatz von 0,18 Pb 68-69 (Motor-Methode).

Einzelne Untersuchungen von Abstreiferprodukt, Benzin und b-Mittelöl aus den Fahrperioden sind in den anliegenden Tabellen zusammengestellt.

Die Vergasung in der Vorhydrierung betrug im Mittel ca. 2,1 %, bezogen auf das Einspritzprodukt. Die Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung ist in der Tabelle 7 aufgeführt.

Beim Anfahren des Kontaktes war der Kontakt fest und von guter Formbeschaffenheit. Die Festigkeitswerte waren ausreichend.

Die Benzinierbarkeit der b-Mittelöle aus verschiedenen Fahrperioden über Kontakt 6424 wurde in der Kleinapparatur in 50 ccm-Öfen bei 250 atm Wasserstoff-Druck und einem Durchsatz von 1,5 kg/Ltr Kontakt und Stunde geprüft. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1) Das b-Mittelöl aus Produkt A (Anilinpunkt 46-50°C, Stickstoff-Gehalt 0,005 - 0,01 %) liess sich bei 375°C - 391°C (19 - 20 MV) mit einer Leistung von 0,68 - 0,70 (Benzin -150°C) benzinieren.

2) Mit dem b-Mittelöl aus der Zeit vom 16. - 25.10.1941 (mit Anilinpunkt 40 - 42°C und Stickstoff-Gehalt zwischen 0,004 und 0,01 %) wurde bei 380°C (19,5 MV) eine Leistung an Benzin -150°C von 0,82 erreicht.

3) b-Mittelöl aus der letzten Periode (29.10.41) mit Mittelöl B (mit Anilinpunkt 50°C und Stickstoff-Gehalt 0,011 %) wurde in einem 14-tägigen Versuch bei 375°C (19 MV) mit einer Leistung von 0,75 Benzin -150°C benziniert.

4) Ein b-Mittelöl von 24. und 25.10.41 (Anilinpunkt 37°C) ergab bei 380°C (19,5 MV) nur eine Benzinleistung -150°C von 0,45. Erst nach Verfahren auf 417°C (21,5 MV) wurde eine Leistung von 0,75 erreicht.

Die b-Mittelöle des Vorhydrierofens wurden ausserdem in der

Ofenapparatur (800 Ltr.Ofen) über einem bereits gebrauchten 6454-Kontakt an einem Benzin mit Endpunkt etwa 170°C weiterverarbeitet. Die Benzinierung machte keinerlei Schwierigkeiten. Maximal wurde in einer Betriebsperiode von 11 Tagen bei einem Durchsatz von 1,20 kg/Ltr.Kontakt und Stunde, einer mittleren Ofentemperatur von 691°C (20 AT) und einem Wasserstoffpartialdruck von 247 Atmosphären Isolierungen von 0,65 - 0,70 erreicht.

Aus obigen Ergebnissen kann man schließen, daß zur Erzielung einer guten Benzinierbarkeit bei Steinkohlenmittelöl ein mindestens auf einen Anilinpunkt von etwa 46°C in b-Mittelöl verhydrierter werden muß. Die Grenze für den Stickstoffgehalt liegt bei etwa 0,01 %. Um das zu erreichen, müssen Durchsatz und Temperatur je nach dem Einspritzprodukt richtig eingestellt werden. So konnte bei dem vorliegenden Versuch das Mittelöl A bei 21 AT und Durchsatz 0,9 genügend weit verhydriert werden, während für das Mittelöl A selbst bei 17,5 AT der Durchsatz auf 0,7 - 0,75 gesenkt werden mußte, um die richtige Aufhydrierung zu erreichen.

Bei vorgeschalteten 6050 werden diese Schwankungen weitgehend durch den 6050-Kontakt aufgefangen werden. Für das Fahren in Dresden wird es sich empfehlen, zunächst bei Temperaturen von 21-21,5 AT und niederen Durchsatz, z.B. 0,5 - 0,6, einen Anilinpunkt und Stickstoffgehalt einzustellen, der über der Mindestgrenze liegt und dann mit Temperatur und Durchsatz hinaufzugehen, wobei zu beachten ist, daß der Kontakt auf Durchsatzänderungen besonders empfindlich zu sein scheint.

-6-

Versuchsverlauf:

29. 9.41	Kammer mit Hullgas aufgefüllt, Gasdurchgang auf 1800 cbm/Std. eingestellt, Energie eingeschaltet und hochgeheizt auf 17 MV.
1.10.41	Temperatur auf 20 MV erhöht, Druck 20 Atmosphären.
2.10.41	Wassereinspritzung vor Regenerator II angefahren - 30 Ltr. Wasser/Std. eingespritzt. Einspritzung mit Produkt A + b-Mittelöl aus Schalven (3:1) angefahren. Einspritzung auf 350 kg vorgefahren, mittlere Ofentemperatur 21,0 MV, max. 21,5 MV. Druck auf 250 Atmosphären erhöht.
3.10.41	Einspritzung auf 600 kg und Druck auf 280 Atmosphären erhöht. Einspritzprodukt: Mischung aus Produkt A + Abstreifer (85 : 15)
4.10.41.	Wassereinspritzung vor Regenerator II auf 50 Ltr. erhöht, Einspritzprodukt: Mischung aus Produkt A + b-Produkt (90 : 10).
5.10.41	Einspritzprodukt: Mischung aus Produkt A + b-Produkt (95 : 5).
6.10.41	Einspritzprodukt: Produkt A.
9.10.41	Ofengasmenge auf 1700 cbm/Std. reduziert.
10.10.41	Ofengasmenge auf 1600 cbm/Std. reduziert.
14.10.41	Auf Einspritzprodukt B umgestellt.
15.10.41	Mittlere Ofentemperatur um 0,2 MV auf 21,2 MV erhöht, Ofengasmenge 1600 cbm/Std.
16.10.41	Einspritzung auf 450 kg zurückgenommen. Ofengasmenge auf 1200 cbm/Std. reduziert.
20.10.41	Einspritzung auf Mittelöl aus Schalven + b-Benzin (1:0,5) umgestellt.
22.10.41	Wasser vor Regenerator II auf 80 Ltr./Std. erhöht.
24.10.41	Einspritzung auf Produkt A umgestellt, Einspritzung auf 600 kg/Std. erhöht.

-7-

25.10.41	Auf Produkt 3 umgestellt, mittlere Ofentemperatur auf 21,6 MV erhöht.
26.10.41	Einspritzung auf 550 kg zurückgefahren, Ofengasmenge auf 1600 cbm/Std. erhöht.
27.10.41	Einspritzung auf 500 kg erniedrigt, Druck auf 290 Atmosphären erhöht. 1)
30.10.41	Einspritzung auf 600 kg erhöht.
31.10.41	Einspritzung auf 650 kg zurück.
3.11.41	Einspritzung abgestellt, Wasser vor Regenerator II abgestellt, Temperatur des Ofens auf 16 MV zurückgenommen.
17.11.41	Ofen kalt gefahren und ausgesetzt.

Abnahmebefund des Kontaktes.

Der Kontakt ist fest und von guter Formbeschaffenheit.

Die Festigkeitswerte des Kontaktes sind folgende:

	Mindestwert	Höchstwert	Mittelwert
Einbau 18.9.41.	140	320	320
Ausbau 24.11.41.	120	175	212

1) Einspritzprodukt besteht aus Mischung Produkt B + 5 % b-Produkt aus Produkt B mit Anilinpunkt + 32°C.

-8-

Betriebsbedingungen.

Fahrweise des Ofens:	von oben nach unten.
Kontaktvolumen:	750 Ltr.
Ofentemperatur: mittlere	408-414°C (21,0-21,5 MT bei 40 Atmosphärenspannung
Durchsatz kg/Ltr.Kontakt und Stunde:	0,60 - 0,81
Gesamtdruck Atmosphären:	280 - 290
Wasserstoff-Partialdruck:	240 - 247
Ofengas cbm/kg Einspritzung:	2,65 - 2,90
Kaltgas cbm/kg Einspritzung:	1,1 - 1,4

Die Betriebsbedingungen der einzelnen Tage sind aus dem anliegenden Kurvenblatt zu ersehen.

Betriebsergebnisse.

Benzinkonzentration - 175°C:	30 - 40 %
% Benzin -100°C	23 - 30
Oktanzahl: Research-Methode:	62 - 64
Motor-Methode:	62
Motor-Methode + 0,12 Vol.% Pb	83
Anilinpunkt von b-Mittelöl > 175°C	48 - 54°C
Phenole im b-Mittelöl > 175°C	<0,01 %
Stickstoff im b-Mittelöl >175°C	0,005 - 0,01 %
Spez.Gewicht des b-Mittelöles/15°C	0,880
Vergasung auf Einspritzung	2,1 %.

Die Betriebsergebnisse einzelner Tage sind im anliegenden Kurvenblatt ersichtlich.

-9-

Betriebseinrichtung.

In einen 12 m langen, 500 mm ϕ Ofen waren 750 Ltr. Kontakt (7646 # 250) als 10 mm Pillen in 6 Abschnitten eingefüllt.

Abschnitt	1	100 Ltr.
"	2	135 "
"	3	156 "
"	4	155 "
"	5	155 "
"	6	110 "
Zus.		750 Ltr. = 555,6 kg.

Die Aufheizung der eingehenden Gase und Produkten wurde in zwei 300 mm ϕ, 7,7 m langen Regeneratoren und einem elektrisch beheizten Vorheizer, bestehend aus 10 Rohren 24/42,5 ϕ Nr10 und 1 Rohr 28/48 ϕ NS, 10 m lang, durchgeführt.

Das Reaktionsprodukt wurde nach Abtrennung des Kreislaufgases mit einer Zwischenentspannung auf 50 Atmosphären auf 1 Atmosphäre heiunterentspannt.

Zur Temperaturmessung waren 12 Thermo-Meßstellen und für die Regelung der Temperatur im Ofen waren 5 Kaltgasmeßstellen eingebaut.

Zur Einstellung des Schwefelgehaltes im Einspritzprodukt wurde das Mittelöl diskontinuierlich durch Einperlenlassen durch einen mit Stückschwefel angefüllten Turm geschwefelt. Eine vorgeschaltete Dampfdoppelschlange ermöglichte die Einstellung einer bestimmten Eintemperatur. Der Schwefelgehalt des Einspritzproduktes wurde auf diese Weise im Mittel um 0,15 - 0,20 % erhöht.

Tabelle 1

Untersuchungen des Siedeschnitts A

Datum	8.10.41	14.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,916	0,914
Anilinpunkt I °C	-6,1	-7,8
Phenole %	13,62	15,0
Jodzahl	63,9	63,6
Siedeanalyse		
(100Teglar)		
Siedebeginn °C	82	82
% -70°C	1,81	1,60
% -100°C	6,70	6,53
% -125°C	11,47	11,12
% -150°C	16,78	17,22
% -175°C	22,06	26,21
% -200°C	35,78	34,21
% -225°C	45,68	46,35
% -250°C	59,80	58,44
% -275°C	73,10	72,33
% -300°C	87,42	87,71
Endpunkt °C/%	321/96,40	320/96,41
Koksrest %	2,80	2,80
Verlust %	0,80	0,79
Elementaranalyse		
% C	85,02	85,83
" H	10,67	10,53
" O	3,89	3,83
" N	0,77	0,81
" S	0,24	0,27
" Cl	0,01	0,01
Heizwert cal	9433	9431
Verbrennungswärme cal	10009	10000

Tabelle 1a.

Untersuchungen des Kippuritaproduktes A, entphenoliert.

Produkt A, entphenoliert vom 8.10.41.

Spez.Gewicht/15°C	0,889
Anilinpunkt I	-5,2°C
Ungesättigte %	12,5

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
- 75 °C			
75 - 100 °C	11,6	0,730	+35,8
100 - 120 °C	4,6	0,779	+23,6
120 - 140 °C	4,8	0,798	+16,7
140 - 160 °C	4,5	0,827	+ 8,7
160 - 180 °C	5,2	0,855	+ 1,8
180 - 200 °C	6,2	0,890	- 5,2
200 - 225 °C	8,7	0,920	-17,8
225 - 250 °C	11,8	0,939	-24,6
250 - 275 °C	13,8	0,950	-27,3
275 - 300 °C	12,6	0,980	-30,2
Endpunkt °C/%	320°/8,2	1,000	-29,4
Rückstand %	5,1	1,004/50°C	
Verlust %	8,5		

Produkt A, entphenoliert vom 14.10.41.

Spez.Gewicht/15°C	0,886
Anilinpunkt I °C	-5,8
Ungesättigte %	11,0

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
- 100 °C	12,0	0,730	+ 35,4
100 - 120 °C	6,4	0,775	+ 23,0
120 - 140 °C	4,0	0,796	+ 16,4
140 - 160 °C	5,0	0,819	+ 10,6
160 - 180 °C	5,3	0,860	- 0,2
180 - 200 °C			
200 - 225 °C	14,3	0,897	- 11,8
225 - 250 °C	7,8	0,930	- 20,8
250 - 275 °C	10,4	0,955	- 25,8
275 - 300 °C	13,0	0,976	- 27,6
300 - 320 °C	11,1	0,992	- 28,6
Rückstand %	6,5	0,992/60°C	
Verlust %	-		

Tabelle 2.

Untersuchungen des Abdestillates der Verbrennungsanlage Kammer 601 aus Produkt A.

Datum	8.10.41	14.10.41.
Spez.Gewicht/15°	0,826	0,826
Anilinpunkt I	+ 45,2 °C	+ 45,5 °C
Jodzahl	6,2	6,7
Heizwert cal	10 330	10 265
Verbrennungswärme	10 958	11 001
Siedeanalyse (100 gr.Engler)		
Siedebeginn °C	60	58
% bis 70°C	1,09	0,94
% -100°C	7,89	6,85
% -125°C	19,22	18,47
% -150°C	30,45	29,40
% -175°C	42,12	41,00
% -200°C	52,87	52,31
% -225°C	63,96	63,66
% -250°C	77,16	75,26
% -275°C	90,30	87,09
% -300°C	96,10	96,79
Endpunkt °C/%	300/98,10	98,48
Rückstand %	1,65	1,50
Verlust %	0,25	0,02
Säurebehandlung		
% < 175°C	42,8	43,1
% > 175°C	57,2	56,1
% Verlust	0,5	0,8
Elementaranalyse		
% C	86,74	86,47
H	13,50	13,66
S	0,00	0,00
N	0,026	0,027
Br	<0,01	<0,01
Cl	<0,01	<0,01

- 13 -

Tabelle 5a.

Verlauf des Abstreiferproduktes in Fraktionen.

Abstreiferprodukt vom 8.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. + 15°	Anilinpunkt I °C	Anilinpunkt II °C
- 75 °C	8,6	0,675	-	-
75 - 100 °C	11,0	0,758	+ 39,4	+ 42,6
100 - 120 °C	8,6	0,769	+ 40,0	+ 46,8
120 - 140 °C	8,6	0,781	+ 42,6	+ 50,7
140 - 160 °C	7,4	0,801	+ 42,8	+ 51,7
160 - 180 °C	5,8	0,825	+ 41,8	+ 51,2
180 - 200 °C	11,8	0,842	+ 42,8	+ 50,7
200 - 225 °C	9,7	0,865	+ 43,7	
225 - 250 °C	8,3	0,880	+ 45,3	
250 - 275 °C	14,9	0,900	+ 48,8	
275 - 300 °C	7,6	0,910	+ 51,3	
Rückstand %	3,4	0,916	+ 58,3	
Verlust %	1,3			

Abstreiferprodukt vom 14.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. + 15°	Anilinpunkt I °C	Anilinpunkt II °C
- 70 °C	4,0	0,675	-	-
70 - 100 °C	13,5	0,745	+ 40,8	+ 43,2
100 - 120 °C	8,9	0,763	+ 41,8	+ 45,0
120 - 140 °C	8,1	0,785	+ 44,4	+ 50,4
140 - 160 °C	8,0	0,799	+ 44,2	+ 51,5
160 - 180 °C	9,1	0,825	+ 43,6	+ 50,8
180 - 200 °C	9,1	0,845	+ 44,3	+ 50,6
200 - 225 °C	4,9	0,865	+ 47,6	
225 - 250 °C	12,9	0,875	+ 48,6	
250 - 275 °C	14,4	0,892	+ 50,8	
275 - 300 °C	8,8	0,906	+ 54,2	
Rückstand %	4,2	0,915	+ 61,2	
Verlust %	0,2			

Tabelle 3.

Untersuchung des Benzins und des b-Mittelöles aus Produkt A.

Benzin			b-Mittelöl		
Datum	8.10.41.	14.10.41	Datum	8.10.41	14.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,763	0,766	Spez.Gewicht/15°C	0,883	0,881
Anilinpunkt I °C	+ 41,8	+ 42,9	Anilinpunkt I °C	+ 47,3	+ 50,2
Anilinpunkt II °C	+ 47,3	+ 47,0	Jodzahl	~~6,5~~	9,7
Kupfer-Streifen	gut	gut	Ungesättigte %	-	0,0
Doktortest	negativ	negativ	Heizwert cal	10 152	10 136
Kupfer-Schale + Pb, mg	0,9	1,8	Verbrennungswärme cal	10 862	10 881
Dampfdruck atm	0,386	0,348	Siedekurve		
Ungesättigte %	0,25	0,0	(100 g Engler)		
Brechung $n_D^{20°}$	1,4218	1,4222	Siedebeginn °C	192	198
Jodzahl	1,9	2,6	% -200 °C	0,99	0,74
Heizwert cal	10 411	10 381	% -225 °C	30,12	25,31
Verbrennungswärme cal	11 187	11 156	% -250 °C	55,52	52,69
Oktanzahl:			% -275 °C	80,45	78,81
Research-Methode + 0,12Pb	64/-	63,0/-	% -300 °C	94,31	93,36
Motor-Methode + 0,12 Pb	82,7/82,5	81,5/83,0	Endpunkt °C/%	313/96,37	312/96,81
Bombentest	gut	gut	Rückstand %	1,35	2,60
Glasschale mg vorher	0,4	0,7	Verlust %	0,28	0,59
" mg nachher	2,0	12,9			
Siedekurve A.S.T.M.			Elementaranalyse.		
Siedebeginn °C	50	54	% C	86,92	86,59
% - 60 °C	1,0	0,5	% H	13,02	12,55
% - 70 °C	2,2	2,0	% O	0,03	0,68
% - 80 °C	6,8	7,0	% N	0,011	0,028
% - 90 °C	15,0	15,0	% S	<0,01	<0,01
% -100 °C	29,5	28,0	% Cl	<0,01	<0,01
% -110 °C	45,5	45,0			
% -120 °C	59,0	58,0			
% -130 °C	66,0	67,8			
% -140 °C	77,0	78,0			
% -150 °C	85,0	85,0			
% -160 °C	91,0	91,0			

Siedeverlauf:		
% -[redacted]	50	54
% -[redacted]	1,0	0,5
% -[redacted]	2,4	2,0
% -[redacted]	5,8	7,0
% -[redacted]	15,0	15,0
% -110 °C	29,5	29,0
% -120 °C	46,5	45,0
% -130 °C	59,0	58,0
% -140 °C	68,0	67,8
% -150 °C	77,0	75,0
% -160 °C	85,0	83,0
% -170 °C	92,5	91,0
Endpunkt °C/%	96,0	96,0
Rückstand %	175/98	176/98
Verlust %	1,2	1,2
	0,8	0,8
Zusammensetzung des Benzines:		
Paraffine %	23,0	23,0
Naphthene %	69,0	72,0
Aromaten %	7,0	5,0
Ungesättigte %	0,5	0,0
Elementaranalyse.		
% C	85,69	85,69
% H	14,37	14,35
% O	0,00	0,00
% N	0,020	0,030
% S	<0,01	<0,01
% Cl	<0,01	<0,01

% C	[illegible]	86,59
% H	13,02	12,89
% O	0,83	0,84
% N	0,011	0,028
% S	<0,01	<0,01
% Cl	<0,01	<0,01

75

Tabelle 4.

Untersuchungen des Einspritzvorgängers I.

Datum	16.10.41	19.10.41
Spez. Gewicht/15°C	0,956	0,956
Anilinpunkt I °C	-13,6	-11,2
Phenole %	11,5	11,7
Jodzahl	76,0	76,1
Siedeanalyse (100 gr Engler)		
Siedebeginn °C	89	86
% - 70 °C	1,87	1,10
% -100 "	5,25	3,47
% -125 "	6,17	6,86
% -150 "	10,44	10,93
% -175 "	16,14	16,41
% -180 "	17,37	17,90
% -200 "	24,22	25,24
% -225 "	39,87	42,31
% -250 "	56,50	58,81
% -275 "	71,20	70,41
% -300 "	86,50	86,47
% -320 "		96,47
Endpunkt °C %	322/97,89	320/95,47
Rückstand %	1,95	2,65
Verlust %	0,05	0,88
Elementaranalyse		
% C	86,00	85,96
H	9,91	9,96
O	2,75	3,00
N	0,68	0,79
S	0,55	0,23
Cl	0,01	0,011
Heizwert cal	9460	9445
Verbrennungswärme cal	9993	9983

Tabelle 4a.

Destillation des Klargasölgemisches 3, entphenolisiert.

Produkt 3, entphenolisiert von 16.10 ab.

Spez.Gewicht/15°C	0,924
Anilinpunkt I	- 13°C
Ungesättigte %	13,5

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
- 100 °C	6,7	0,730	+ 37,4
100 - 120 °C	4,3	0,737	+ 25,1
120 - 140 °C	5,7	0,797	+ 18,0
140 - 160 °C	2,8	0,818	+ 9,2
160 - 180 °C	5,1	0,834	+ 0,1
180 - 200 °C	4,7	0,852	- 7,8
200 - 225 °C	7,0	0,878	- 18,0
225 - 250 °C	11,1	0,918	- 32,4
250 - 275 °C	13,0	0,944	- 47,2
275 - 300 °C	15,8	0,974	- 48,8
300 - 315 °C	10,7	1,006	- 53,4
Rückstand %	7,0	1,026	-
Verlust %	0,4		

Produkt 3, entphenolisiert von 16.10 ab.

Spez.Gewicht/15°C	0,924
Anilinpunkt I	-14°C
Ungesättigte %	13,6

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
- 100 °C	6,75	0,722	+ 40,5
100 - 120 °C	5,10	0,776	+ 25,5
120 - 140 °C	1,50	0,794	+ 18,8
140 - 160 °C	4,00	0,835	+ 6,1
160 - 180 °C	6,00	0,874	- 2,1
180 - 200 °C	10,25	0,912	- 15,5
200 - 225 °C	13,80	0,944	- 32,4
225 - 250 °C	15,90	0,961	- 36,8
250 - 275 °C	17,35	0,983	- 39,8
275 - 300 °C	14,10	1,002	- 39,4
Rückstand %	4,05	1,037	
Verlust %	0,80		

Tabelle 5.

Untersuchungen des Destillates aus Produkt B.

Datum	16.10.41	19.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,840	0,849
Anilinpunkt °C	+ 44,5	+ 46,5
Jodzahl	0,1	4,6
Heizwert cal	10 289	10 197
Verbrennungswärme cal	10 955	10 921
Siedeanalyse (100 gr Endler)		
Siedebeginn °C	63	70
% - 70°C	0,45	-
% -100 °C	5,86	2,75
% -125 °C	14,80	8,70
% -150 °C	25,85	15,87
% -170 °C	33,25	
% -180 °C	38,15	26,60
% -200 °C	43,70	37,78
% -225 °C	58,60	55,45
% -250 °C	72,00	71,02
% -275 °C	86,99	86,35
% -300 °C	95,45	96,20
Endpunkt °C/%	302/97,55	302/97,82
Rückstand %	1,95	2,00
Verlust %	0,98	0,18
Silikagel-Trennung		
% - 175 °C	37,2	28,9
% -175 °C	62,4	72,4
Verlust %	0,3	0,7
Elementaranalyse		
% C	86,51	86,52
H	13,49	13,40
O	0,00	0,04
N	nicht nachweisbar	0,024
S	< 0,01	< 0,01
Cl	< 0,01	< 0,01

Tabelle 7a.

Verlagerung des Abstreiferes aus Produkt A in Fraktionen.

Abstreiferprodukt vom 18.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. $\frac{20°}{4°}$	Anilinpunkt °C
- 70 °C	5,8	0,664	-
70 - 100 °C	9,4	0,755	+ 39,2
100 - 120 °C	5,7	0,789	+ 40,9
120 - 140 °C	5,0	0,782	+ 45,3
140 - 160 °C	6,0	0,799	+ 43,5
160 - 180 °C	6,5	0,830	+ 42,7
180 - 200 °C	15,7	0,850	+ 42,2
200 - 225 °C	4,3	0,866	+ 46,4
225 - 250 °C	13,6	0,874	+ 48,2
250 - 275 °C	17,6	0,890	+ 50,3
275 - 300 °C	9,5	0,904	+ 54,5
Rückstand %	4,6	0,918	-
Verlust %	0,4		

Abstreiferprodukt vom 19.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. $\frac{20°}{4°}$	Anilinpunkt °C
- 70 °C	1,4	0,650	-
70 - 100 °C	9,9	0,767	+ 39,0
100 - 120 °C	8,7	0,784	+ 41,0
120 - 140 °C	6,6	0,782	+ 45,0
140 - 160 °C	4,9	0,799	+ 43,3
160 - 180 °C	8,9	0,826	+ 42,9
180 - 200 °C	15,4	0,853	+ 45,6
200 - 225 °C	11,0	0,863	+ 47,0
225 - 250 °C	0,9	0,874	+ 50,7
250 - 275 °C	21,7	0,895	+ 52,9
275 - 300 °C	10,0	0,902	+ 56,6
Rückstand %	4,0	0,910	-
Verlust %	0,9		

Tabelle 5.

80

Untersuchung des Benzins und des b-Mittelöles aus Produkt B.

Benzin			b-Mittelöl		
Datum	16.10.41	19.10.41	Datum	16.10.41	19.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,773	0,777	Spez.Gewicht/15°C	0,879	0,848
Anilinpunkt I °C	+ 41,0	+ 41,2	Anilinpunkt I °C	+ 48,7	+ 46,2
Anilinpunkt II °C	+ 46,5	+ 46,2	Jodzahl	9,4	5,5
Kupfer-Streifen	gut	gut	Ungesättigte %	-	0,35
Doktortest	negativ	negativ	Heizwert cal	10 861	
Kupfer-Schale % Pb mg	3,1	4,6	Verbrennungswärme cal	11 163	
Dampfdruck atm	0,358	0,348			
Ungesättigte %	0,2	0,5	Siedekurve		
Brechung $n_D/20°$	1,4268	1,4261	(100 g Engler)		
Jodzahl	2,5	1,1	Siedebeginn °C	195	191
Heizwert cal	10 370	10 367	% -200 °C	0,84	2,41
Verbrennungswärme cal	11 135	11 125	% -225 °C	25,73	32,37
Oktanzahl:			% -250 °C	53,13	58,37
Research-Methode + 0,12Pb	61,0/83,0	62,0/-	% -275 °C	78,93	84,14
Motor-Methode + 0,12 Pb	60,7/82,7	62,7/81,7	% -300 °C	94,13	95,27
Bombentest	gut	gut	Endpunkt °C/%	315/97,93	309/97,97
Glasschale vorher mg	0,0	0,5	Rückstand %	2,00	1,60
" nachher mg	8,0	5,8	Verlust %	0,07	0,43
Siedekurve A.S.T.M.			Elementaranalyse.		
Siedebeginn °C	51	58	% C	87,02	86,72
% - 60 °C	0,8	-	% H	12,93	12,94
% - 70 °C	2,0	2,0	% O	0,02	0,24
% - 80 °C	6,0	3,0	% N	0,012	0,081
% - 90 °C	13,0	8,0	% S	<0,01	<0,01
% -100 °C	25,0	20,0	% Cl	<0,01	<0,01
% -110 °C	40,0	36,0			
% -120 °C	53,0	51,0			
% -130 °C	63,0	63,0			
% -140 °C	72,0	71,0			
% -150 °C	79,0	81,0			

Sied[redacted]	D.I.N.			
Sied[redacted]	°C	51	58	
[redacted]	%	0,8	–	
	%	2,0	2,0	
	%	6,0	3,0	
	%	13,0	8,0	
	%	25,0	20,0	
% -110	°C	40,0	36,0	
% -120	°C	53,0	51,0	
% -130	°C	63,0	63,0	
[redacted]	°C	[redacted]	[redacted]	
% -150	°C	79,0	81,0	
% -160	°C	88,5	88,0	
% -170	°C	93,0	93,0	
Endpunkt	°C/%	179/97,5	182/98,2	
Rückstand	%	1,5	1,3	
Verlust	%	1,0	0,5	

Zusammensetzung des Benzins:

Paraffine	%	20,0	20,0
Naphthene	%	73,0	72,5
Aromaten	%	7,0	7,0
Ungesättigte	%	0,0	0,5

Elementaranalyse.

% C		86,03	85,90
% H		14,16	14,03
% O		0,00	0,02
% N		nicht nachweisbar	0,026
% S		<0,01	<0,01
% Cl		<0,01	<0,01

Elemen[redacted]			
% C		87,02	86,72
% H		12,93	12,94
% O		0,02	0,24
% N		0,012	0,081
% S		<0,01	<0,01
% Cl		<0,01	<0,01

80

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Vergasung.

	Vol. %	Gew. %
C_2H_4	0,07	0,05
C_3H_6	0,00	0,07
C_4H_8	0,14	0,13
CH_4	33,95	17,50
C_2H_6	12,40	10,40
C_3H_8	17,90	22,80
C_4H_{10}	30,50	49,60

Das mittlere C der Gesamtvergasung beträgt 8,40.

Temperatur
% Bi-Abstreifer
AP-Abstreifer
% -100°C
RPT
% Bi-Einspritzung
% Phenole

P1439

P1271+5'-2'

P1439

Versuch mit Kal 7946 M250

Druck

Durchsatz

Anfang

Ende

% Einspritzung

AP Einspritzung

AP1

% Viskosität

% Dichte

Oktober 1961

TITLE PAGE

7. Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohlenverflüssigungsmittelöl mit Kontakt 7846 W 250.
Tests aiming at the pre-hydrogenation of bituminous coal liquefaction oil over catalyst 7846 W 250.

Frame Nos. 83 - 97

20. Januar 1942. Ntn/Ge.

(8)

Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Kontakt 7846 W 250.

Zusammenfassung.

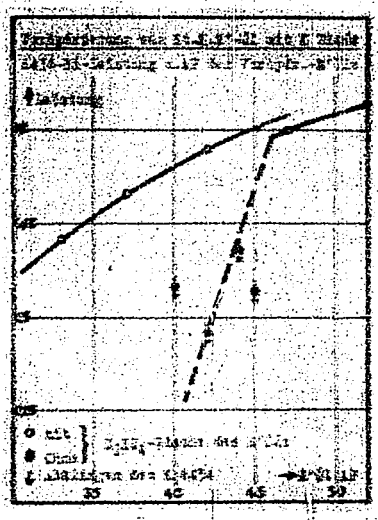
Scholvener Verflüssigungsmittelöl wurde im 1 Ltr.-Ofen bei 250 und 200 atm bei Temperaturen zwischen 19,5 und 22 mV (382-425) mit Durchsatz (meist) 0,8 kg/Ltr. Kontakt u. Std. vorhydriert. Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Vorhydrierungsmittelöle wurden in 50 ccm-Öfen auf ihre Benzinierbarkeit mit Kontakt 6434 geprüft.

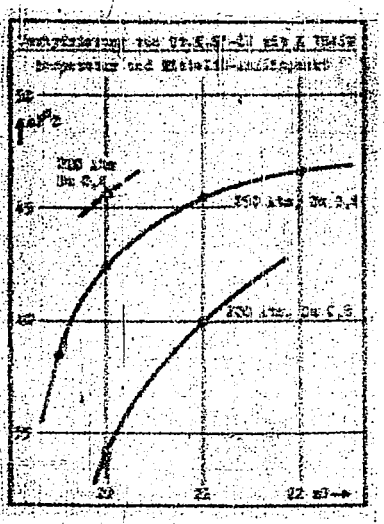
Vorhydrierung: Die Anilinpunkte von Vorhydrierungsbenzin und -mittelöl sowie Phenol- und N-Gehalt des letzteren sind in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Durchsatz in Kurventafeln wiedergegeben. Der Anilinpunkt des Benzins/Ist im gleichen Sinne, aber weniger stark temperatur- und durchsatzabhängig als der des Mittelöls. Eine Druckerniedrigung um 50 atm kann hinsichtlich des A.P. durch eine Temperaturerhöhung um etwa 1,5 mV bezw. eine Durchsatzerniedrigung um etwa 40 % kompensiert werden.

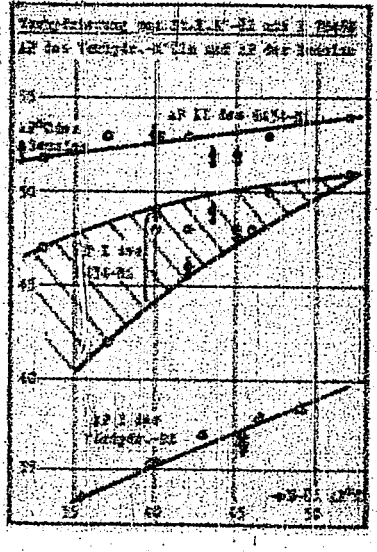
Benzinierung: Gut benzinierbar war das bei 22 mV Vorhydrierungstemperatur erhaltene Mittelöl mit AP + 47°. Mittelöle mit wesentlich tieferen Anilinpunkten (bis + 33° und wahrscheinlich noch darunter) konnten erst nach Wäsche mit 50 %iger H_2SO_4 ohne Kontaktabklingen benziniert werden. Der chemische Raffinationsverlust lag dabei unter 0,05 %. Die Benzinleistung in der 6434-Stufe ist eine Funktion des Mittelöl-A.P. und zwar steigt sie mit steigendem A.P. mäßig an. Verglichen mit 5058-vorhydrierten Mittelölen von gleichem A.P. braucht man anscheinend eine etwa 0,3 mV höhere Benzinierungstemperatur zur Erzielung gleicher Leistung. Dies dürfte bei der technischen Anwendung des Kontaktes durch Vorschaltung von 5058 kompensiert werden.

Der A.P. I des 6434-Benzins steigt mit steigendem A.P. des Vorhydrierungsmittelöles an, während im A.P. IIIa den Oktanzahlen und Vergasungen, keine Abhängigkeiten vom Mittelöl-A.P. feststellbar sind. Da die Hebung des A.P. I eine Abnahme der Ringkohlen-

10864







wasserstoffe (Naphthene + Aromaten) bedeutet, ist, falls das 6434-Benzin dehydriert werden soll, ein möglichst tiefer A.P. des Vorhydrierungsmittelöles anzustreben, der eine H_2SO_4-Wäsche des Mittelöles erforderlich macht. Die O.Z. der 6434-Benzine ist die gleiche wie bei Vorhydrierung mit 5058.

Eine Erniedrigung des H_2-Bedarfes und eine Erhöhung der Benzinausbeute mit Vorhydrierungskontakt 7846 W 250 ist demnach an die Einführung einer Wäsche des Vorhydrierungsmittelöles mit verdünnter H_2SO_4 geknüpft.

Versuchsbericht.

Scholvener Verflüssigungsmittelöl wurde im 1 Ltr.-Ofen (Ofen 315) mit Kontakt 7846 W 250 (K 8376) vorhydriert. Hierbei wurden die Vorhydrierungsbedingungen variiert und jeweils die Benzinierbarkeit der erhaltenen Vorhydrierungsmittelöle geprüft.

Vorhydrierung.

Die für die Versuche verwendete Kontaktprobe war einer der ersten jetzt im technischen Maßstab hergestellten Partien entnommen. Der Kontakt enthält etwa 10 % der aktiven Substanz des 5058. Die Arbeitstemperatur des Kontaktes 7846 W 250 liegt etwa 1 mV tiefer als die des 7846.

Der Ofen wurde unter folgenden Bedingungen angefahren:

Druck = 250 atm Gesamtdruck (242 atm H_2-Partialdruck am Ofeneingang)

Temperatur: 32 mV (400° Klemmentemperatur) = 425°

Durchsatz : 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Std. Verflüssigungsmittelöl Scholven red. auf Endpunkt 325° (A.P. -11,3°).

Gasmenge : etwa 3 cbm Gas/kg Öl ohne Gaskreislauf.

Schwefelzugabe: 0,4 % CS_2 zur Einspritzung.

Das Anfallprodukt wurde hinter dem Ofen in eine Kolonne entspannt und in Benzin - 150° und Mittelöl > 150° zerlegt.

Im Laufe des Versuches wurde die Temperatur mehrfach geändert (21 mV = 408°, 20 mV = 391°, 19,5 mV = 382°, 21 mV); anschließend wurde der Druck auf 200 atm (195 atm H_2-Partialdruck) erniedrigt, wobei die Temperatur anfangs 21 mV, später bei 20 mV betrug; zum Schluß wurden 200 atm und 20 mV Öldurchsatz und Gasmenge auf die Hälfte zurückgenommen. Der Ofen war insgesamt 950 Stunden in Betrieb und wurde dann auf andere Öle umgestellt. Der Versuchsverlauf bis zu dem genannten Zeitpunkt ist auf Kurvenblatt 1 dargestellt.

Eigenschaften der Vorhydrierungsprodukte.

Für die einzelnen Fahrperioden sind typische Benzin- und Mittelöluntersuchungen in Tabelle 1 wiedergegeben. Wie hieraus und aus Kurvenblatt 1 zu ersehen ist, gab der Kontakt in den ersten 12 Tagen etwas mehr Vorhydrierungsbenzin und etwas höhere Anilinpunkte im Benzin und im Mittelöl als später. Es handelt sich hierbei nach Erfahrungen in kleinen Öfen um eine Spätenaktivität, die bald in eine etwas niedrigere konstante Daueraktivität übergeht, die, wie sich aus dem Vergleich der beiden Fahrperioden bei 250 atm und 21 mV ergibt, auch durch vorübergehendes Fahren bei niedrigeren Temperaturen nicht beeinträchtigt wird. Im folgenden soll die Anfahrperiode mit der höheren Aktivität außer Betracht gelassen werden.

Vorhydrierungsbenzin.

Das Vorhydrierungsbenzin - 150° machte 7 bis 14 Gewichts % des Vorhydrierungsabtreibers aus und zwar nimmt, wie aus Kurvenblatt 2 zu ersehen ist, auf welchem die Mittelwerte für die einzelnen Fahrperioden eingetragen sind, die Menge mit steigender Vorhydrierungstemperatur etwas zu. Zwischen 250 und 200 atm (schwarze und weiße Punkte) ist dabei kein Unterschied zu erkennen. Der bei Durchsatz 0,4 erhaltene niedrigere Wert ist möglicherweise nur darauf zurückzuführen, daß die Kolonne bei dem niedrigen Durchsatz ungleichmäßiger arbeitete.

Der Anilinpunkt I des Vorhydrierungsbenzins ist eine Funktion sowohl der Temperatur als auch des Druckes und des Durchsatzes (s. Kurvenblatt 2). Bei 200 atm liegt der A.P. I 5 - 30 niedriger als bei 250 atm und scheint bei Erniedrigung der Vorhydrierungstemperatur stärker abzufallen als bei 250 atm (vgl. das entsprechende, aber stärker ausgeprägte Verhalten des Mittelölanilinpunktes weiter unten). Die Herabsetzung des Durchsatzes auf die Hälfte bei 200 atm hebt den A.P. etwa um denjenigen Betrag, um welchen er durch Herabsetzung des Druckes von 250 auf 200 atm erniedrigt wurde.

In den sonstigen Benzineigenschaften sind keine deutlichen Abhängigkeiten festzustellen.

Vorhydrierungsmittelöl.

Der Anilinpunkt des Vorhydrierungsmittelöls ist in gleichem Sinne, aber stärker von Temperatur, Druck und Durchsatz abhängig als der Benzinanilinpunkt (vgl. Kurvenblatt 3 [1]). Mit sinkender Temperatur fällt der A.P. stärker als linear ab. Die Druckerniedrigung um 50 atm kann, nach dem B-Mittelöl-A.P. zu urteilen, durch eine Temperaturerhöhung um ca. 1,5 mV (25°) einerseits oder durch eine Erniedrigung des Durchsatzes um etwa 40 % andererseits ausgeglichen werden.

Auf Kurvenblatt 2 sind ferner Phenol- und Stickstoffgehalt der Vorhydrierungsmittelöle in Abhängigkeit von der Vorhydrierungstemperatur aufgetragen. Beide Größen steigen mit abnehmender Temperatur stärker als linear an, dabei ist der Stickstoffgehalt anscheinend von Druck und Durchsatz nur wenig abhängig, während die Phenolraffination bei Druckerniedrigung deutlich schlechter, bei Durchsatzerniedrigung deutlich besser wird. Es ergibt sich hieraus die auch sonst beobachtete Tatsache, daß Stickstoff- und Phenolraffination nicht parallel gehen. Dies gilt ganz besonders

1) In der graphischen Darstellung beziehen sich die ausgezogenen Kurven auf Einzeluntersuchungen von Schichten, in denen der Ofen gleichmäßig gefahren wurde, während die gestrichelten Kurven sich auf die Durchschnittsproben beziehen, die später benzinisiert wurden (5.11.) und die Anteile von n.r. sehr ungleichmäßig gefahrenen Perioden enthalten. Der Ofen mußte zeitweise mit ungeübten Arbeitskräften gefahren werden.

beim Vergleich verschiedener Kontakte. Bei Kontakt 5058 erhält man Phenolwerte, die bei 250 atm und Durchsatz 1,0 etwa auf der ausgezogenen Phenolkurve für Kontakt 7846 W 250 liegen, während die entsprechenden N-Werte bei K 5058 erheblich unter der N-Kurve für K 8376 fallen. Es sei darauf hingewiesen, daß die Aminbasenbestimmung nach der Methode von Kerseburg, die in einigen Fällen ausgeführt wurde (vgl. Tab. 1), keine mit den Bestimmungen des Gesamtstickstoffs parallel laufenden Werte ergab.

Benzinierung der Vorhydrierungsmittelöle.

Die während der einzelnen Fahrperioden gesammelten Mittelölproben wurden in 50 ccm-Öfen mit Kontakt 6434 unter folgenden Bedingungen benziniert:

Druck: 250 atm Gesamtdruck (242 atm H_2-Partialdruck am Ofeneingang)

Temperatur: Zwischen 19,5 u. 20,5 mV je nach der Benzinierbarkeit des Mittelöls.

Durchsatz: 1,5 kg/Ltr. Kontakt u. Std. ohne Rückführung des C-Mittelöls.

Gasmenge: 2,7 cbm Gas/kg Öl ohne Gaskreislauf.

Schwefelzugabe: 0,7% CS_2 zur Einspritzung.

Versuchsdauer: 100-200 Stunden.

Im Folgenden ist die Benzinierung des bei 250 atm/22 mV erhaltenen Mittelöles derjenigen eines im 50 ccm-Ofen mit K 7846 W 250 noch stärker (bei 22,5 mV) aufhydrierten und eines mit K 5058 vorhydrierten Mittelöls gegenübergestellt:

Vorhydrierungsmittelöl	7846 W-B-M'01	7846 S-B-M'01	5058 - B-M'01
Vorhydrierungstemperatur	22 mV	22,5 mV	19 mV
Spez. Gew. / 20°	0,870	0,861	0,856
A.P.	+ 47	+ 52	+ 44
Siedegrenzen	167 - 308	165 - 315	146 - 305
% Phenole	0,02	0,02	0,23
% N	0,009	0,009	0,008
Benzinierung (Ofen/Blatt)	6/4286	3/4237	7/3530
Temperatur	19,5 mV	19 mV	19 mV
Abstreifer: Spez.Gew./20°	0,752	0,744	0,747
% - 150°	75	66	67
Bi - 150° (stabilisiert) A.P.I/II °C	+ 50 / 53	+ 51 / 54	+ 49 / 53
% - 100	60	54	50
O.Z. Mot./Mot.M. + 0,12 Pb	75,5/93	74/90,5	74,5/91
Vergas./Bi -150° + Vergas.	21 %	20 %	20 %
M'01 >150 A.P. °C	+ 47	+ 51	+ 45

Aus der Gegenüberstellung ersieht man, daß sich das 7846 W - Mittelöl ausgezeichnet benzinieren läßt, daß aber nur Erzielung gleicher Ergebnisse wie mit K 5058, wenn man die Benzinierungstemperaturen mitberücksichtigt, ein A.P. von + 47° anscheinend noch nicht ganz ausreichend, sondern ein solcher von über 50° erforderlich ist, und somit ein höherer A.P. als beim 5058-Vorhydrierungsmittelöl.

Als Maßstab für die Benzinierbarkeit der verschiedenen Proben sind auf Kurvenblatt 3 die % - 150° im 6454-Abstreifer (unter Angabe der jeweiligen Benzinierungstemperatur) als Funktion des Anilinpunktes des Vorhydrierungsmittelöles aufgetragen. Weitere Angaben sind der Tabelle 1 (untere Hälfte) zu entnehmen. Die Proben mit A.P. + 47° und darunter ließen sich unmittelbar in der Form, wie sie erhalten wurden, nicht mehr ohne Kontaktabklingen benzinieren. Es ist anzunehmen, daß bei gleichmäßigerer Fahrweise in der Vorhydrierungsstufe, als sie hier möglich war, die Grenze der Benzinierbarkeit noch etwas tiefer liegen würde. Bei Proben mit tieferen A.P. mußte

eine Schwefelsäurewäsche der Mittelöle vorgenommen werden, wonach sämtliche Proben mit bis zu + 33° heruntergehenden Anilinpunkten einwandfrei benzinierbar waren. Die Wäsche wurde mit 50%iger H_2SO_4 in einem Turm von etwa 1,5 m Höhe durchgeführt. Der chemische Raffinationsverlust ergab sich aus Bestimmungen des C-Gehaltes der Waschsäure zu 0,02% und 0,03 % bezogen auf den C-Gehalt des Öles, wobei gleichzeitig 0,0055 bezw. 0,0038 % N entfernt worden waren [1]. Aus dem Verhältnis C : N ist zu entnehmen, daß praktisch nur Stickstoffverbindungen von der Schwefelsäure angegriffen werden.

Aus Kurvenblatt 1 ersieht man, daß die Benzinierleistung nach Herausnahme kontaktschädigender Stickstoffverbindungen (welches offenbar gerade die durch H_2SO_4 angreifbaren und nur bei ungenügender Aufhydrierung auftretenden sind) aus den Mitteln eine einfache Funktion des Mittelöl-A.P. ist. Mit steigendem A.P. steigt auch die Benzinkonzentration mäßig an, wobei sich für verschiedene Benzinierungstemperaturen natürlich verschiedene Kurven ergeben. Der Punkt für das ungewaschene Mittelöl vom A.P. + 47° fügt sich den Punkten für die gewaschenen Öle mit tieferem A.P. so gut an, daß anzunehmen ist, daß bei ersteren Mittelöl in den hier durchgeführten nur kurzzeitigen Benzinierungsversuchen eine H_2SO_4-Wäsche jedenfalls keinen großen Vorteil mehr gebracht hätte; möglicherweise würde sie aber doch noch die Lebensdauer des Kontaktes erhöhen. Der für die Benzinierung von ungewaschenem 5058-Mittelöl bei 19 mV erhaltene Wert liegt zwischen den für 7846 F-Mittelöle für 19 und 19,5 mV Benzinierungstemperatur gezeichneten Kurven. Soweit man sich hier nicht noch innerhalb der Fehlergrenze der Versuche bewegt, würde das bedeuten, daß bei gleichem A.P. der Verhydrierungsmittelöle K 5058 eine etwa 0,3 mV tiefere Benzinierungstemperatur zuläßt. Die Kurven zeigen, daß man Mittelöle mit relativ niedrigem A.P. nach H_2SO_4-Wäsche noch glatt, wenn auch mit einer geringen Leistungseinbuße, benzinieren kann.

---

1) Nach NH_3-Bestimmungen in der Waschsäure. Bestimmungen des Gesamtstickstoffes des Öles vor und nach dem Waschen sind zur Erfassung dieses Betrages zu ungenau, wie sich aus Tabelle 1 ergibt, in der die N-Gehalte nach dem Waschen z.T. höher gefunden werden als vorher. Der erste der angegebenen Werte ist ein Durchschnittswert, der 2. bezieht sich auf das bei 19,5 mV erhaltene Mittelöl.

Ein Vergleich der Qualitäten der verschiedenen 6434-Benzine, die aus Mittelölen von verschiedenem A.P. erhalten wurden, ist in Kurvenblatt 4 durchgeführt. Im A.P. I ist eine deutliche Abhängigkeit vom A.P. des Vorhydrierungsmittelöles festzustellen, während der A.P. II praktisch konstant ist. Die Werte des A.P. I streuen dabei über einen weiteren (in der Abbildung schraffierten) Bereich; ein Zusammenhang mit der Benzinierungstemperatur ist nicht zu erkennen; der Wert für K 5058 liegt innerhalb des Streubereiches. Die Veränderlichkeit des A.P. I bedeutet, daß im 6434-Benzin unterschiedlich ringförmige Kohlenwasserstoffe (Aromaten + Naphthene) enthalten sind, je tiefer der A.P. des Vorhydrierungsmittelöles liegt, bezw. daß durch stärkere Aufhydrierung in der Vorhydrierungsstufe Ringsysteme zerstört wurden. Falls das 6434-Benzin noch dehydriert werden soll, ist daher mit Rücksicht auf Qualität und Ausbeute des DHD-Benzins ein möglichst tiefer A.P. des Vorhydrierungsmittelöles und damit die Einführung einer Schwefelsäurewäsche in der Vorhydrierung anzustreben. Im folgenden sind die Extremwerte der 6434-Benzinzusammensetzung gegenübergestellt:

Vorhydrierungstemperatur	19,5 mV		22,5 mV	
Benzinzusammensetzung:				
Gew.% Paraffine	37		45	
" " Naphthene	48,5	63	51,5	55
" " Aromaten	14,5		3,5	

In den Oktanzahlen der stabilisierten, auf 60 % bis 100° eingestellten Benzine sowie in den auf stabilisiertes Benzin bezogenen Verbrennungen sind keine eindeutige Zusammenhänge mit dem A.P. der Vorhydrierungsmittelöle zu erkennen (vgl. Kurvenblatt 4).

Die Anilinpunkte der C-Mittelöle, die hier nicht zurückgeführt wurden, sind den denen der B-Mittelöle kaum verschieden; nur bei den wasserstoffärmsten Ausgangsölen findet eine geringe Aufhydrierung statt.

Vergleich mit Kontakt 7846 (Cowerde-Wolfram-Kontakt).

Die Ergebnisse mit K 7846 # 250 sollen abschließend noch kurz mit früheren mit K 7846 verglichen werden (vgl. Anl. 18 111 i v. Lr. Hafta v. 27.1.41). K 7846 ergab bei gleicher Temperatur erheblich niedrigere Anilinpunkte im Vorhydrierungsmittelöl entsprechend seinem geringeren Gehalt an aktiven Komponenten (25 g MoO_3 + 30 g Fe_2O_3 pro Ltr.). Bei 42,5 mV, 250 atm und Durchsatz 1,0 wurde ein mit A.P. + 37,5° gut benzinierbares Mittelöl erhalten, das im Phenolgehalt sich mit 0,02 den hier gezeichneten Phenolkurven einfügt, im Gesamtsauerstoffgehalt mit 0,009 % aber anscheinend über der jetzigen K-Kurve lag. Der A.P. des Vorhydrierungsbenzins lag mit 33° niedriger als bei K 7846 # 250, die Benzinmenge war (unter Berücksichtigung der verschiedenen Siedekurven des damals und des jetzt verwendeten Sumpfmittelöles) vergleichbar. Das 7846-Mittelöl ließ sich trotz seines niedrigen A.P. und des relativ hohen Gesamt-S-Gehaltes ohne H_2SO_4-Wäsche benzinieren (Vorteil des Molybdäns gegenüber dem Wolfram ?!, wobei die Benzinkonzentration im 6434-Abscheider mit 60 % bei 19,5 mV Benzinierungstemperatur bemerkenswerterweise genau auf die 19,5 mV-Kurve von Kurventafel 3 fällt. Entsprechendes gilt auch für die Benzinalgenschaften (A.P.I und II, Anl.). Demnach ist der Vorteil in der MHD-Ausbeute und eine Erniedrigung des Wasserstoffverbrauches, die bei Kontakten vom Typ 7846 gegenüber K 5098 sich ergeben hatten, beim K 7846 # 250 nicht vorhanden. Sie werden erst durch Einführung einer H_2SO_4-Wäsche für das Vorhydrierungsmittelöl ermöglicht.

Gemeinsam mit

Dr. Donath
" Peters
" Kannenmacher
" Günther
" Fürst
" Dehn.

gez. Keith

Ofen 315 / 1 Ltr. K 8376 Faß 4-8, 735 g			Steinkohle-Mittelöl Sch			
Datum 1941		21.9.	29.9.	5.10.		
Betriebs-Stunden		abg 120	abg 312	abg 456		
Druck atm	Ausgangs-	250	--	--		
Temp. MV/40° Klemmentemp.	material	22	--	21		
Durchsatz kg/Ltr./Std.	P 1271 red.	0,8	--	--		
cbm Gas / kg Öl	v. 28.7.	3,1	--	--		
% P 471	41	0,4	--	--		
Benzinkonzentration -150°		11,6	11,3	9,3		
Vorhydrierung:						
Benzin: Spez. Gew.		0,773	0,770	0,772		
A.P. I °C		+ 38,5	+ 38	+ 36,5		
Siedebeginn (ASTM)		92	89	89		
% - 100		21,5	19	24,5		
Endpunkt °C		148/98	155/98,5	149/93		15
B-M-Öl: Spez. Gew.	0,972	0,863	0,866	0,870		
A.P. °C	-11,5	+ 49,2	+ 46,5	+ 45,5		
Siedebeginn °C	105	157	164	166		
% - 200°	3	24,5	16	15		
% - 250°	42	67	61	59,5		
Endpunkt °C	322/99	300	305/98,5	310/99		
Phenole	--	<0,02	0,005	0,05		
Stickstoff	--	0,009	0,003	0,008		
Vorhydrierungsmittelöl für Benzinierung			29.9.	5.10.		
				ungewaschen	H_2SO_4-gewaschen	ungewasch
Spez. Gewicht/20°C			0,870	0,872	0,872	0,87
A.P.			47	45	46	42
Siedegrenzen			167/308	165/310	165/308	140/3
% Phenole			< 0,02	0,05	0,03	0,1
% N (Best. Lu)			0,009	0,008	0,004	0,00
mg N (Best. Me)			--	--	--	--
Benzinierung (Ofen/Ofenblatt)			6/4288	6/4288	6/4288	7/43
Temp. mV			19,5	19,5	19,5	20,5
Spez. Gew. Anfall/20°C			0,732	0,785	0,760	0,79
% - 150°			75	40	59	46
AP C-Mittelöl			47	46	47	+41
Benzin stabilis. Leistung			1,00	0,57	0,85	0,66
			unstab.	unstab.	unstab.	unsta
A.P. I/II			50/53	48/52	48/+-	46/--
O.Z. M.M./M.M. + 0,12% Pb			75,5/93	75/92,5	--	--
% - 100°			60	61	52	47
Vergasung (V/Bi + V)			21	19	--	--
Beurteilung d. Benzinierbarkeit				klingt ab	+)	kling ab

+) Kont. hatte durch das ungewaschene H'Öl etwas an Aktivität verloren.

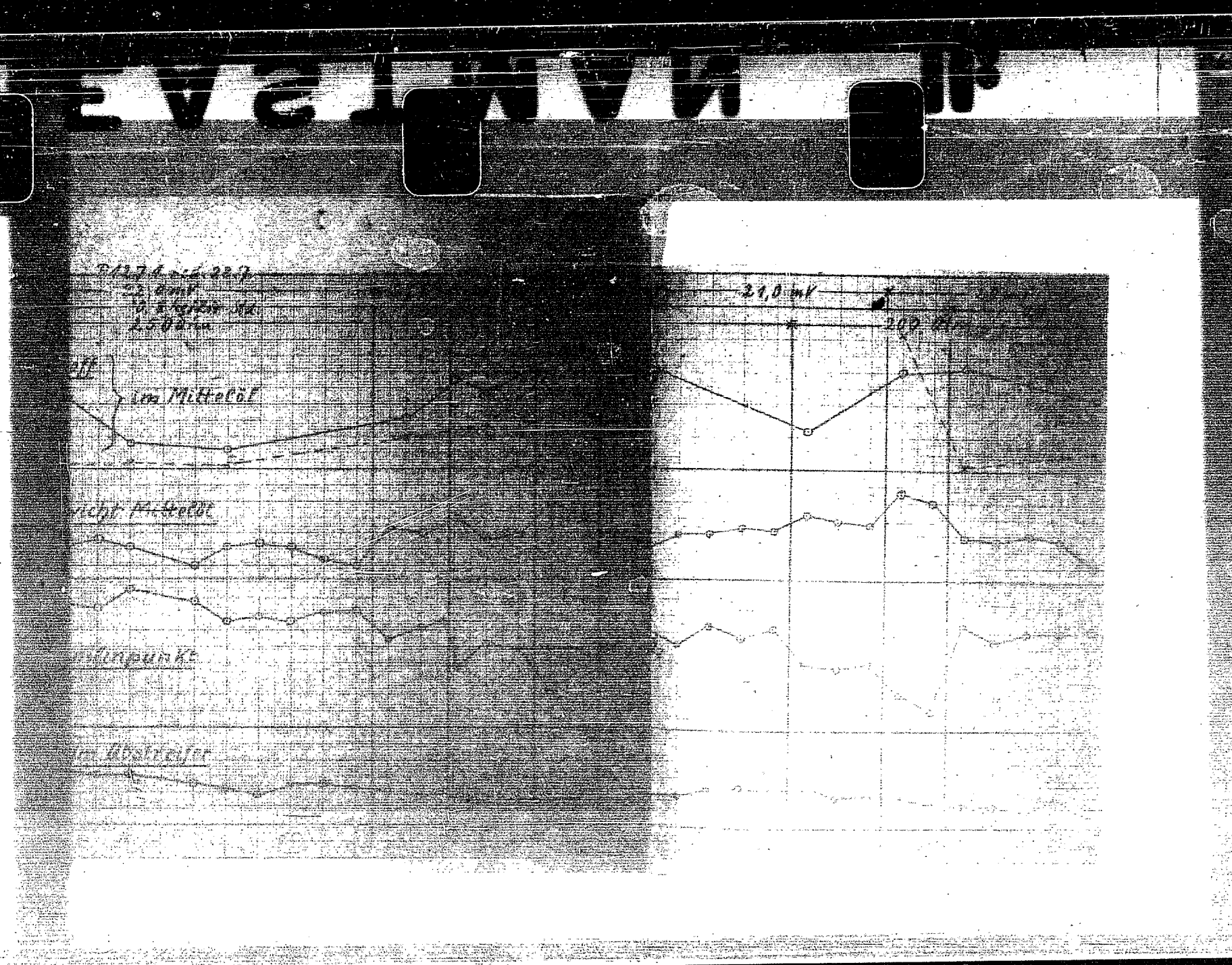
93

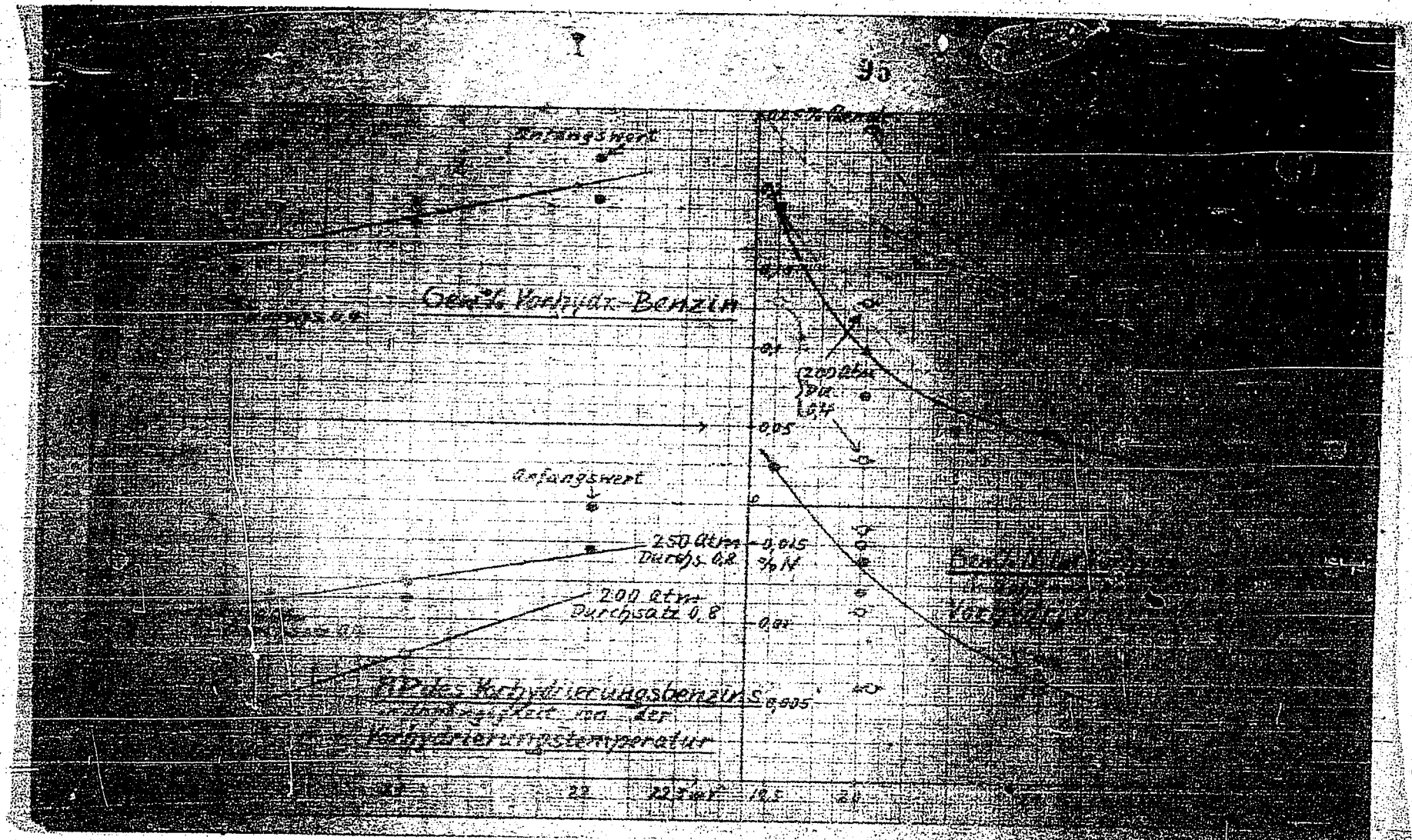
Stv. Kohle-Mittelkl. Scholven

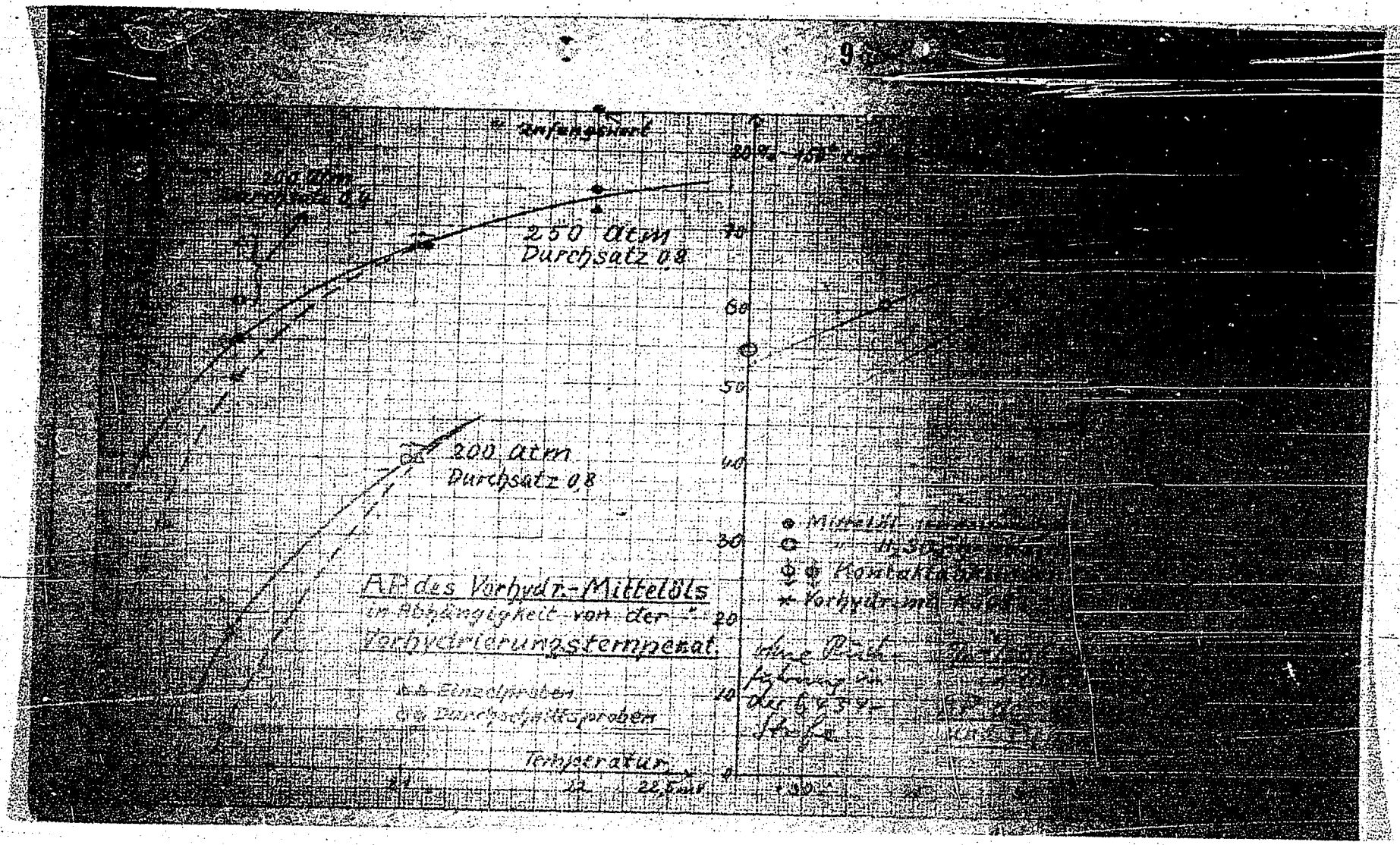
	5.10. abo 456	7.10. c 504	10.10. abu 576	16.10. abo 720	18.10. b 740	20.10. bc 812	26.10. ab 948
	---	---	---	---	200	---	---
	21	20	19,5	21	---	20	---
	---	---	---	---	---	---	0,4
	---	---	---	---	---	---	3,0
	---	---	---	---	---	---	---
		6,6	7,4	11,5	13,0	9,8	3,5
		0,776	0,777	0,776	0,755	0,776	0,774
		+ 37	+ 35,5	+ 37	+ 35,5	(+ 35,5	+36,2
		93	90	92	90	93	00
	24,5	9	22,5	21	18	17,5	23,5
	149/99	151/98	155/98	150/98,5	148/98	153/98,5	150/98
	0,870	0,868	0,876	0,871	0,876	0,883	0,880
	+ 45,5	+ 43	+ 40	+ 45,5	+ 40	+ 35,5	+ 45,5
	166	147	140	174	165	161	140
	15	21	22,5	12	13,5	13,5	17
	59,5	60,5	57	58	56	51,5	61
	310/99	312/99	313/99	310/99	320/99	322/98,5	308/99
	0,05	0,07	0,19	---	---	0,23	0,03
	0,008	0,012	0,020	---	0,006	0,015	0,011

	5.10. ungewaschen	5.10. H_2SO_4-gewaschen	7.-9.10. ungewaschen	7.-9.10. H_2SO_4-gewaschen	10.-11.10. H_2SO_4-gewaschen	17.-20.10. ungewaschen	17.-20.10. H_2SO_4-gewaschen	20.-22.10. H_2SO_4-gewaschen	22.-26.10.
	0,872	0,872	0,870	0,874	0,876	0,878	0,878	0,882	0,870
	45	46	42	42	+ 37	+ 40	+ 40	+ 33	+ 44
	165/310	165/308	141/307	150/310	151/310	158/314	160/310	145/313	143/308
	0,05	0,03	0,10	<0,02(?)	0,02	0,13	0,13	0,24	0,13
	0,008	0,004	0,006	0,008	0,007	0,007	0,001	0,011	0,006
	---	---	---	---	---	---	1,7	4,0	6,5
			7/4310	7/4322	3 / 4334	12/4383	6/4394	6/4394	10/4389
			20,5	19,5	19,5	20,5	20	20	19,5
			0,792	0,740	0,754	0,748	0,745	0,762	0,778
			46	68	59	68	70	61	49
	46	47	+41	+42	+42	+44	+44	+41	+47
	0,57	0,85	0,66	0,95	0,83	0,83	0,84	0,63	0,68
	unstab.	unstab.	unstab.	unstab.	unstab.				
	48/52	48/---	48/---	48/53	42/53	49/53	48/53	47/52	49/52
	75/92,5	---	---	76/93	75/92	74/---	76/---	74/92,5	74,5/93
	61	52	47	60	60	61	60	61	58
	19	---	---	15,2	18	17,5	17,2	---	15
	klingt ab	+)	klingt ab			klingt lange ab			klingt ab

Aktivität verloren.

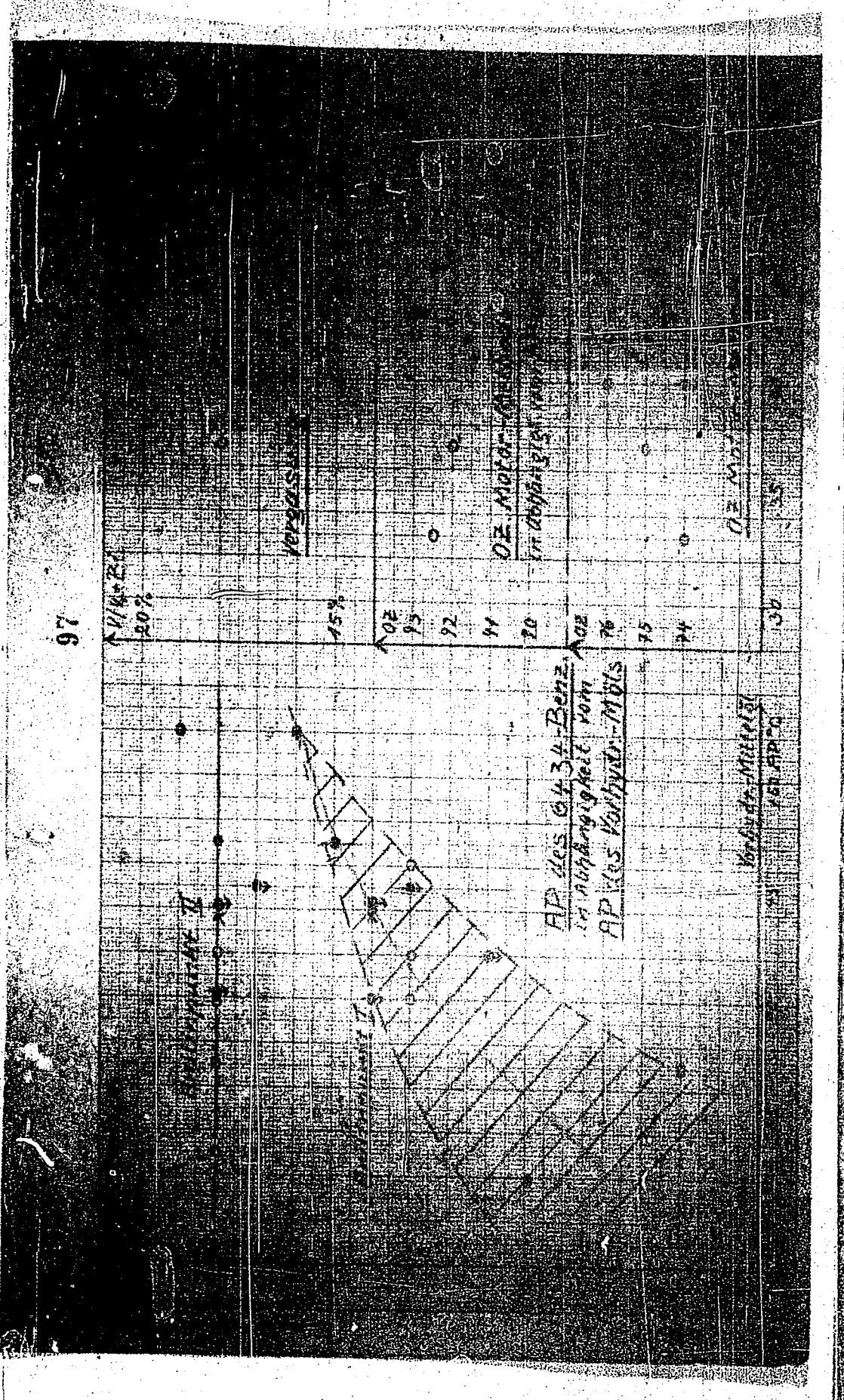

21,0 mV
200 Hz
im Mittelöl
nicht im Mittelöl


Anfangswert
Gew.% Vorlyd.-Benzin
200 Atm
Durchs.
Satz
0,05
Anfangswert
250 Atm
Durchs. 0,8
0,015
200 Atm
Durchsatz 0,8
0,01
Gew.% Vorlyd.-Benzin
Kondensat
Kondensationstemperatur
22
22,5
12,5



ΔP des Vorhydr.-Mittelöls

in Abhängigkeit von der Vorhydrierungstemperat.



TITLE PAGE

8. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8376 - 7846 für verschiedene Produkte.
Use of the clay-W-Ni-pre-hydrogenation catalyst 8376 - 7846 for various products.

Frame Nos. 98 - 132

Hochdruckversuche
Lu 558

98

29. 11. 194_ Oth/Fi.

Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrier-Kontaktes 8376 - 7846 W 250 für verschiedene Produkte [1]).

III. Teil: Steinkohlen-Hochtemperatur-Teer-Mittelöle [1]).

1.) Steinkohlenteer-a + -Mittelöl aus Ruhrteer (P 1416 a + a - Mittelöl) wurde über Kontakt 8376 vorhydriert und das B-Mittelöl daraus über Kontakt 6434 benziniert.

2.) Die Vorhydrierung verlief ohne Abklingen und lieferte neben einem zu praktisch 100 % aus Ring-H.W. bestehenden Benzin ein Mittelöl mit A.P. 40°C. Dieses war sehr gut raffiniert und ließ sich gut benzinieren. Das Vorhydrierbenzin enthält dabei 5, das 6434-Benzin nur 1 % Aromaten. Die Mischung beider Benzine hat bei 57 % - 100°C, 4 % Aromaten und nur 31 % Paraffinen die O.Z. Motor 74 und mit 0,12 % Blei 91. Sie ist ein guter 87er-Kraftstoff.

Versuche gemeinsam mit: Untersuchungen:

Dr. Peters — Dr. Fürst — gez. Günther
" Grassl — " Dehn
" Retter — " Meier
Trofimow

1) Vgl.: I. Teil: Scholvener Öle.
II. Teil: Braunkohleverflüssigung Leuna
ein weiterer Teil folgt für Mittelöl aus rheinischer Braunkohle.

I. Auslandsprodukte.

Für die älteren Versuche mit den Kontakten 5050 und 6719 wurde das Produkt P 1094 s-Mittelöl (1 Teil) + s-Mittelöl vom Ofen 411 vom 23.10.39 (2 Teile) eingesetzt. Für die neueren Versuche mit den Tonerdekontakten wurden P 1416 s-Mittelöl für Kontakt 7846) und P 1416 s- + s-Mittelöl (für Kontakt 7846 W 250) eingesetzt. Die Analysen der drei Öle befinden sich auf Tabelle I. P 1094 ist ein Kokerei-Teer von der Zeche Auguste-Viktoria im Ruhrgebiet. P 1416 ist ein Gemisch verschiedener Kokereiteere, ebenfalls aus dem Ruhrgebiet. Wie Tabelle I zeigt, ist das P 1094 - s- + s-Mittelöl trotz tieferen Anilinpunkts wasserstoffreicher als das P 1416 s- + s-Mittelöl. Es enthält vor allem wesentlich weniger Naphtalin. Im übrigen sind die drei Ausgangsprodukte, besonders in der Siedekurve, so ähnlich, daß bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ausgangsprodukten nicht mehr in Rechnung gesetzt werden müssen.

Tabelle I: Eigenschaften der Ausgangsprodukte für Vorhydrierung.

Produkt	P 1094 a + a-Mittelöl 1 : 2	P 1416 a-Mittelöl	P 1416 a + a-Mittelöl
Spez. Gewicht	1,008	1,015	1,017
Anilinpunkt °C	- 38	- 37	- 31
Phenolgehalt	6,72	7,5	7,56
Jodzahl / Unges. KW.	- /-	ca. 25 / 16,5	47/ ca. 30 %
Naphtalingehalt	3,25 %	ca. 30 %	13,2 %
Siedebeginn	140	140	195
≤ - 180°C	1	2	--
% - 200°C	3	6	--
% - 225°C	18	28	21
% - 250°C	51	55	54
% - 275°C	71	73	71
% - 300°C	87	86	82
% - 325°C	97	95	95
Siedeende	329/99	342/99	325/99
Elementaranalyse: Ho	(1271)	(2166)	(3529)
% C - % C/100 C	88,80 - 100,00	89,42 - 100,00	89,52 - 100,00
% H - % H/100 C	8,25 - 9,30	6,80 - 7,61	7,57 - 8,46
% O - % O/100 C	1,87 - 2,10	2,89 - 3,24	1,99 - 2,22
% N - % N/100 C	0,80 - 0,90	0,49 - 0,55	0,59 - 0,66
% S - % S/100 C	0,28 - 0,32	0,40 - 0,45	0,33 - 0,37
H disp./100 C	8,83	7,05	8,02
Spez. Gew./A.P. Fraktion 210/230°	- / -	- 40/967	- 35 / 958
240/270°	- / -	- 43/1006	- 36 / 1004
280/310°	- / -	- 32/1030	- 32 / 1032
verwendet für Versuch mit Kontakt:	a) 5058 b) 6719	7846	8376 = 7846 = 250

II: Vorhydrierung von P 1416 a + a-Mittelöl (Ruhrteer) mit Kontakt 8376 = 7846-W-250 - 200 ccm-Ofen 15 v. 24.9. - 3.10.41, Blatt 4269 b und 200 ccm-Ofen 1 v. 4. - 11.10.41, Blatt 4208 d.

Das Produkt wurde mit einem Kontakt vorhydriert, über den vorher schon 8 Tage Steinkohleverflüssigungsmittelöl verarbeitet worden war. Die Bedingungen waren: 250 at, 434°C, Durchsatz 0,8, 3 cbm Gas/kg Öl. Dem Öl wurden 0,4 % CS_2 zugesetzt. Während der folgenden 10 Tage lag der A.P. des B-Mittelöls konstant bei 41°C. Phenol- und N-Raffination waren hervorragend. Nach 10 Tagen wurde der Ofen für einen anderen Zweck gebraucht. Der Rest des Produktes wurde nunmehr unter denselben Bedingungen über einen Kontakt verarbeitet, der schon 50 Tage mit Steinkohleverflüssigung aus Schalven und aus Schlesischer Kohle in Betrieb war. Der Anilinpunkt des B-Mittelöls lag hier während des 9-tägigen Versuchs konstant um 1-2 Punkte tiefer als während der ersten 10 Tage. Phenol- und N-Raffination waren ebenfalls sehr gut. Der Verlauf der beiden Versuche ist auf Kurvenblatt I aufgezeichnet. Auf Tabelle II sind die Ergebnisse dieser Vorhydrierung älteren Ergebnissen mit ähnlichen Mittelölen (vgl. Abschnitt I) und den Kontakten 5058, 6719 und 7846 (Mo) gegenübergestellt. Der Versuch mit 5058 ist mit den anderen Versuchen nicht ganz vergleichbar; der 5058 lag dabei nämlich sehr unruhig und es wurde deshalb mit Rückführung eines Teils des Anfallproduktes gefahren. Obgleich der Druck hierbei auf 200 at eingestellt wurde, wirkte sich diese Maßnahme doch so günstig auf die Benzinierbarkeit des B-Mittelöls aus, daß dieses bei 200 at mit Durchsatz 2,0 über 6434 verarbeitet werden konnte.

Wie die Tabelle weiter zeigt, lieferte der 6719 bei 250 at selbst bei dem geringen Durchsatz 0,6 kg/Ltr./h nicht ein genügend gut benzinierbares Mittelöl, während die Tonerdekontakte bei 250 at mit Durchsatz 0,8 kg/Ltr./h noch gut benzinierbare Mittelöle liefern. Die Vorhydrierbenzine bestehen bei den Tonerdekontakten praktisch zu 100 % aus Ringkohlenwasserstoffen und haben die guten Klopfzahlen 73 (bei 12 % Aromaten) und 71,5 (bei 5 % Aromaten).

III) Benzinierung des P 1416-8376-B-Mittelöls.

Ofen 5 v. 14. - 26.10.41 - Blatt 4318.

Der Verlauf des Versuches ist auf Kurvenblatt II aufgetragen. Der Versuch wurde bei der tiefen Temperatur 19 MV = 374°C angefahren. Im weiteren Verlauf mußte diese aber auf 20,3 MV = 397°C gesteigert werden. Die Periode bei dieser Temperatur ist zwar mit 5 Tagen etwas kurz, jedoch ist auf Grund der Ergebnisse anzunehmen, daß die 6434-Aktivität hier nicht mehr abklingt. Wie Tabelle III zeigt, drücken sich auch hier die Unterschiede in den Hydrierungsgraden der B-Mittelöle wieder im Naphthen : Aromatenverhältnis der 6434-Benzine aus, während deren Paraffingehalte dadurch augenscheinlich nicht beeinflußt werden. Entsprechend dem Naphthen : Aromaten-Verhältnis liegen auch die Klopfzahlen der Benzine.

Auf Tabelle IV sind die Eigenschaften der Mischungen aus Vorhydrier- und 6434-Benzin aufgeführt. Die Siedekurven aller Benzine sind praktisch gleich. Bei ebenfalls praktisch gleichen Paraffingehalten geben die zwischen 4 und 16 % liegenden Aromatengehalte der Benzine auch etwa die Reihenfolge von deren Klopfzahlen wieder. Das 8376-6434-Benzin hat die geringste Aromaten-Konzentration. Wenn dies auch für die DHD-Ausbeute nicht viel sagt, so ist es doch für den H_2-Verbrauch in 8376- und 6434-Stufe und für die DHD-Wärmetönung nachteilig. Es ist anzunehmen, daß über einen Kontakt mit weniger Wolfram bzw. mit demselben Kontakt bei etwas tieferer Temperatur auch noch gut benzinierbare Mittelöle tieferen Anilinpunkts erhalten werden können, sodaß dann sowohl in der Vorhydrier- als auch in der 6434-Stufe etwas aromatenreichere Benzine anfallen.

Tabelle III: Verbrennung von Hochtemperaturteer a + b-Mittelöle.

	5058	6719	7846	7846 + 250
Ausgangsprodukt	P 1094 a + b-M'01	P 1094 a + b-M'01	P 1416 a -M'01	P 1416 a + b-M'01
Anfangspunkt	- 40	- 40	- 37	- 31
Destillationsbereich	198 - 336	198 - 336	207 - 340	204 - 335
Druck atü	200	250	250	250
Temperatur °C	400	430	434	434
Durchsatz kg/Std./l	0,8	0,6	0,8	0,8
Luft Nm³/kg Öl	5,0	3,0	3,0	5,0
Schwefelgehalt (% SO_2)	0,0	0,75	1,0	0,4
Anfall: spez. Gewicht	ca. 0,860	0,892	0,864	0,860
Anilinpunkt	ca. 32	15	35	39
Siedebeginn	ca. 110	110	108	112
# - 150°C	ca. 13	ca. 5	11	9
# - 180°C	ca. 25	15	23	22
# - 225°C	ca. 63	55	67	69
Siedeende	ca. 310	300	308	307
% Verlust/Einspr.	0,9	0,8	0,7	ca. 1,2
Benzol % im Anfall	15,2/140	nicht abgetrennt u. untersucht	11/150	13,8/150
spez. Gewicht	0,778		0,768	0,782
Anil. P/I	25/45		30/41	36/40
Siedebeginn	65	—	82	64
# - 100°C	98	—	51	44
Siedeende	151	—	148	157
C-H- Met./0,12	- / -	—	75/ —	71,5/ -
Jodzahl	—	—	—	—
Destillat % im Anfall	84,8	100	89	86,2
spez. Gewicht	0,874	0,892	0,880	0,870
Anilinpunkt	34	15	36	40
Phenolgehalt	0,06	0,01	ca. 0,02	ca. 0,02
N-Gehalt	—	0,016	0,009	0,006
Siedebeginn	176	110	174	160
# - 225	63	55	61	63
Siedeende	305	300	309	295
Raffinierbarkeit	sehr gut	ungenügend	gut	gut
Temperatur	400 (Da 2,0)	400	392	397
Benzinbehandlung 150°C Durchs.	1,00	0,66 l	0,72	0,70
Vorbringung Gew. / Lit.	328/Nov.39 2888 unter teilweiser Rückführung des Anfallöles.	323/Nov.39 2886	16/Nov.40 3572b	15/Sept.41 4269 b

Tabelle III: Benzinierung von B-Mittelölen aus Hochtemperaturteer-s-+ s-Mittelöl.

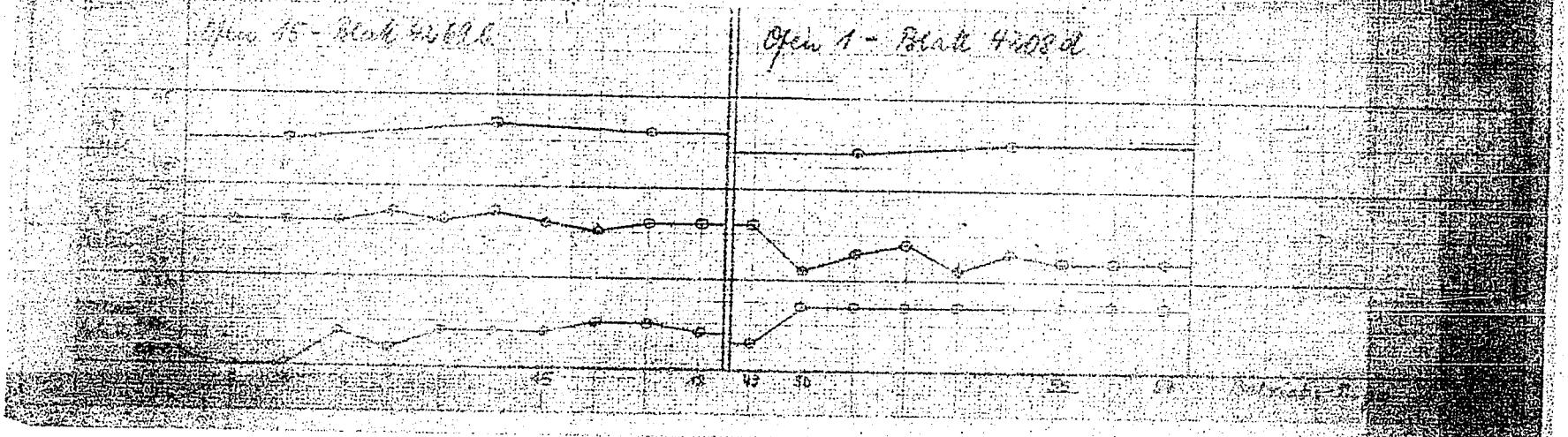
Einspritz-Produkt	P 1094-5058-B-Mittelöl über 150°	P 1094-5719-B-Produkt	P 1416-7846 B-Mittelöl über 150°0	P 1416-8376 B-Mittelöl über 15000
spez. Gewicht	0,874	0,892	0,880	0,870
Anilinpunkt	34	15	36	46
Siedegrenzen	176 - 305	110-300	174-309	160-293
Phenolgehalt	0,06	0,01	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt	--	0,016	0,009	0,006
Kontakt	6434	6434	6434	6434
Druck	200 I	200 I	250	250
Temperatur	400	400	392	397
Durchsatz	2,0	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,5	2,7	2,7	2,7
Spez. Gewicht	0,750	0,798	0,772	0,762
Benzinkonzentration	53	43	46	49
Leistung	(0,94 I)	0,60	0,62	0,66
% Vergasung / B + V	18	19	20,8	18,3
Benzin Spez. Gewicht	0,732	0,748	0,728	0,730
Anilinpunkt	46/53	36/50	46/51	50/51
Siedebeginn	48	45	51	52
% - 70	11	15	14	14
% - 100	58	59	57	56
% - 150	96	96	95	96
Endpunkt	153	155	153	156
Zusammensetzung				
% Paraffine	40	27	34	33
% Naphthene	52	54	59	65
% Aromaten	7	16	6	1
% Ungesättigte	1	3	1	1
O.Z. Mot.	74	76,5	76	74,5
Mot. + 0,12 Blei	--	91,0	ca. 91	ca.91,0
Mittelöl Spez. Gewicht	0,842	0,857	0,840	0,850
Anilinpunkt	57	23,5	38	44
Ofen / Datum	8/24.11.40	14/12.12.40	5/26.11.40	5/24.10.41
Betriebsstunden	200	240	430	260
Ofenblatt	2930	2971	3661	4318
Bemerkungen		rutscht noch weiter		

Tabelle IV: 300 atm Gasphase - 2 Stufen-Betrieb aus Hochtemperatur-Ener g + -Mittelöl.

Ausgangsprodukt	P 1094	P 1094	P 1416	P 1416
Vorhydrierkontakt	5058	6719	7846	8376 = 7046 + 25(
Vorhydriertemperatur	400	430	434	434
A.P. des B-Mittelöls	34	15	36	40
6434: Temperatur	400 (Du 2)	400	392	397
Leistung	(0,94)	0,60	0,62	0,66
Vergasung	18	19	20,8	18,5
6434-Bi: % - 100°C	58	59	57	56
Siedeende	153	155	153	156
Mischung: Teile Vorhybi	17	0	13	17
Teile 6434-Bi	83	100	87	83
spez. Gewicht	0,742	0,748	0,734	0,737
A.P. I/II	43/51	36/50	44/50	47/50
Siedebeginn	48	45	54	52
% - 70°C	10	15	10	9
% -100°C	58	59	56	57
% -150°C	—	96	95	96
Siedeende	151	155	153	157
Dampfdruck	0,47	—	0,47	—
% Paraffine	38	27	31	31
% Naphthene	59	54	62	64
% Aromaten	8	16	6	4
% Ungesättigte	1	3	1	1
O.Z. Motor	74,0	76,5	76,0	74,0
Mot. + 0,12 Blei	ca. 91,0	91,0	ca. 91,0	91,0
Jodzahl	—	—	—	0,13

Versuchsreihe von P1446 4-5 Mol (Rührkess.) mit Kontakt 25%
Spritzlöcher 4267 b und 4208 d. 250at - 22,5 m³

Kurvenblatt 2



Hochdruckversuche
Lu 558

26. 11. 1941. Gth/Pt.

Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 3376 = 7846 W 250 für verschiedene Produkte [1].

II. Teil. Benzin + Mittelöl aus Braunkohlenverflüssigung Leuna [1].

Zusammenfassung.

1.) Benzin und Mittelöl aus Leunaer Braunkohleverflüssigung (P 1251) wurden über Kontakt 8376 bei 195 at H_2 verhydriert und das B-Mittelöl daraus über Kontakt 6434 benziniert.

2.) Das 8376-B-Mittelöl hat einen nur 2-3° höheren Anilinpunkt als 5058- oder 7846-B-Mittelöl und ist ausgezeichnet raffiniert. Es ließ sich gut benzinieren.

3.) Die an sich geringen A.P.-Unterschiede zwischen den B-Mittelölen von den verschiedenen Vorhydrierkontakten sind in der Zusammensetzung der Fertigbenzine (Tabelle III) noch schwach zu erkennen. Auf die O.Z. hat dies aber keinen erkennbaren Einfluß. Vielmehr besteht hier eine Parallele zwischen den zufälligen Unterschieden im Siedeverhalten (% - 100°C) und der O.Z. der Benzine.

Gemeinsam mit

Dr. Peters Dr. Fürst
" Grasl " Dahn
" Rotter " Meier.
Trofimow

gez. Günther

1) Im I. Teil sind die Versuche mit Schalvener Ölen beschrieben. Weitere Teile folgen für Steinkohlenteer-a-Mittelöl und später für Mittelöl aus rheinischer Braunkohle.

I) Vorhydrierung von P 1251 (Braunkohle-Verflüssigungsleuna) mit Kontakt 8376 = 7846 W 250. - 200 ccm - Ofen 16 vom 16.9. - 6.10.41. Blatt 4222b.

Das Braunkohleprodukt wurde mit einem Kontakt vorhydriert, über den schon in einem 21-tägigen Versuch Scholvener teerhaltiges Mittelöl ohne Abklingen bei 250 at vorhydriert worden war. Für den Versuch mit Braunkohle wurde der Druck auf 200 at (= 195 at H_2-Partialdruck) zurückgenommen. Die übrigen Bedingungen (434°C = 22,5 MV; Durchsatz 0,8; 3,0 cbm Gas/kg Öl) wurden beibehalten. Ferner wurde dem Produkt kein CS_2 zugesetzt, da anzunehmen ist, dasdies bei dem hohen S-Gehalt des Mittelöls (0,4 % gegenüber 0,06 % bei Steinkohle) nicht nötig ist. Nach 7 Tagen wurde jedoch dem Produkt 1 % CS_2 zugesetzt. Dies entspricht einem H_2S-Gehalt des Eingangsgases von 0,2 % (Leuna hat ca. 0,3 % H_2S im Kreislaufgas). Die Vorhydrierung mit P 1251 lief vom 22. bis zum 42. Betriebstag, also insgesamt 21 Tage. Der Verlauf der Vorhydrierung ist auf Kurvenblatt I graphisch dargestellt. Trotz Auftretens einer Druckdifferenz am 31. Tage, die durch mehrmaliges Durchreißen beseitigt werden konnte, lag der A.P. des B-Mittelöls während der ganzen Periode konstant bei ca. 50°C. (Später trat keine Druckdifferenz mehr ein, auch nicht bei der anschließenden TTH-Verarbeitung von Deubener Teer).

Die Ergebnisse der Vorhydrierung sind auf Tabelle I älteren Versuchen mit demselben Eingangsprodukt und den Vorhydrierkontakten 5058, 5058 + 7846 (1:3) und 7846 gegenübergestellt. Die Zahlen vom 5058 können mit den anderen Zahlen nicht streng verglichen werden, da von P 1251/5058 nur Großapparaturzahlen (aus Leuna) vorliegen. Die Eigenschaften des Benzins dürften im Kleinversuch kaum anders sein als im Großversuch. Für das Mittelöl wäre im Kleinversuch ein um 1 bis 2° höherer A.P. sowie weit besserer Phenolgehalt und bessere Benzinierbarkeit zu erwarten.

Wie schon bei der Steinkohle (Teil I), so zeigt sich aber auch hier, daß der 5058 etwas mehr und dabei paraffinreicheres (A.P. II 1) Vorhydrierbenzin gibt als die Tonerdekontakte.

Die Mittelöle von den Tonerde-Kontakten sind erheblich besser raffiniert als das vom 5058. Dies beruht sicherlich zum Teil darauf, daß das 5058-B-Mittelöl von einem Großversuch mit einem 5058 von relativ hohen Betriebsalter stammt. Von den Steinkohleversuchen ist aber schon bekannt, daß die Tonerdekontakte das Mittelöl (bes. hinsichtlich der Phenole) wesentlich besser raffinieren als der Kontakt 5058. Es überrascht deshalb nicht, daß bei den Tonerdekontakten die Benzinierbarkeit des Mittelöls mit gut bis sehr gut bezeichnet werden kann, während der 5058 hier nur mit „genügend" bewertet werden kann. Nicht zu erwarten war hingegen, daß das 8376-B-Mittelöl mit der hervorragenden Basenzahl 3 mg NH_3/Ltr. sich deutlich (wenn auch nur wenig) schlechter benzinieren ließ als die Mittelöle vom 5058 + 7846 bezw. 7846 allein, sodern auch noch unter schwachen Abklingen (siehe Abschnitt II, Benzinierung); es muß angenommen werden, daß das Produkt nach der Vorhydrierung durch Spuren Fremdstoffe verunreinigt wurde.

II. Benzinierung des P 1851 - 8376 - B - Mittelöls.

Ofen 10 v. 9.10. - 1.11.41; Blatt 4303.

Der Verlauf des Versuches ist auf Kurvenblatt II graphisch dargestellt; wie schon im vorigen Abschnitt gesagt, klingt die Aktivität des 8434 schwach ab. Wie Tabelle II zeigt, hat das Benzin aus dem 8376-B-Mittelöl etwas denselben Paraffingehalt wie die Benzine aus den anderen Mittelölen. Die an sich nicht großen Unterschiede in den A.P. der Mittelöle drücken sich auch hier noch schwach im Aromaten-Naphthen-Verhältnis der daraus erhaltenen Benzine und damit in deren Klopfzahl aus. Im Verlaufe des Versuches wurden auch 2 Podbielniak-Gasanalysen angefertigt. Beide Male wurden 71 % iso-Butan in Gesamtbutan gefunden; d.h., es besteht hier kein Unterschied zu Steinkohle, während in der Sumpfphase ein solcher bestehen soll im Sinne geringerer Isomerisierung bei Braunkohle.

Auf Tabelle III finden sich schließlich noch die Eigenschaften der jeweiligen Benzinmischungen aus Vorhydrier- und 6434-Benzin, also der Fertigbenzine. Die Benzine sind in ihrer Zusammensetzung wenig verschieden. Die Reihenfolge der O.Z. geht etwa mit dem Siedeverhalten (ausgedrückt durch % - 100°C) parallel.

Tabelle I / Vorhydrierung von P 1251 (8 Bi + Ni aus Leuna).

Kontakt	5058 in Leuna	5058/7846 in Lu	7846(Mo)	8376 7846-W-250
Druck (at)	230	200	200	200
H_2-Partialdruck (at)	195	195	195	195
Temperatur (°C)	je nach Alter des Kontaktes	408/434	434	434
Durchsatz kg/Ltr./h	—	0,8	0,8	0,8
cbm Gas/kg Öl	—	3,0	3,0	3,0
Schwefelzusatz (% CS_2)	ca. 1,4 (H_2S im Kreislaufgas)	0,4	0,4	ca.0,4
Anfall: spez. Gew.	—	0,810	0,820	0,814
A.P.	—	46	47	49
Phenolgehalt	—	<0,02	<0,02	<0,02
Siedebeginn	—	75	80	75
% - 150°C	—	26	22	25
" - 180°	—	41	36	38
" - 225°	—	65	58	62
Siedeende	—	320	318	325
% Vergasung/Einspritzung	—	1,2	2,7	2,0
Benzin: % im Anfall	32/150	26/150	23/140	25/150
spez. Gew.	0,734	0,735	0,738	0,733
A.P. I/II	44/54	44/53	44/51	46/50
Siedebeginn	60	54	66	64
% - 100°C	47	58	58	54
Siedeende	161	150	145	150
O.Z. Motor/0,12	65/—	64,5/—	62,0/—	62,5/85
Jodzahl	0,9	—	—	—
Mittelöl: % im Anfall	68 >150	74 >150	78 >140	75 >150
spez. Gew.	0,843	0,840	0,842	0,844
A.P.	48	51	49	51
Phenolgehalt	1,20	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt	0,009	0,010	0,005	0,009
N als ag NH_3/l	9	5	—	3
Siedebeginn	161	156	142	158
% - 225	51	51	50	44
Siedeende	311	320	320	320
Benzinierbarkeit:	genügend	sehr gut	sehr gut	gut
Temperatur (°C)	392	388	390	392
unstab. Bi-Leistg.-150°C	0,73	0,76	0,80	0,70
Vorhydr.: Ofen/Datum	in Leuna	16/März 41	1/April 41	16/Sept.41
Blatt		3572 f	3933 b	4222 b

Tabelle II / Benzinierung von P 1251 - B - Mittelölen.

Hänsprits-Produkt	P 1251-5058 B-Mittelöl Lowna = P 1424 Über 150°	P 1251-5058 + 7846 B-Mittelöl 150	P 1251-7846 B-Mittelöl 150	P 1251 - 8376 B-Mittel-öl 150
Spez. Gewicht	0,843	0,840	0,842	0,844
Anilinpunkt	48	51	49	51
Siedegrenzen	161-311	150-320	142-320	158-320
Phenolgehalt	1,20	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt Ln/Ne	0,009/9	0,010/5	0,005/--	0,009/3
Kontakt	6434	6434	6434	6434
Druck (H_2)	195	195	195	195
Temperatur	400	388	392	392
Durchsatz	1,5	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7	2,7	2,7
Spez. Gewicht	0,748	0,746	0,756	0,755
Benzinkonsentration	50	50	50	51
Leistung	0,66	0,69	0,65	0,70
% Vergasung / B + V	23	21	20	22
Benzin Spez. Gewicht	0,727	0,722	0,732	0,726
Anilinpunkt	49	49	48	52
Siedebeginn	60	51	56	50
% - 70	6	17	9	10
% - 100	46	66	55	54
% - 150	94	--	--	97
Endpunkt	159	142	148	156
Zusammensetzung:				
Paraffine	52	51	49	51
Naphthene	39	40	42	43
Aromaten	8	8	8	5
Ungesättigte	1	1	1	1
O.Z. Mot.	73	73,5	73,5	72,5
Mot. + 0,12 Blei	88,5	--	--	90,5
C-Mittelöl: Spez. Gewicht	0,807	0,806	0,812	0,814
Anilinpunkt	45	47	50	52
Ofen/Datum	7/3.12.40	5/2.4.41	11/19.5.41	10/17.10.41
Betriebsstunden	430	310	270	220
Ofenblatt	3706	3908	3996	4303
Bemerkungen	klingt noch schwach ab	konstant	konstant	schwaches Abklingen

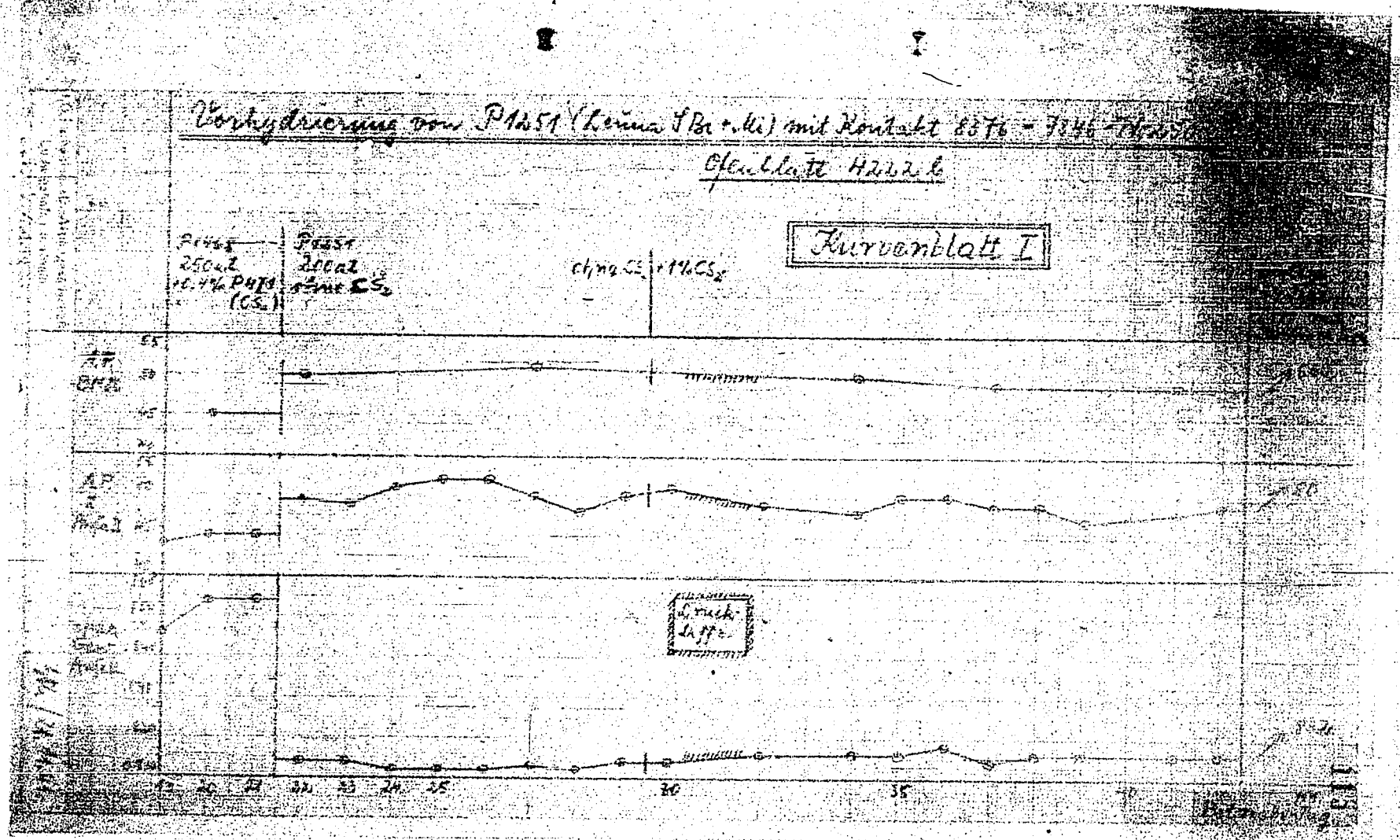
Tabelle III / 300 at-Gasphase - 2 Stufen-Benzine aus P 1251 (Leuna S-Bi + Mi).

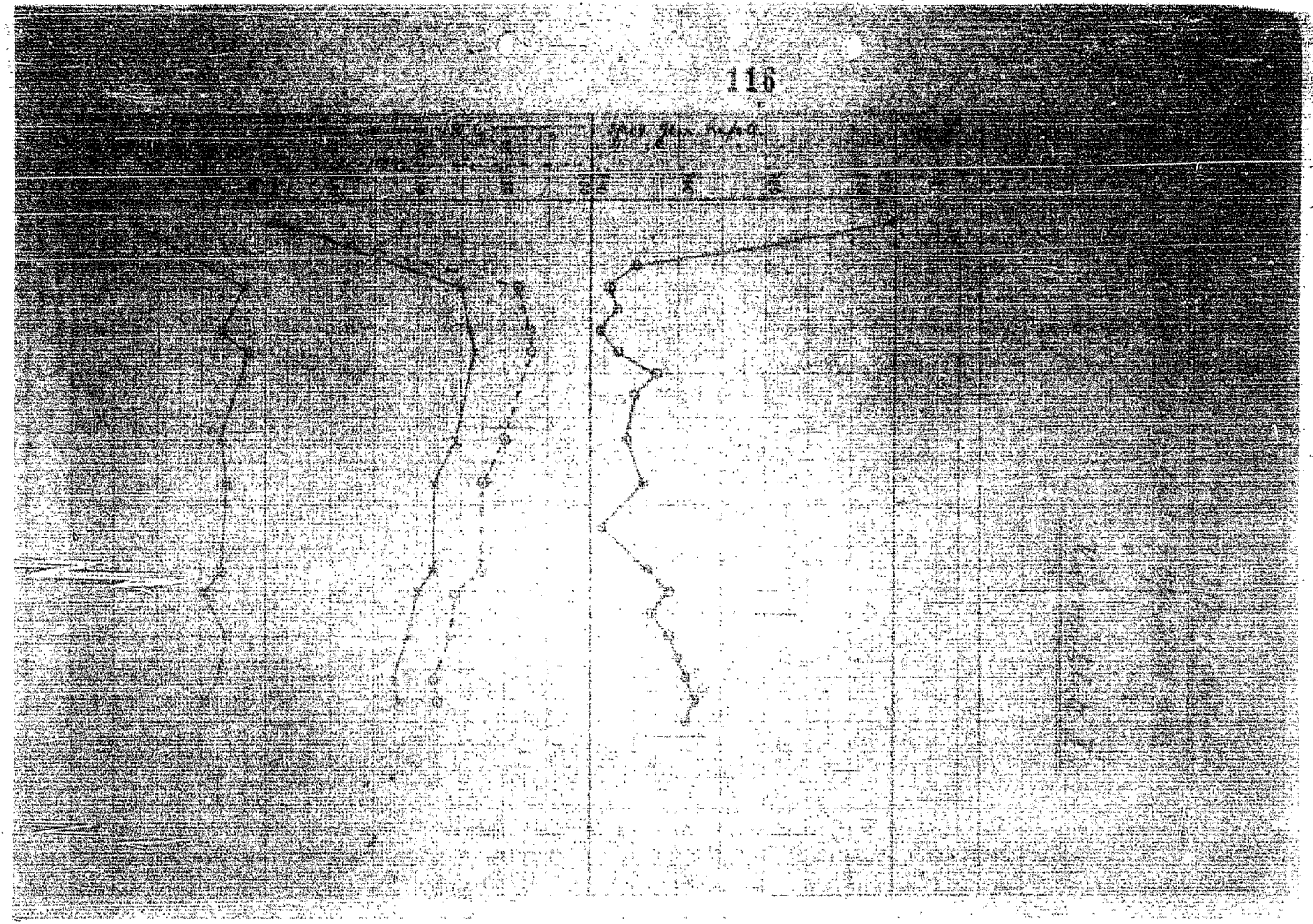
Vorhydrier.-Kontakt	5058 in Leuna	5058/7846 in Zn	7846 (Mo)	8376 = 7846-W-250
Temperatur (°C)	?	408/434	434	434
A.P. des B-Mittelöls	48	51	49	51
6434: Temperatur (°C)	400	388	392	392
Leistung	0,69	0,69	0,65	0,70
Vergasung %	23	21	20	22
6434-Bi: % - 100 °C	46	66	55	54
Siedeende	159	142	148	156
Mischung: Teile Vorhybi	35	32	28	30
Teile 6434-Bi	65	68	72	70
Spez. Gewicht	0,724	0,724	0,734	0,728
Anilinpunkt	48	48	47	50
Siedebeginn	58	53	58	53
% - 70°C	10	14	4	7
% - 100°C	52	62	53	54
% - 150°C	95	--	--	97
Siedeende	154	148	147	156
Dampfdruck	0,42	--	--	--
% Paraffine	48	48	46	44
% Naphthene	44	43	45	50
% Aromaten	7	8	8	5
% Ungesättigte	1	1	1	1
O.Z. Motor	70,0	72,0	70,5	70,5
Motor + 0,12 Blei	--	90,5	90,0	90,5
Jodzahl	unter 1	0,4	--	0,9

Vorhydrierung von P 1451 (Leuna 5 Bz + Mi) mit Kontakt 8376 - 7346 - [illegible]

Olenblatt H 2222 b

Kurvenblatt I





Hochdruckversuche
Lu 558.

27. November 1941. Gth/Le.

Einsatz des Tonerde-W-Hi-Vorhydrierkontaktes 8376 = 7846 W 250 für verschiedene Produkte[1]

1. Teil: Scholvener a-Mittel-Öle.[1]

Zusammenfassung.

1) Scholvener Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl allein (P 1271) und in Mischung mit 30 % Steinkohlenteer-a-Mittelöl (P 1468) wurden über Kontakt 8376 vorhydriert und die B-Mittelöle beniziniert.

2) Die Hydrierungen verliefen ohne jedes Kontaktabklingen und auch ohne Spaltung. Die Vorhydrierbenzine (-150°C) hatten Naphthengehalte über 90 % und enthielten nur 3 % Paraffine. Sie sind vermutlich vollständig durch Reduktion der Phenole des a-Mittelöls entstanden. Die B-Mittelöle waren sehr gut raffiniert und hatten wesentlich höhere Anilinpunkte als vergleichsweise 5058- oder 7846 oder 7846-W-150-B Mittelöle.

3) Die Benzinierbarkeit der B-Mittelöle war sehr gut. Die Unterschiede in den Anilinpunkten der einzelnen B-Mittelöle traten in den 6434-Benzinen nicht mehr sehr deutlich hervor. Ein Einfluss des B-Mittelöl-Hydrierungsgrades (gemessen am AP) besteht nicht in Bezug auf den Paraffingehalt der 6434-Benzine, wohl aber in Bezug auf das Aromaten-Naphthenverhältnis. Dieser Einfluss drückt sich in der O.Z. nicht erkennbar aus.

4) Einen wesentlichen Einfluss auf die O.Z. des Fertigbenzins hat die Spaltung in der Vorhydrierstufe. Je höher diese ist, desto höher ist auch der Anteil des Vorhydrierbenzins im Fer-

---

1) Weitere Teile folgen für Steinkohlen-Teer-a-Mittelöl und Braunkohle-Verflüssigung Leuna, später wahrscheinlich noch für Mittelöl aus rheinischer Braunkohle.

tigbenzin und desto niedriger die O.Z. des Fertigbenzins. Das Vorhydrierbenzin hat nämlich in allen Fällen trotz meistens wesentlich höheren Aromatengehalts eine niedrigere O.Z. als das zugehörige 6434-Benzin. Dies wird besonders deutlich an Vergleich des 5058 mit irgendeinem der anderen Kontakte auf Tabelle III.

5) Die Fertigbenzine sind in allen Fällen normengerechte 87er-Kraftstoffe (Einige der in der Tabelle III angeführten Benzine sind mit 155° Endpunkt etwas zu hoch abgeschnitten).

Gemeinsam mit:

Dr. Peters Dr. Fürst
Dr. Grassl " Dehn
Dr. Hotter " Meier.
Trofimow

A: Versuche mit P 1271.

AI: Vorhydrierung von P 1271 (Stk.-Verfl.-Öl Scholven) mit Kontakt 8376 = 7846 W 250 - 200 ccm-Ofen 1 v.16.-27.8.41, Blatt 4208a.

Das Produkt mit AP -20°C und den Siedegrenzen 185 - 335°C wurde bei 250 at und 434°C (= 22,5 MV) mit Durchsatz 0,8 vorhydriert. Der AP des Anfalls lag völlig konstant bei 50°C während des 13-tägigen Versuches. Die Phenolraffination war immer sehr gut. Die N-Raffination war zahlenmässig nicht einwandfrei (0,011 - 0,036 % N!), jedoch spricht die hervorragende Benzinierbarkeit (siehe Abschnitt II) des B-Mittelöls dafür, dass die angewandte Methode der N-Bestimmung bei so kleinen N-Gehalten nicht zuverlässig ist. Das Vorhydrierungsbenzin (13,5 % - 150 im Anfall) besteht zu über 90 % aus Naphthenen, ist also wahrscheinlich nur durch Reduktion der Phenole entstanden (wie auch bei Kontakt 7846 Mo). Es hat bei 34 % - 100°C die O.Z. Motor 71. Das B-Mittelöl hat den ausserordentlich hohen AP 52°C. Es wurde im weiter unten beschriebenen Versuch benziniert (Abschnitt A II). Der Verlauf der Vorhydrierung ist auf Kurvenblatt I dargestellt. Die kurze Periode mit P 1271 lässt an sich über Abklingen nichts endgültiges aussagen. Im Anschluss daran wurde jedoch noch weitere 50 Tage ohne jedes Abklingen Mittelöl aus schlesischer Kohle über den Kontakt verarbeitet. Auf Tabelle I sind die Ergebnisse des Vorhydrierungsversuches den Ergebnissen älterer Versuche mit den Kontakten 5058, 7846 (Mo) und 7846 W 250 gegenübergestellt. Danach hydriert der Kontakt 7846 W 250 viel stärker als die 3 anderen Kontakte (da bei 5058 bei viel tieferer Temperatur). Die Phenolraffination ist bei allen 3 Tonerdekontakten wesentlich besser als bei 5058; die N-Raffination ist wahrscheinlich mindestens ebensogut wie bei 5058.
Als charakteristische Unterschiede zwischen 5058 und der Gruppe der Tonerdekontakte müssen festgestellt werden:

1) Der Kontakt 5058 gibt mehr Benzin als die 3 Tonerdekontakte; zwischen den 3 Tonerde-Kontakten bestehen keine spezifischen Unterschiede.

2) Das 5058-Benzin ist weniger stark aufhydriert als die Ben-

nine der Tonerdekontakte, auch bei gleichem Mittelöl-AP, was besonders deutlich aus dem Verhältnis der Naphthene zu den Aromaten hervorgeht:

Kontakt		5058	7846	7846 W150	7846 W250
Mittelöl-AP		44	39	42	50
% Aromaten	im	20	14	9	4
% Naphthene	Bi	67	80	88	93
Naph./Arom.	bis	3,3	5,7	9,8	23,3
% Paraffine	150	13	6	3	3

3) Der Gehalt der 5058- bezw. Tonerdekontakt-Benzine an Paraffinen deutet daraufhin, dass die Tonerdekontakt-Benzine praktisch nur durch Reduktion der vorhandenen Phenole zu Naphthenen entstanden sind, während beim 5058 neben der Hydrierung noch etwas Spaltung vorliegt.

A 77: Benzinierung des P 1271-8376- B-Mittelöls.
30 ccm-Ofen 3 vom 1. - 14.9.41, Blatt 4237.

Der Versuch lief 13 Tage. Das Produkt liess sich ausgezeichnet benzinieren. Der Verlauf der Benzinierung ist auf Kurvenblatt I graphisch aufgetragen. Auf Tabelle II sind die Ergebnisse den Resultaten mit 5058-, 7846- und 7846 W 150- B-Mittelöl gegenübergestellt. Alle diese Produkte liessen sich praktisch gleich gut (Temperatur, Leistung) benzinieren; auch die Vergasung ist überall gleich. Die in den vorhydrierten Mittelölen hinsichtlich des AP bestehenden Unterschiede sind in den anfallenden Benzinen weitgehend verwischt. Während die Ausgangsprodukte im AP noch bis zu 13 Punkte Differenz aufwiesen, liegen die AP. der Benzine maximal 4 Punkte, die AP II nur maximal 1 Punkt auseinander. Die Aromatengehalte der Benzine liegen zwischen 3 und 6 %; die Reihenfolge entspricht dabei etwa der der Anilinpunkte der zugehörigen Mittelöle; die Paraffingehalte der 4 Benzine sind praktisch gleich. Ein Zusammenhang der Oktanzahldifferenzen mit den geringen Unterschieden in der Zusammenset-

sung ist nicht ersichtlich, hingegen besteht eine auffällige Parallelität zwischen OZ und % - 70°C im Benzin (nicht aber mit %-100 im Benzin.)

Auf Tabelle III befinden sich die Untersuchung der jeweiligen Mischungen Vorhy-Bi + 6434 - Bi. Die Mischung enthält bei 5058 mehr Vorhy-Bi als bei den Tonerdekontakten. In den Siedekurven der Benzine und den Zusammensetzungen bestehen keine grösseren Unterschiede; lediglich das 7846-6434-Benzin hebt sich in der Aromatenkonzentration und Gehalt an bis 70°C siedenden Anteilen etwas heraus, was auch in der Klopfzahl zum Ausdruck kommt. Das 5058-6434-Benzin, das in Aromatengehalt sowie %Gehalt bis 70°C und bis 100°C an zweiter Stelle steht, hat (innerhalb der Streufehlergrenze) die schlechteste O.Z. Der Grund hierfür dürfte sein, dass es prozentual mehr Vorhydrierbenzin enthält als die anderen Benzine; im Vorhydrierbenzin sind aber vermutlich die Paraffine weniger isomerisiert als im 6434-Benzin.

B: Versuche mit P 1468.

B I: Vorhydrierung von P 1468 (70 Teile Stk.-Verfl.Öl Scholven + 30 Teile Stk.-Teer-a-Öl[1]) mit Kontakt 8376 = 7846 W250.

Ofen 16 vom 26.8. - 15.9.41 - Blatt 4222a.

Das Produkt mit AP -24°C und den Siedegrenzen 180-340°C wurde bei 250 at und 434°C mit Durchsatz 0,8 vorhydriert. In einer kurzen Anlaufperiode (der Kontakt war anscheinend ungenügend geschwefelt) stieg der AP. von +19°C auf ca. 44°C. Während der folgenden 21 Tage war die Hydrierung völlig konstant. Phenol- und N-Raffination waren stets sehr gut. Für das Vorhydrierbenzin gilt etwa dasselbe wie im Abschnitt A für das P 1271-Benzin. Die Vergasung betrug 1,4 % auf eingesetztes Öl. Das B-Mittelöl hatte AP 46. Es wurde im weiter unten beschriebenen Versuch benziniert. (Abschnitt B II). Der Verlauf der Vorhydrierung ist

1) P 1468 war das Einspritzprodukt der 5058 Kammern in Scholven vor etwa einem Jahr.

auf Kurvenblatt III aufgetragen. Auf Tabelle IV sind die Ergebnisse der Verhydrierung mit denen eines älteren Versuches mit Kontakt 8238 (= 7846 W 150) verglichen. Vergleichsversuche mit den Kontakten 8058 und 7846 liegen hier leider nicht vor. Für die Diskussion der Ergebnisse gilt etwa dasselbe wie das im Abschnitt AI für die P 1271-Versuche gesagte.

B II: Benzinierung des P 1468-8376-B-Mittelöls.

50 ccm-Ofen 2 vom 18.9. - 5.10.41, Blatt 4870a.

Das Produkt liess sich im 15-tägigen Versuch sehr gut benzinieren. Nachdem am 5. Tag die Temperatur mit 388°C = 19,5 MV richtig eingestellt war, lag die Leistung weitere 13 Tage konstant bei etwa 0,80 (vgl. Kurvenblatt IV). Wie Tabelle V zeigt, werden auch hier die hinsichtlich des AP der Ausgangsprodukte bestehenden Unterschiede durch die Benzinierung weitgehend verwischt. Jedenfalls sind die Paraffingehalte der 6634-Benzine von den Anilinpunkten der entsprechenden B-Mittelöle (aus ein und demselben a-Mittelöl!) praktisch unabhängig. In dem Naphthen-Aromaten-Verhältnis besteht eine zwar geringe, aber deutliche Abhängigkeit vom Anilinpunkt des Mittelöls. Da der Aromatengehalt aber bei allen diesen Benzinen 10 % nicht überschreitet, ist der Einfluss auf die O.Z. ausserordentlich gering bezw. gar nicht zu erkennen.

Auf Tabelle VI befinden sich auch hier wieder die Untersuchungen des Mischbenzins aus beiden Stufen. Beim Kontakt 7846 W 150 wurde das Mischbenzin nicht hergestellt. Das P 1468-8376-6434-Benzin entspricht (ebenso wie alle auf Tabelle 3 angeführten P 1271-Benzine) den Normen für 87er-Kraftstoffe.

Anlagen.

Tabelle I.

Vorhydrierungen von P 1271 (Scholvener S-Mittelöl).

Kontakt	8056	7846	8182 =7846 W 150	8316 =7846 W 250
Druck at	250	250	250	250
Temperatur °C	374	434	434	434
Durchsatz kg/l/h	1,0	0,8	0,8	0,8
ccm Gas/kg Öl	3,0	3,0	3,0	3,0
Schwefelzusatz (% CS_2)	1,0	1,0	0,4	0,4
Anfall: spez. Gew.	0,844	0,844	0,856	0,846
AP	40	39	41	40
Phenolgehalt	0,23	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,01
Siedebeginn	110	115	110	110
% -150°C	19	15	13	12
180	33	28	26	23
225	63	56	51	47
Siedeende	295	305	310	312
% Vergasung/Einspr.	1,8	1,3	1,6	ca. 1,5
Benzin: % im Anfall	19/150	16,7/150	13,7/150	13,5/150
Spez. Gewicht	0,764	0,773	0,770	0,769
AP I/II	28/45	31/42	34/41	38/41
Siedebeginn	82	85	85	85
% -100°C	39	37	42	34
Siedeende	162	160	150	150
OZ Mot./Ö12	69,5/-	70,5/- 0,4	71,5/+ 0,5	71/- -
Jodzahl	-			
Mittelöl: % im Anfall	81	83,3	86,3	86,5
spez. Gew.	0,856	0,861	0,866	0,861
AP	44	39	42	52
Phenolgehalt	0,23	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt	0,008	0,005	0,003	(0,011)
Siedebeginn	146	147	156	165
% - 225	61	59	44	38
Siedeende	305	298	312	315
Raffinierbarkeit: Temperatur (°C)	sehr gut 374	sehr gut 374	sehr gut 374	sehr gut 374
unstab. Bi-Leistg. -150°C	0,88	0,90	0,88	0,85
Vorhydrierung: Ofen/Nat.	17/Aug.40	27/Okt.40	1/Juni 41	1/Aug.41
Blatt.	3504	3594	3988	4208a

Tabelle XI.

Benzinierung von P 1271 + B-Mittelöl.

Einsprits-Produkt	P 1271-5058 B Mö1 >150	P 1271-7845 B Mö1 >150	P1271-8188 B Mö1 >150	P1271-8574 B Mö1 >150
Spez. Gewicht	0,866	0,861	0,866	0,861
Anilinpunkt	44	49	42	52
Siedegrenzen	146-306	147-298	156/312	165/315
Phenolgehalt	0,25	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt	0,008	0,005	0,005	0,011
Kontakt	6434	6434	6434	6434
Druck at	250	250	250	250
Temperatur °C	374	374	374	374
Durchsatz kg/l/h	1,5	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl cbm/kg	2,7	2,7	2,7	2,7
Spez. Gewicht	0,747	0,745	0,750	0,748
Benzinkonzentration	61	64	64	64
Leistung	0,82	0,85	0,85	0,85
% Vergasung / B + V	20,6	21,2	20,5	19,6
Benzin Spez. Gewicht	0,720	0,723	0,731	0,731
Anilinpunkt	49/63,5	47/63	51/65	51/64
Siedebeginn	49	48	57	57
% - 70	9	12	4	7
% - 100	30	31	49	54
% - 150	95	93	97	97
Endpunkt	154	157	154	161
Zusammensetzung				
Paraffine	42	41	40	45
Naphthene	53	52	56	52
Aromaten	4	6	3	4
Ungesättigte	1	1	1	1
O.Z. Mot.	74,5	75,5	73,5	74,0
Mot. + 0,12 Blei	ca.91	ca.92,5	92,5	ca.92,5
Mittelöl Spez. Gewicht	0,820	0,850	0,822	0,838
Anilinpunkt	46	41	48	51
Ofen / Datum	7/19.9.40	9/17.11.40	3/20.6.41	5/10.9.41
Betriebsstunden	380	370	525	345
Ofenblatt	3530a	3644	4041	4237

Tabelle XII.

300 at-Gasphase-4 Stufen-Benzine aus F 1271 (6-Mittelöl Scholven).

Verhydrier-Kontakt	5058	7846 (Mo)	8376 / 7846 / 150	8376 / 7846 / 250
Verhydrier-Temperatur	374	433	434	434
AP des 3-Mittelöls	44	39	44	58
6434: Temperatur	374	374	374	374
Leistung	0,82	0,86	0,85	0,86
Vergasung	20,5	21,2	19,5	19,6
6434-31: %-100°C	50	51	49	54
Siedeende	154	157	154	151
Mischung: Teile Verhydr.	25	29	19	19
Teile 6434-31	75	80	105	83
spez. Gewicht	0,734	0,738	0,739	0,739
AP	46/51	44/51	44/53	49/51
Siedebeginn	56	57	53	55
% - 70°C	4	4	3	3
100 °	47	48	45	54
150	96	94	98	96
Siedeende	154	154	158	150
Dampfdruck	0,45	0,44	-	-
% Paraffine	35	38	54	44
Naphthene	59	59	42	52
Aromaten	5	3	4	4
Ungesättigte	1	1	1	1
OZ, Motor	72	73	74	78,5
Motor 0,12 Bl+l	100,5	100,5	92	95,0
Jodzahl	-	0,5	0,4	0,9

Tabelle IV.

Vorhydrierung von P 1468
(Scholvener S-Mittelöl mit 50 % Teer a-Mittelöl).

Kontakt	B=38 =7846 F 150	8376 =7846 F 200
Druck at	210	200
Temperatur °C	451	434
Durchsatz kg/l/h	0,3	0,8
cbm Gas/kg Öl	3,0	3,0
Schwefelgehalts (% OS_2)	0,4	0,4
Anfall: spez. Gew.	0,860	0,854
AP°	39	44
Phenolgehalt	u. 0,02	u. 0,02
Siedebeginn	105	110
% - 150°C	ca. 11	11
180°	23	24
225°	52	52
Siedeende	215	210
% Vergasg./Einsatz	ca. 1,5	1,3
Benzin: % im Anfall	13	14
spez. Gew.	-	0,767
AP I/II	nicht untersucht	58/41
Siedebeginn	"	60
% - 100 °C	"	44
Siedeende	"	152
OZ Mot/OZ	"	70/ -
Jodzahl	"	-
Mittelöl: % im Anfall	87	86
spez. Gew.	0,876	0,876
AP°	59	44
Phenolgehalt	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt	0,006	0,009
Siedebeginn	168	177
% - 225	49	52
Siedeende	300	306
Benzinierbarkeit:	genügend	sehr gut
Temperatur	400	382
Bi-Leistg.-150°C umstab.	0,67	0,73
Vorhydr.: Ofen/Dat.	16/Juli 41.	16/Sept. 41
Blatt	4129	4222 a.

Tabelle V.

Benzinierung von B-Mittelöl aus P 1468.

Einspritz-Produkt	P 1468-6838-B-Öl über 150°	P 1468-6376 B-Öl über 150°
Spez. Gewicht	0,874	0,870
Anilinpunkt	39	44
Siedegrenzen	168-330	177-305
Phenolgehalt	u. 0,02	u. 0,02
N-Gehalt	0,006	0,007
Kontakt	6434	6434
Druck	250	250
Temperatur	400	382
Durchsatz	1,5	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7
Spez. Gewicht	0,768	0,755
Benzinkonzentration	47	54
Leistung	0,52	0,77
% Vergasung / B + V	19	16 (!)
Benzin Spez. Gewicht	0,730	0,733
Anilinpunkt	47/54	49/52
Siedebeginn	80	48
% - 70	9	9
% - 100	41	54
% - 150	-	97
Endpunkt	148	154
Zusammensetzung:		
Paraffine	43	39
Naphthene	47	56
Aromaten	9	4
Ungesättigte	1	1
O.Z. Mot.	74	75
Mot. + 0,09 Bl4l	91	v
Mittelöl Spez. Gewicht	0,850	0,830
Anilinpunkt	42	46
Ofen / Datum	4/16.8.41	3/3.10.41
Betriebsstunden	200	370
Ofenblatt	4193	4270a.

Tabelle VI.

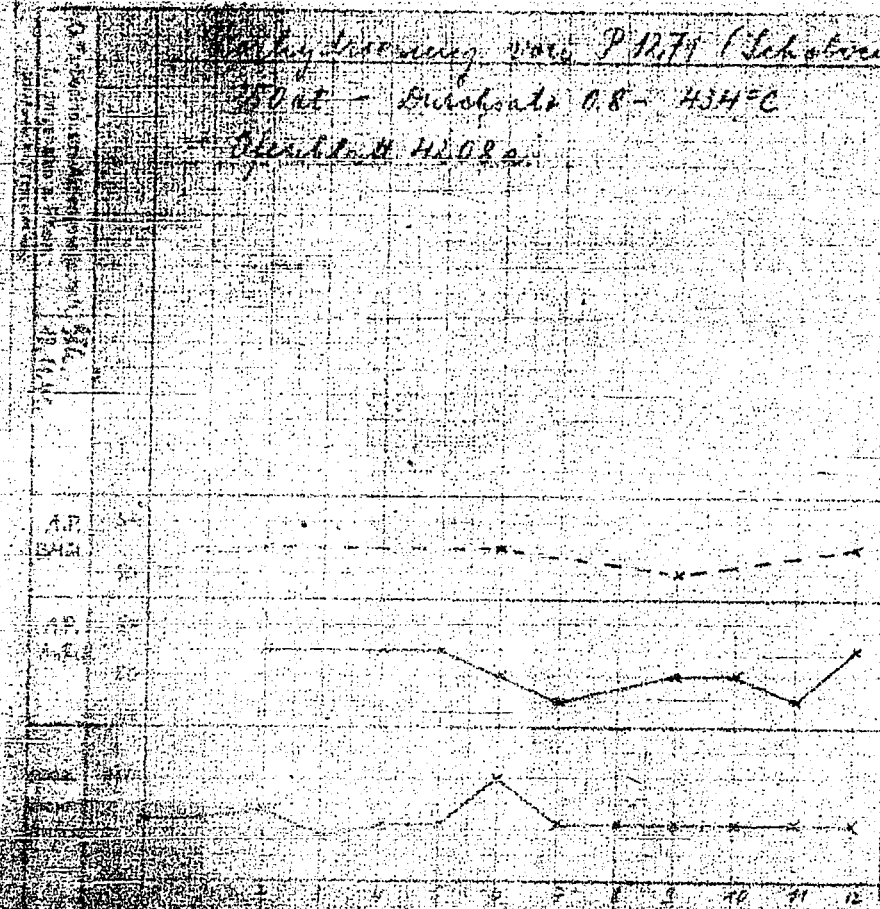
300 at-Gasphase-2 Stufen-Benzin aus Schalgasöl enthaltenen B-Mittelöl.

Vorhydrierkontakt	3239 =7846 # 150	6376 =7846 # 250
Vorhydriertemperatur	434	434
AP. des B-Mittelöls	39	46
6434 - Temperatur	400	382
Leistung	0,52	0,77
Vergasung	19	16
6434-Bl: % -100°C	41	54
Siedeende	148	154
Mischung: Teile Vorhydr.	nicht	17
Teile 6434-Bl	hergestellt	83
Spez. Gew.	-	740
AP I/II.	-	48/50
Siedebeginn	-	53
% - 70°C	-	7
- 100 "	-	51
- 150	-	97
Siedeende	-	153
Dampfdruck	-	-
% Paraffine	-	35
Naphthene	-	63
Aromaten	-	2
Ungesättigte	-	1
O.Z. Motor	-	73
Motor 0,12 Blei	-	91
Jodzahl	-	0,6

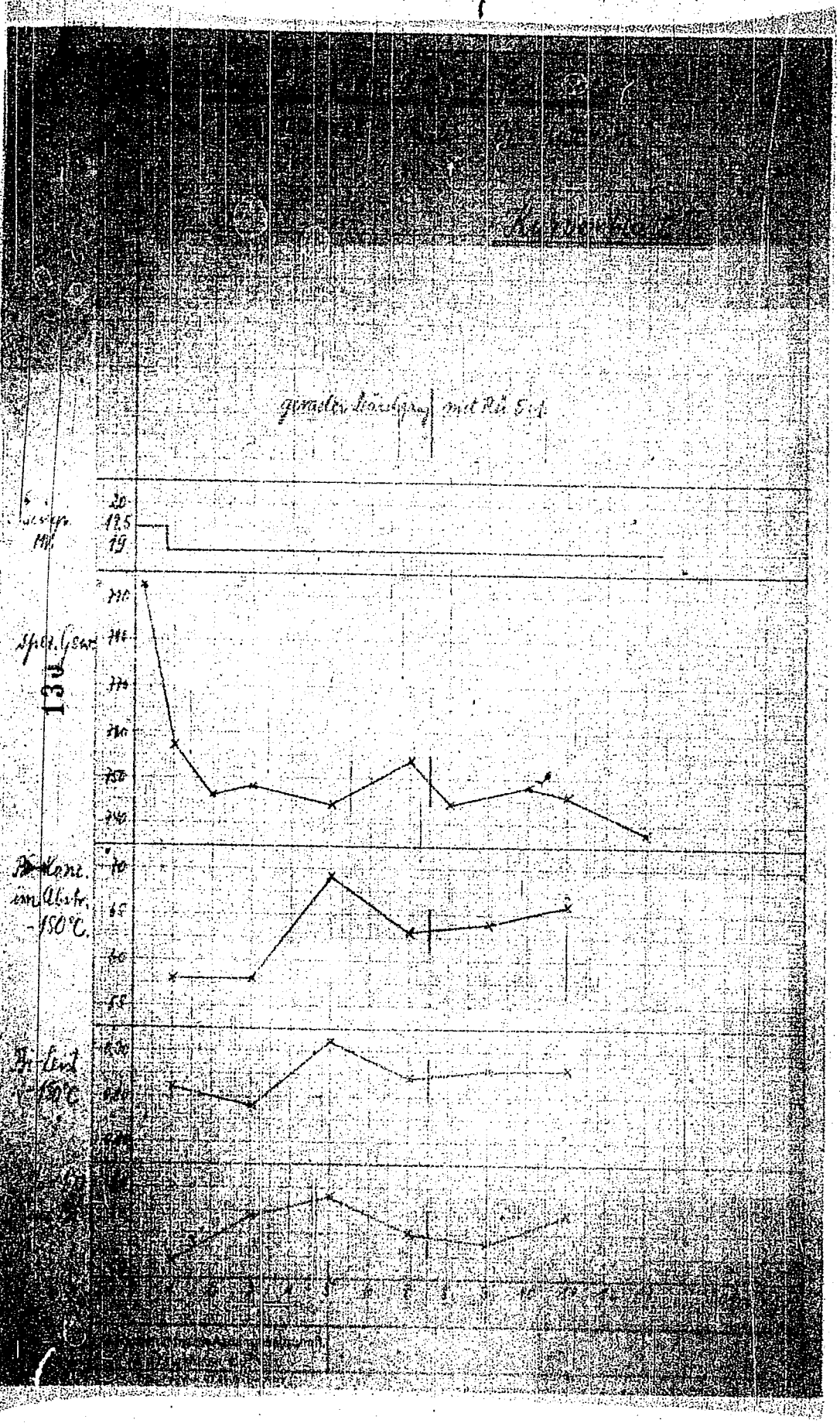
Züchtung von P 12/74 (Schotten) mit Kartoffel-Stärke-
Agar + Lindenholz 0,8 - 43°C
Blatt II 42 08 2

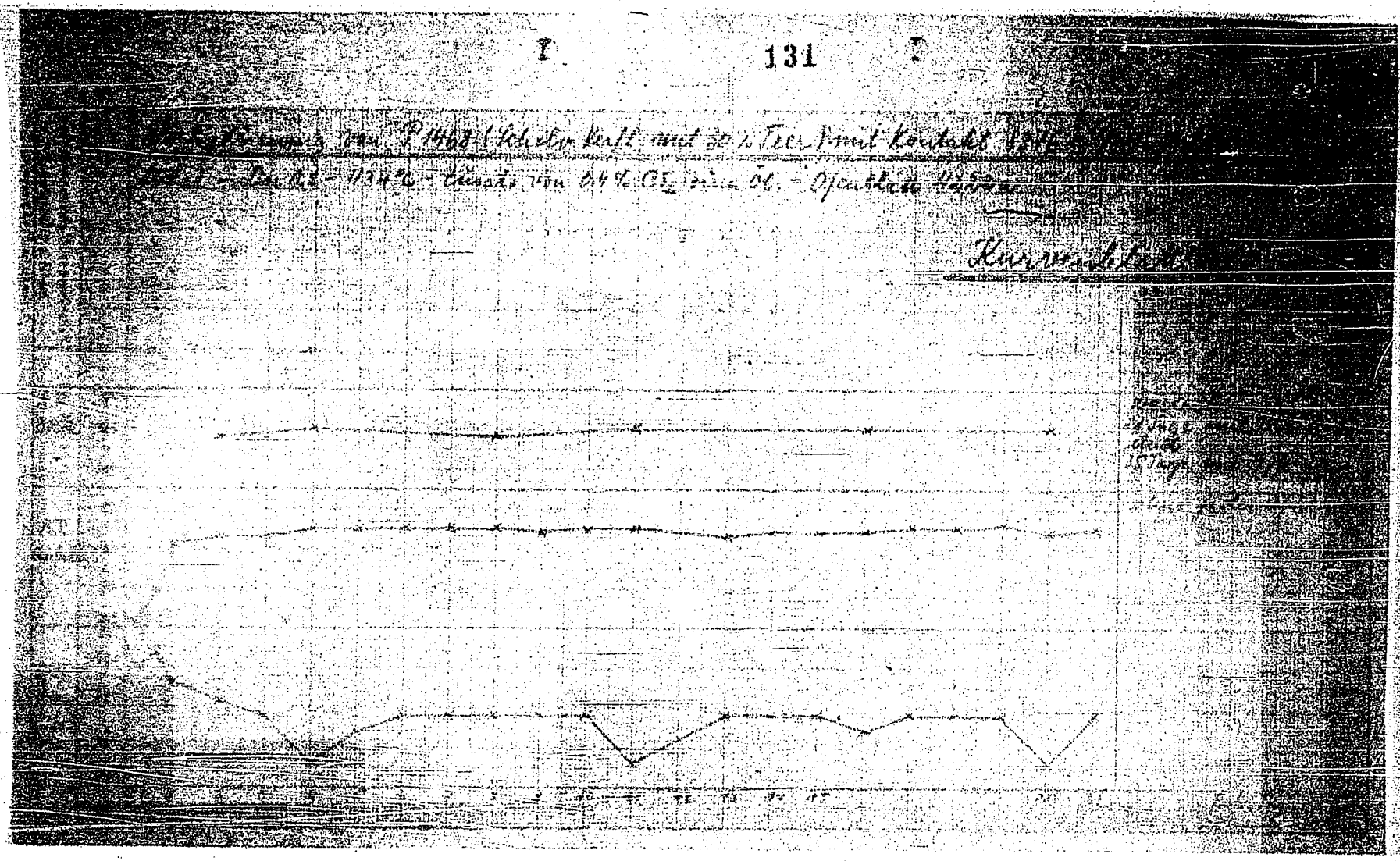
mit Zusatz von 0,4 % CO_2 Nr. 60

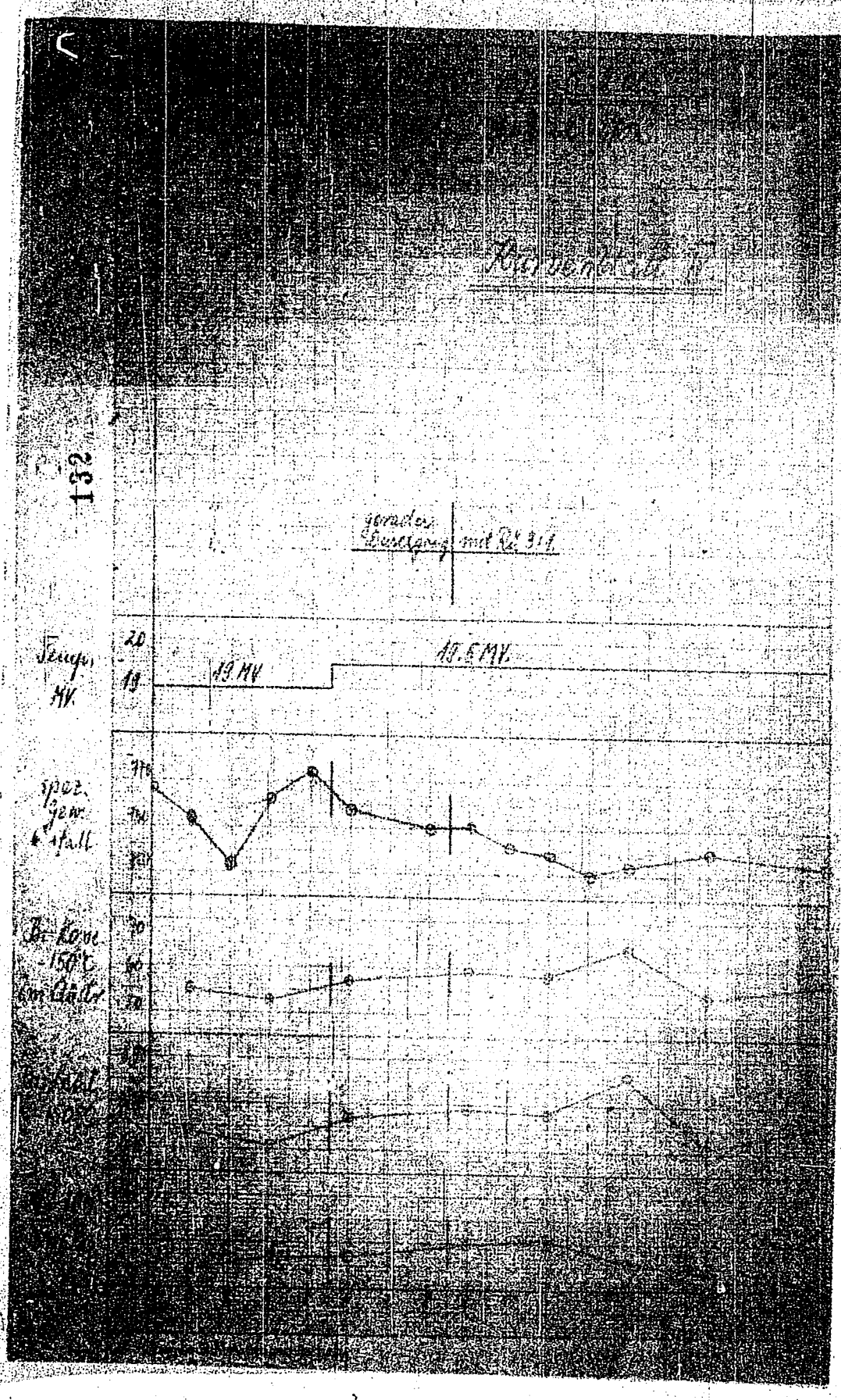
Kartoffelblatt I



weitere 50 Tage mit Mist [illegible]
und Ah-Tee. 4 ml [illegible]


gemahlen Hämoglobin mit Na Cl
Ausgangsgew. 20
19,5
19
Spez. Gew.
Na Cl
Fe
Cl
Fe
Cl





TITLE PAGE

9. Prüfung neuer Vorhydrierkontakte in 30 ccm-Bleibadöfen.
   Testing of new pre-hydrogenation catalysts in 30 cc lead bath furnaces.

Frame Nos. 133 - 143

Hochdruckversuche
Lu 598

133 → 1 Ausfertigung

1. 10. 1941

Prüfung neuer Vorhydrierkontakte in 30 ccm-Bleibadöfen

(12)

Zusammenfassung.

1.) Neue Kontakte wurden unter streng vergleichenden Bedingungen geprüft.

2.) Bei verdünnten Wolframkontakten hebt sich eine Gruppe von Kontakten heraus, die aus ZnS, HF-behandelter Terrana, WS_2 und NiS bestehen und 100 bis 200 g Wolfram pro Liter enthalten. Sie hydrieren bei 22,5 MV gut (A.P. 40-52 im B-Mittelöl) und spalten dabei etwa ebensogut wie 5058 bei 19-20 MV. Phenolraffination ist gut, die H-Raffination vermutlich ebenfalls (Werte stehen noch aus). In 4 Betriebstagen waren keine Anzeichen für Kontaktaklingen zu bemerken.

3.) Um das Verhalten verschiedenartiger Träger kennenzulernen, wurde die Tonerde im Kontakt 7846 durch andere Träger ersetzt. Bimsstein und Asbest waren ganz schlecht; Kontakte mit Kieselgel, Kieselgur und Kohle als Träger haben 50, 70 bezw. 85 % der Hydrieraktivität des Tonerdekontaktes; Kontakte mit Bleicherde (Terrana, Tonsil, Granosil) als Träger haben ebensolche Spitzenaktivitäten wie Tonerdekontakte, klingen aber rasch ab, vermutlich bis zur völligen Wirkungslosigkeit.

4.) Das Mo im 7846 ist vollwertig durch Wolfram, bisher aber nicht durch Chrom oder Vanadin zu ersetzen.

5.) Das Ni im 7846 ist mit 80%iger Wirksamkeit durch die äquivalente Menge Kobalt zu ersetzen. Eisen, Chrom und Wolfram haben gar keine aktivierende Wirkung auf Tonerde + Molybdän.

6.) Zusätze von Kupfer, Chrom und Zink brachten keine Verbesserung des 7846.

19330

7.) Mit steigender W + Ni-Menge auf Tonerde steigt die Hydrieraktivität bis 300 g (WO_3 + Ni_2O_3) rasch an, darüber hinaus nur mehr langsam.

8.) Der Kontakt 7846 W enthält 2 Mol W auf 1 Mol Ni. Verminderung der Ni-Menge bewirkt Verschlechterung der Hydrierung; Steigerung der Ni-Menge auf Ni:W = 1:1 Mol gab keine Verbesserung des Kontaktes.

Gemeinsam mit

gez. Günther

Dr. Peters
" Graßl
" Kotter
Trofimow
" v.Füner
" Fürst.

I.) Art der Versuche.

In den 30 ccm-Bleibadöfen 101-104 wurden bisher (seit 17.7.41) 51 neue Vorhydrierkontakte geprüft. Die Versuche erstreckten sich auf folgende Gebiete:

A: ausgehend von konzentriertem Wolframkontakt 5058:

1.) verdünnte Wolframkontakte.

B: ausgehend vom Tonerde-Ni-(Mo bzw. W)-Kontakt 7846 bzw. 7846 W:

1.) Ersatz der Tonerde durch andere Träger
2.) Ersatz des Mo durch W, Cr und V
3.) Ersatz des Ni durch Fe, Co, Cr und V
4.) Zusatz von Cu, Cr und Zn zum Kontakt
5.) Tonerde-W-Ni-Kontakte mit verschiedenem W-Ni-Gehalt
6.) Tonerde W-Ni-Kontakte mit constantem W- und verschiedem Ni-Gehalt.

Die Versuche liefen meistens nur 3 oder 4 Tage.

II.) Durchführung der Versuche.

Die Bedingungen wurden für alle Versuche vollständig konstant gehalten:

Druck	250 at Hullgas
Temperatur	22,5 MV = 434°C
Durchsatz	0,8 kg Öl/Ltr./h
Gas : Öl	3 cbm/kg
Einspritzprodukt	P 1271 redestilliert
Zusatz zum Öl	0,4 % CS_2

Es wurden immer 4 Kontakte zur gleichen Zeit geprüft, und zwar immer in 3 Öfen je 1 neuer Kontakt und im 4. Ofen zum Vergleich der Kontakt 7878 (= 7846 geschwefelt). Der Kontakt 7878 wurde bei jeder Versuchsreihe in einen anderen Ofen eingebaut, sodaß in jedem Ofen jeder 4. Versuch eine Prüfung auf Reproduzierbarkeit der Ergebnisse darstellt. Die Versuche mit Kontakt 7878 ergaben:

ten	Anilinpunkt des Gesamtanfalls				
101	39	41	43	40	45
102	41	43	43	41	44
103	40	43	43	44	
104	41	43	43	45	

Die Konstanz der Ergebnisse war also mehr gut und gewährleistet einen hohen Grad von Zuverlässigkeit für die Ergebnisse der übrigen Kontaktprüfungen.

III.) Umfang der Untersuchungen:

Der flüssige Anfall der Öfen wurde jeweils von 24 Stunden gesammelt und davon untersucht:

spez. Gewicht und A.P.	:	täglich
Phenolgehalt	:	ein bis zwei Mal
N-Gehalt und A.P. des Mittelöls	:	ein Mal.

Hierbei zeigte sich, daß spez. Gewicht und A.P. bei den meisten Kontakten in der auf Kurvenblatt I gezeigten Abhängigkeit voneinander standen (mittlere Gerade). Dabei war immer die Phenolreduktion mäßig bis sehr gut und der Abstreifer enthielt 12 - 15 % bis 150°C siedende Anteile, die im wesentlichen durch Phenolreduktion entstanden sein dürften (vgl. Bericht 19 10)i). Nach Sicherstellung des Verlaufs der Kurve durch genügend viele Werte wurde bei den Versuchen, deren Werte in der Nähe dieser Kurve lagen, das Siedeverhalten des Abstreifers nicht mehr untersucht. Bei Punkten unterhalb der Kurve mußte angenommen werden, daß bei dem Versuch auch Spaltung stattgefunden hat. Bei solchen Versuchen wurde die Siedekurve des Abstreifersmindestens einmal während des meist 4-tägigen Versuches festgestellt. Es wurde dabei auch stets mehr oder weniger hohe Spaltung festgestellt, so z.B. bei 5058, 6718 sowie allen Kontakten, die Bleicherde enthielten. Alle übrigen geprüften Kontakte zeigten keine Spaltung. Bei ihnen hat (bei guter Phenolreduktion) der Abstreifer etwa folgende Siedekurve:

Beginn	100°C
% - 150	13
- 180	23
- 225	44
- 300	95
Siedeende	315°C.

Benzineigenschaften, Benzinierbarkeit des N-Mittelöls sowie Höhe und Zusammensetzung der Vergasung wurden bei diesen Versuchen nicht untersucht.

IV.) Ergebnisse der Versuche.

A: Verdünnte Wolframkontakte, vom 5058 ausgehend.

In der folgenden Tabelle I sind die Kontakte ihrem Wolframgehalt nach geordnet:

Tabelle I:

Vers. Nr.	Kont. Nr.	Kontakt Zusammensetzung	Schütt-gewicht	kg W/cbm	sp. Gew. Anfall	A.P. Anfall	Bemerkungen
121	5058	Wolframsulfid	2,37	1760	715	58	90% -150°C im Anfall A.P. über 150° 56°
92	6718	85% WS_2 + 15% NiS(2:1 Ni)	2,03	1280	810	52	25% -150 im Anfall
26	8299	Zn-Mg-Wolframat (Anal. 3510) geschw	1,60	830	949	-10	
36	8052	27 Bleicherde + Zus + 60 WS_2 + 6 NiS	1,43	640	836	50	Zu Beginn Spaltung
129	7260	50 ZnS + 42 WS_2 + 8NiS	1,60	500	848	46	"
132	7561	50 ZnS + 42 WS_2 + 8NiS	1,57	490	846	48	"
139	8490	60 ZnS + 26 WS_2 + 4NiS + 10/6109	1,37	264	830	50	
137	8489	37 ZnS + 22 WS_2 + 3 NiS + 38 FeS	1,50	245	862	33	
143	8502	14 ZnS + 30 WS_2 + 3 NiS + 53/6109	0,97	206	817	48	27% -150 im Anfall
152	8510	22 WS_2 + 3NiS + 75 FeS_2 geschw.	1,17	191	882	13	
130	7298	75 ZnS + 21 WS_2 + 4 NiS	1,07	167	878	27	
144	8503	14 ZnS + 20 WS_2 + 2 NiS + 62/5109	0,70	104	820	45	20%-150 im Anfall
142	8497	14 ZnS + 14 WS_2 + 2 NiS + 70/6109	0,91	95	820	39	27% -150 im Anfall
138	6561	83,5 a-Kohle + 6,5 WS_2 + 10 FeS	0,50	25	906	- 1	
—	8376	akt. Tonerde + 253 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3/Ltr.	0,86	185	846	50	
50	8238	akt. Tonerde + 150 g WO_3 + 26 g Ni_2O_3/Ltr.	1,00	111	850	43	

Kontakte auf Tonerde-Basis wurden in dieser Gruppe nicht geprüft, sondern in den Gruppen B 2 und B 5. Ein charakteristischer Vertreter dieser Kontaktart sind aber am Schluß der Tabelle zu Vergleichszwecken angeführt.

Der Kontakt 5058 nimmt unter allen geprüften Kontakten eine Sonderstellung ein, die durch den hohen Grad der Hydrierung (A.P. 66 im restlichen B-Mittelöl) und seine hohe Spaltaktivität gekennzeichnet ist. Schon durch die geringe Verdünnung des WS_2 durch 15 % NiS (Kontakt 6718, enthält 73 % des WS_2 des 5058) geht die Spaltaktivität fast völlig verloren, und auch die Hydrierung läßt stärker nach, als man es auf Grund des WS_2-Gehaltes erwarten würde. Immerhin hydriert auch der 6718 noch sehr gut und hat (neben der durch Phenolreduktion bedingten Benzinbildung) auch noch etwas „echte" Spaltung, etwa soviel wie 5058 bei 3-4 AV tieferer Temperatur.

Von den übrigen Kontakten zeichnen sich durch gute Hydrierung bei relativ niederem Wolframgehalt die aus ZnS, S_2, NiS und HF-behandelter Bleicherde (6109) bestehenden Kontakte aus. Bei Kontakten mit höherem 6109-Gehalt wurde auch wesentliche Spaltung festgestellt. Systematische Arbeiten auf diesem Gebiet erscheinen aussichtsreich.

B) <u>Versuche, vom geschwefelten Tonerde-Mo-Ni-Kontakt 7846 (Kontakt 7878) ausgehend.</u>

1.) <u>Ersatz des Trägers.</u>

Auf verschiedene Träger wurde dieselbe Raum-Konzentration an Mo und Ni aufgetränkt wie auf Kontakt 7878. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tabelle II:

Vers. Nr.	Kont. Nr.	Träger	Sp. Gew. Anfall	A.P. Anfall	Bemerkungen
Vergl.	7878	aktive Tonerde	852	42	15% Bi - 150
65	8360	aktive Kohle	866	32	
68	8362	Terrana (6108): Spitzenwert	832	35	25% Bi - 150
		nach 3 Tagen	870	10	ca. 15% Bi-150
83	8388	Tonsil: Spitzenwert	838	31	ca. 25% Bi-150
		nach 3 Tagen	880	11	ca. 15% Bi-150
90	8395	Granosil: Spitzenwert	819	43	41 % Bi - 150
		nach 3 Tagen	872	12	20 % Bi - 150
81	8386	Kieselgur	978	23	
82	8387	Kieselgel	883	11	
80	8377	Asbest	905	-2	
87	8361	Bimsstein	966	-18	

Unter den geprüften Trägern befand sich also keiner, der geeignet wäre, die aktive Tonerde zu ersetzen. Mit Bleicherde-Kontakten wurden gute bis sehr gute Spitzenwerte bei teilweise sehr hoher Spaltung (Granosil !) erzielt. Jedoch klangen Hydrier- und Spaltaktivität sehr rasch ab. Auch die Phenolreduktion ließ bald nach.

2) Ersatz des Molybdäns im 7878 durch W, Cr oder V.

Das Mo im 7878 wurde durch etwa äquivalente Mengen Wolfram, Chrom oder Vanadin ersetzt. Vanadin hydrierte fast garnicht (A.P. -11) Chrom nur wenig besser (A.P. - 4). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß beide Metalle keine beständigen Sulfide bilden. Wolfram hingegen kann als Sulfid in äquivalenter Menge das Mo vollständig ersetzen. Mit Wolfram wurden inzwischen schon Versuche in größeren Einheiten durchgeführt; über diese wurde bereits im Bericht 191971 vom 10.9.41 eingehend berichtet.

3.) Ersatz des Nickel im 7878 durch Fe, Co Cr und W.

Der Kontakt 7878 (mit Nickel) gibt Mittelöl mit A.P. + 43°C. Läßt man das Nickel fort, so erhält man A.P. + 10°C. Etwa denselben Wert erhält man mit Eisen oder Chrom; diese Zusätze haben also praktisch keine Wirkung. Mit Zusatz von Wolfram wurde sogar ein schlechteres Ergebnis (A.P. - 1°C) als ohne Zusatz erzielt. Ersatz des Nickels durch Kobalt gab Mittelöl mit A.P. 34°C. Kobalt hat demnach etwa 75 % der Wirkung der äquivalenten Nickelmenge.

4.) Zusätze von Cu, Cr und Zn zum 7878.

Zusätze von 1 % Cr_2O_3; 0,1 % CuO; 1 % ZnO oder 20% ZnS brachten keine Verbesserung des 7878; die Kontakte waren alle sogar schlechter als 7878.

5.) Tonerde-W-Ni-Kontakte mit verschiedenem W-Ni-Gehalt.

Auf aktive Tonerde (Produktion v. Füner) wurden 150 bis 600 g WO_3 + Ni_2O_3 pro Liter getränkt, und zwar WO_3 : Ni_2O_3 im Verhältnis 84 : 16 = 2 : 1 Mol. Schon bei dem Kontakt mit 150 g sind Phenol- und N-Raffination sehr gut (unter 0,02 bezw. ca. 0,005%). Das B-Mittelöl hat dabei A.P. 41°C. Bei 300 g hat das B-Mittelöl A.P. 48°C und bei 600 g A.P. 50°C. Diese Versuche wurden ebenfalls schon im Bericht 19 1[illegible] 1 vom 10.9.41 behandelt.

6.) Tonerde-W-Ni-Kontakte mit konstantem W- und verschiedenem Ni-Gehalt.

Tabelle III.

Vers. Nr.	Kont. Nr.	g WO_3/l	g Ni_2O_3/l	% Ni_2O_3 in WO_3+Ni_2O_3	Mol % Ni in W + Ni	Mol W: Mol Ni	A.P. Anfall
43	8329	150	13	8	21	ca. 4:1	15
41	8328	150	26	15	34	ca. 2:1	34
44	8330	150	52	26	51	ca. 1:1	34

Die Ergebnisse zeigen, daß man mit der Nickelmenge nicht weit unter das Verhältnis 2 W : 1 Ni heruntergehen kann, ohne beträchtlich an Hydrieraktivität einzubüßen. Hingegen bringt auch eine anteilmäßige Steigerung des Ni über dieses Verhältnis hinaus keine Besserung. Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei den Tonerde-

Mo-Ni-Kontakt, wie schon im Bericht 17 860 vom 5.12.40, Kurvenblatt III, gezeigt wurde. Versuche zur Einsparung von Nickel erscheinen also zur Zeit wenig aussichtsreich.

Erläuterungen zu Kurvenblatt I.

Auf Kurvenblatt I sind für alle Versuche das spezifische Gewicht des Abstreifers als Abszisse und der Anilinpunkt des Abstreifers als Ordinate aufgetragen. Bei allen Versuchen, bei denen die Hydrierung unter mäßiger (ca. 2 %) bis sehr guter (unter 0,02 %) Phenolreduktion und ohne Spaltung bis auf die durch Reduktion der Phenole bedingte Benzinbildung; ca. 12-15 % bis 150°C verläuft, liegen die Werte zwischen den zwei äußeren Geraden, im Mittel auf der Gerade dazwischen.

Ist die Phenolreduktion sehr schlecht, so wird weniger Benzin gebildet und bei gleichem A.P. des Gesamtabstreifers ein höheres spezifisches Gewicht erhalten, als es dem Gebiet zwischen den Geraden entspricht. Die Punkte müssen dann rechts von dem durch die Geraden begrenzten Gebiet liegen (etwa zwischen der rechten Geraden und der gestrichelten Kurve. Bei Hydrierungen auf A.P. über 10°C wurde bisher nie ganz schlechte Phenolreduktion beobachtet und infolgedessen verschwindet dieses Gebiet oberhalb A.P. 10°C

Liegt neben Hydrierung und Phenolreduktion noch „echte" Spaltung vor, so enthält der Abstreifer mehr als 15 % Benzin und sein spez. Gewicht muß niedriger sein als das eines Abstreifers gleichen Anilinpunktes mit nur 12-15 % Benzin. Die Punkte müssen dann links von dem durch die Geraden begrenzten Gebiet liegen. Der Abszissenabstand von der mittleren Geraden ist dann auch etwa ein Maß für die Höhe der Spaltung und zwar bedeutet dabei 1 cm Abstand (= Unterschied im spez. Gewicht von 0,010) 6 % Benzinbildung - 150°.

Durch Untersuchung vieler Abstreifer auf Siedeverhalten und Phenolgehalt wurden das oben Gesagte weitgehend bestätigt. Aus dem Kurvenblatt ist ersichtlich, daß neben den konzentrierten Kontakten alle geprüften verdünnten bleicherdehaltigen WS_2-Kontakte mindestens im Anfang mehr oder weniger hohe Spaltung zeigten. Tonerde-Kontakte zeigten in keinem einzigen Fall nennenswerte Spaltung.

TITLE PAGE

10. Über die Hydrieraktivität verschieden hergestellter Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte.
Hydrogenation activity of alumina-tungsten-nickel catalysts prepared in different ways.

Frame Nos. 144 - 149

Hochdruckversuche
In 558

10. 9. 1941. Gth/Pf.

(B)

Über die Hydrieraktivität verschieden hergestellter Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte.

Zusammenfassung.

1.) Es wurden Tonerde-WiW-Kontakte hergestellt, die bei der Vorhydrierung von Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl Scholven B Mittelöl mit A.P. bis zu 52 geben. Mit dem Kontakt 7846 (W; wurde A.P. 40-42 erreicht.

2.) Für die Kontaktaktivität ist es gleichgültig, ob man
a) von Oppauer oder v. Füner'scher Tonerde ausgeht
b) bei Gegenwart von H_2S oder mit Ammoniumwolframat tränkt oder WO_3 und Ni_2O_3 als Carbonat trocken nur Al-Paste gibt, sofern der pulverförmige oder gepillte Kontakt später noch genügend gut geschwefelt wird.

3.) HF-Behandlung der Tonerde hat einen günstigen Einfluß auf die Hydrierwirkung der Tonerde. Dauerversuche liegen bisher noch nicht vor; jedoch deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, daß der Fluoreffekt in 3 Wochen schon merklich nachläßt und die Kontaktaktivität sich der der entsprechenden nicht HF-behandelten Kontakte angleicht.

4.) Mit steigendem (W + Ni)-Gehalt (WO_3 : Ni_2O_3 immer 84 : 16 = Molverhältnis 2 W : 1 Ni) je Vol. Kontakt steigt die Hydrieraktivität der Kontakte etwa linear an bis 300 g WO_3 + Ni_2O_3/Ltr. Kontakt. Zwischen 300 und 600 g konnte ein wesentlicher Anstieg nicht mehr beobachtet werden.

5.) Auf Grund dieser Ergebnisse wurden für die Großapparatur 800 Ltr. des Kontaktes mit 300 g WO_3 + Ni_2O_3/Ltr. hergestellt, die zur Zeit geprüft werden.

Gemeinsam mit
Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Träfimow
Dr. v. Füner
" Fürst.

gez. Günther

Nachdem es gelungen war, das Molybdän im Kontakt 7846 durch die etwa äquimolare Menge Wolfram vollwertig zu ersetzen, zeigte sich, daß verschiedene Chargen des Wolfram-Kontaktes verschiedene Aktivität zeigten (gemessen am A.P. des B-Mittelöls bei der Hydrierung von Scholvener S-Mittelöl). Zunächst zeigte sich, daß der Kontakt in geschwefelter Form versendet werden muß, um auch nur einigermaßen genügende Hydrieraktivität zu haben. Jedoch wurden auch mit geschwefelten Kontakten noch größere Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen beobachtet. In weiteren Versuchen wurde dann folgendes festgestellt:

1.) Kontakte aus Oppauer Tonerde oder v. Füner'scher (leichter) Tonerde haben bei sonst gleicher Herstellung gleiche Aktivität, also kein Einfluß des Trägers.

2.) Behandelt man die Tonerde (sowohl Oppauer als auch v.Füner'sche) mit HF, so werden bei sonst gleicher weiterer Herstellung bessere Kontakte erhalten als ohne HF-Behandlung (vgl. Kurvenblatt I); also günstiger Einfluß der HF-Behandlung. Dauerversuche mit HF-behandelten Kontakten liegen noch nicht vor; jedoch scheint es, als ob die Aktivität dieser Kontakte im Lauf der Zeit etwas nachläßt und sich der des nicht HF-behandelten Kontaktes angleicht (vgl. Kurvenblatt II).

3.) Tränkung des Trägers mit WO_3 in Ammoniumsulfid bezw. Tränkung mit Ammonwolframat, jeweils mit nachfolgender Zersetzung in $H_2 - H_2S$-Atmosphäre, gibt bei Verwendung des gleichen Trägers auch Kontakte gleicher Aktivität; also kein Einfluß der Art der Tränkung.

4.) Man kann die Tränkung überhaupt umgehen, indem man der Tonerdepaste (mit oder ohne HF-Zusatz) Wolfram und Nickel trocken (als Wolframsäure und Nickelcarbonat) zusetzt, nach guter Durchmischung trocknet, in H_2-H_2S-Atmosphäre zersetzt und pillt. Derart hergestellte Kontakte sind ebensogut wie durch Tränkung hergestellte.

Alle diese Versuche wurden mit Kontakten ausgeführt, die pro Liter 150 g WO_3 und 26 g Ni_2O_3 enthielten. Die Kontakte aus HF-behandelter (Oppauer oder leichter) Tonerde, hergestellt über Ammonwolframat-Tränkung und H_2-H_2S-Zersetzung, ergaben bei 250 at

und 22,5 MV aus Scholvener S-Mittelöl (F 1271) B-Mittelöle mit A.P. 48°C. (1.-14.Betriebstag.) Bei Verwendung unbehandelter Tonerde wurde nur A.P. 42°C erreicht.

Bei Versuchen zur Feststellung des Einflusses der (W + Ni)-Menge pro Liter Kontakt auf die Hydrierwirkung des Kontaktes zeigte sich, daß mit steigender (W + Ni)-Menge auch die Hydrieraktivität steigt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse. In den Spalten ist jeweils der A.P. des B-Mittelöls nach 8-tägiger Betriebsdauer angeführt. Das Verhältnis W : Ni wurde immer mit 84 Teile WO_3 auf 16 Teile Ni_2O_3 (= 2 Mol W auf 1 Mol Ni) festgehalten.

g $(WO_3 + Ni_2O_3)$/Ltr.	auf HF-behandelter Tonerde	auf unbehandelter Tonerde
100	A.P. M'Öl : 42,5	A.P. M'Öl : 37
150	46	41
175	48	42
200	--	43
250	--	46
300	52	48 2)
400	--	49 1)
500	--	50 1)
600	--	50 1)

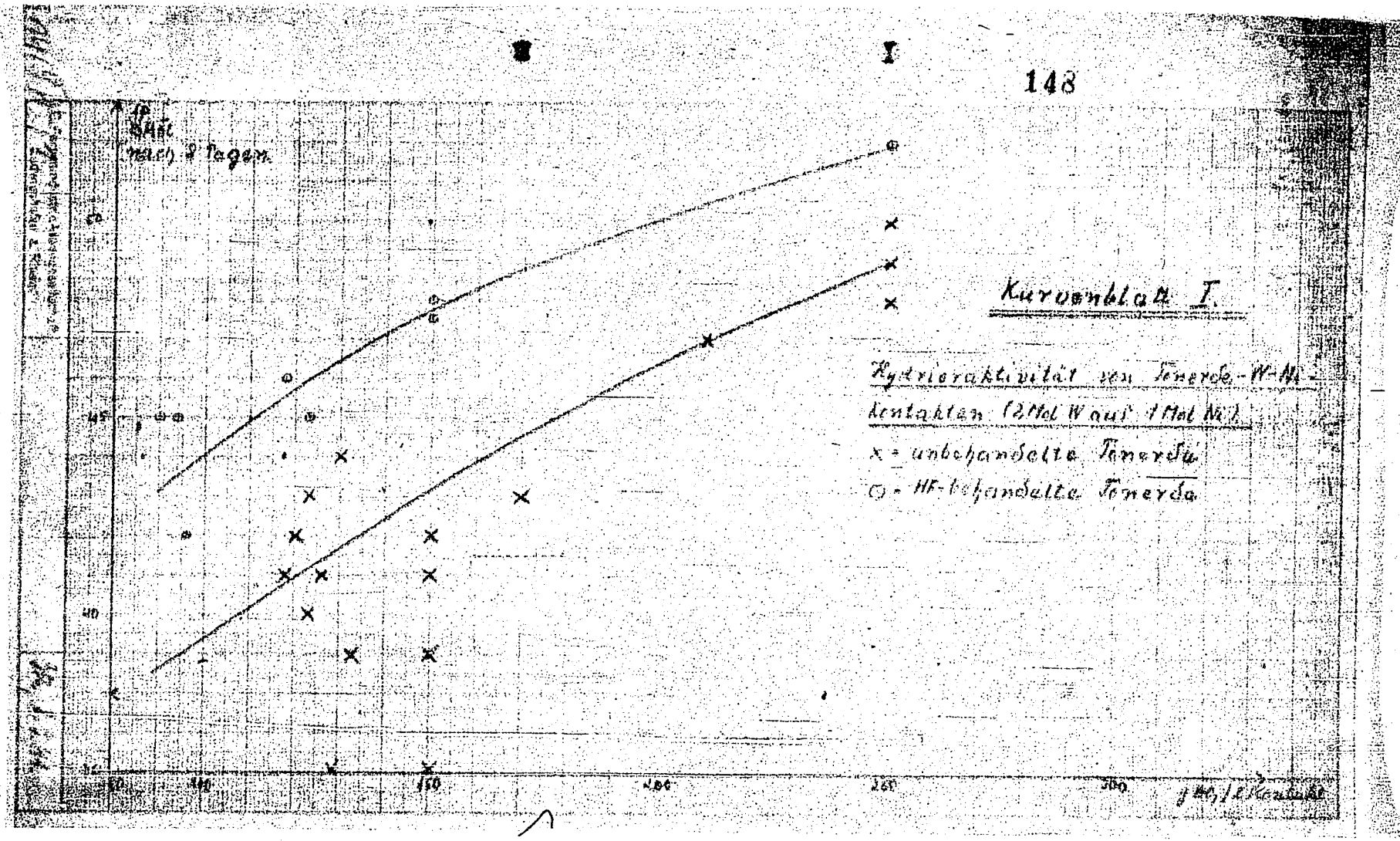
---

1) nur in 30 ccm-Bleibadöfen geprüft und Werte sinngemäß korrigiert.

2) Dieser Kontakt wurde inzwischen bereits für Vorhydrierung von Scholvener teerhaltigem Mittelöl und von E 1242-3 M'Öl von Ka 804 eingesetzt sowie für Diisobutylenhydrierung überall mit gutem Erfolg. Für die Großapparatur sind 800 Ltr. hergestellt worden. (8576 Faß 1 bis 8) und werden zur Zeit geprüft.

Phenol- und N-Raffination waren bei allen Tonerde-W-Ni-Kontakten, die B-Mittelöle mit A.P. über 40°C gaben, sehr gut. Die Denaturierbarkeit entsprach immer den auf Grund des A.P. erwarteten Werten. Bei den B-Mittelölen von den besten Kontakten ist die mindestens ebensogut wie bei 5058-B-Mittelöl. So wurden z.B. erhalten:

aus einem B-Mittelöl mit A.P. 42 bei 19 MV 65% Bi -150 im 6434-Abst.
" " " " " A.P. 4 " 19 " 70% " -150 " " "
" " " " " A.P. 50 " 19 " 70% " -150 " " "
aus 5058-B-Mittelöl mit A.P. 44 " 19 " 65% " -150 " " "



Kurvenblatt I.

Hydrieraktivität von Tonerde-W-Ni-Kontakten (2 Mol W auf 1 Mol Ni)

x = unbehandelte Tonerde

○ = HF-behandelte Tonerde

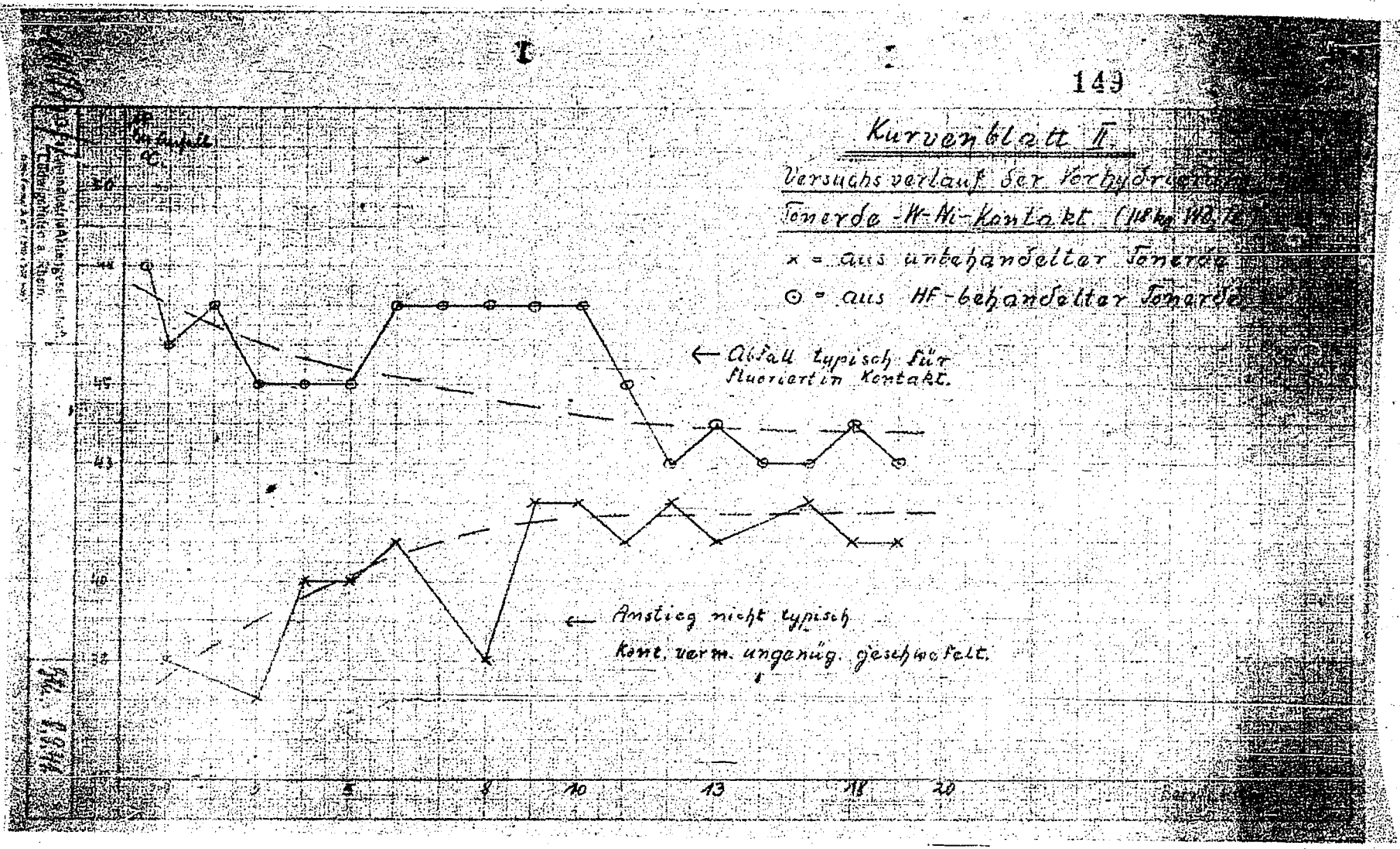
Kurvenblatt II

Versuchsverlauf der Verhydrierung

Tonerde - W-Ni-Kontakt (118 kg 112 %)

x = aus unbehandelter Tonerde

⊙ = aus HF-behandelter Tonerde



TITLE PAGE

11. Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.
The influence of temperature on the results of the pre-hydrogenation with catalyst 7846.

Frame Nos. 150 - 157

für Dr. Donath / Mitarb.
Dr. Wolk
Fu
Rtr

Hochdruckversuche
Lu 558

9. August 1941 Gth/R

150

(14)

Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.

Zusammenfassung.

1.) Bei der Vorhydrierung von Steinkohle mit Kontakt 7846, (Mo) die gewöhnlich bei 22,5 MV = 434°C durchgeführt wird, wurde die Temperatur zwischen 7,5 MV = 175°C und 27,5 MV = 518 variiert und die Ergebnisse kurvenmässig dargestellt.

2.) Bei 300°C = ca 15 MV beginnt der Kontakt Hydrierwirkung zu zeigen sowie Phenole und N-Verbindungen zu reduzieren.

3.) Bei 23 MV = 442°C liegt das Maximum der Hydrierwirkung. Die Phenolreduktion ist schon oberhalb 19,5 MV = 382°C sehr gut, die N-Raffination erst oberhalb 21.5 MV = 417°C.

4.) Unterhalb 22,5 MV = 434°C findet praktisch keine Spaltung von C-C-Bindungen statt; die Vergasung ist entsprechend klein. Oberhalb 434°C steigen Spaltung und Vergasung rasch an. Die Benzinbildung unterhalb 434°C beruht im wesentlichen auf Phenolreduktion.

5.) Unterhalb 434°C arbeitet der Kontakt in Bezug auf Temperaturänderungen völlig reversibel. Bei Temperaturen um 500°C (Aromatisierungs-Gebiet) wird der Kontakt geschädigt. Er kann aber durch Abbrennen mit Luft und erneute Schwefelung völlig regeneriert werden, sodass er für Vorhydrierung wieder ebenso brauchbar ist wie Frischkontakt.

6. Im Gebiet 14,5-16,5 MV = 295 - 330°C scheint der Kontakt zu polymerisieren (Ansteigen des Siedeendes der Anfalls über den des Ausgangsproduktes).

7.) Für Aromatisierung ist der Kontakt wenig geeignet.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Graesl
" Rotter
" Trofimow
" Fürst

gez. Günther

151

- 2 -

Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846

Der Tonerde-Mo-Ni-Kontakt 7846 arbeitet bei der Hydrierung von Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl unter folgenden Bedingungen:

Gesamtdruck	250 at
H_2-Teildruck im Frischgas	245 at
Durchsatz	0,8 kg Öl/l/h
Gasmenge	2,4 cbm Gas/l/h
Gas:Öl-Verhältnis	3,0 cbm/kg
Schwefelzusatz zum Öl	0,4% CS_2
Öl-Partialdruck im Reaktionsraum	12,5 at
Verweilzeit des Öl-H_2-Gases im Reaktionsraum	ca 75 sec.

Man erhält dabei neben ca 15 % Benzin -150°ein Mittelöl mit Ap ca 40°C, das nur mehr sehr wenig Phenole und stickstoffhaltige Verbindungen enthält und sich sehr gut für die spaltende Verarbeitung über 6634 eignet.

In einer früheren Arbeit (189371, Gth. 3.7.41) wurde bereits über den Einfluss von Durchsatz-, Verweilzeit- und Ölpartialdruck-Änderungen auf die Ergebnisse dieser Vorhydrierung berichtet. In den folgenden beschriebenen Versuchen wird der Einfluss von Temperaturänderungen beschrieben. Die Versuche hierzu erstreckten sich über den ausserordentlich weiten Temperaturbereich von 7,5 bis 27,5 MV (175-518°C).

- 3 -

I: Durchführung der Versuche:

Der Kontakt (Charge aus der normalen Produktion) wurde im 200 ccm-Ofen zuerst 10 Tage unter den normalen Arbeitsbedingungen (Seite) auf seine Hydrieraktivität geprüft. Anschliessend wurde damit der im Bericht 189371 angeführte 3. Versuch unter Variierung von Ölpartialdruck und Verweilzeit (bei konstantem Durchsatz) durchgeführt (weitere 15 Tage). Der Ölpartialdruck wurde dabei bis auf 34 atm gesteigert; da der Kontakt hierbei nicht an Aktivität verlor, wurde er ohne Regeneration für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit benutzt.

Im weiteren Verlauf des Versuchs wurde die Temperatur, zuerst immer um 1 MV, später um 2 bzw. 3 MV, allmählich bis auf 7,5 MV gesenkt. Bei jeder Temperatur wurden spez. Gewicht, Anilinpunkt, Siedekurve und Phenolgehalt des Gesamtanfalls sowie Ap. und N-Gehalt des S-Mittelöls über 150° bestimmt. Von 7,5 MV (175°C) aus wurde dann sofort wieder die normale Arbeitstemperatur von 22,5 MV (434°C) eingestellt, wobei wieder dieselben Werte erhalten wurden, wie vorher bei 434°C.

Nunmehr wurde die Temperatur, jeweils um ein MV, bis auf 27,5 MV= 518°C gesteigert. Neben den schon zwischen 7,5 und 22,5 bestimmten Grössen wurden jeweils noch bestimmt:

Gehalt des Anfalls an 160°-Benzin, bzw. Leistung.
Siedekurve und Aromatengehalt dieser 160°-Benzine
Vergasung auf eingesetztes Produkt (C_1-C_4)
Vergasung auf 160°-Benzin + Vergasung.

Bei 518° wurde die Reihe abgebrochen, da höhere Temperaturen vorläufig technisch nicht interessieren. Die Temperatur wurde wieder auf 434°C = 22,5 MV zurückgenommen. Hierbei zeigte sich, dass der Kontakt etwas gelitten hatte. Der A.P. des Anfalls betrug nur mehr 28°C (gegenüber 40°C vorher bei 434°C). Dies entspricht einem Verlust von da 20% an Hydrieraktivität. Die Phenol- und N-Raffination war hingegen nicht erkennbar schlechter als vorher bei 434°C.

Zum Schluss wurde der Kontakt nochmals regeneriert, um festzustellen ob die durch die hohe Temperatur (bis 518°C) herbeigeführte Schädigung durch Abbrennen mit Luft wieder beseitigt werden kann. Der Kontakt wurde nach der Regeneration durch erhöhte Schwefelzugabe (3% CS_2) während des Betriebs schnell wieder geschwefelt und ergab schon 30 Stunden nach der Regeneration wieder dieselbe Werte wie gutgeschwefel-

ter Frischkontakt. Das Betriebsalter des Kontakts bis zur Regeneration betrug 55 Tage.

Die gesamten Ergebnisse sind auf den Kurvenblättern I und II aufgezeichnet. Die Ergebnisse betr. Phenol- und H-Raffination wurden dabei in logaritmischem Maßstab aufgetragen, da sich die Werte über 3 bzw. 2 Zehnerpotenzen erstrecken.

II. Diskussion der Versuchsergebnisse.

A) Betrachtung als Vorhydrierung (vergleiche Kurvenblatt I).

Auf Kurvenblatt I sind gegen die Temperatur die Grössen aufgetragen, die interessieren, wenn man auf "Vorhydrierung" führt.

Bis zu 10 MV = 218°C arbeitet der Kontakt überhaupt noch nicht. Das Produkt geht unverändert durch den Ofen.

Ab 10 MV tritt steigende Aufhellung des Produkts ein; an den analytischen Daten des Produkten tritt aber keine Änderung ein.

Bei 13 MV = 270°C beginnt die Phenolreduktion. Gleichzeitig zeigt sich auch ein Anstieg des Siedepunkts des Produkts, der nur als Polymerisation gedeutet werden kann. Das Polymerisationsgebiet erstreckt sich bis 16,5 MV = 330°C. Bei 16,5 MV könnte eventuell der "Taupunkt" des Produktes unter den Arbeitsbedingungen (Verschwinden der flüssigen Phase) liegen. [1]

Bei 15,5 MV -313°C setzt die Hydrierreaktion ein. Die Phenolreduktion ist schon merklich besser und, vermutlich durch die Reduktion der Phenole, entsteht etwas Benzin. Die Stickstoffraffination setzt ebenfalls ein.

Bei weiterer Temperatur-Erhöhung (bis 19,5 MV = 382°C) nehmen Hydrierung, Phenol- und N-Raffination und Benzinbildung rasch zu.

Bei 19,5 MV = ist die Phenolraffination praktisch vollständig. Die Hydrierwirkung (Ap. = 12°C) und die N-Raffination (0,030%) sind noch ungenügend.

Oberhalb 19,5 MV werden Hydrierwirkung und N-Raffination noch besser. Hingegen sinkt der Siedeendpunkt des Anfalls (315°C) vorerst nicht weiter, und auch die Benzinbildung (15%) steigt nicht mehr wesentlich an. Dies lässt darauf schliessen, dass die bis 19,5 MV ansteigende Benzinbildung nicht durch Spaltung von C-C-Bindungen, sondern ausschliesslich durch Reduktion N- und O-haltiger Verbindungen entsteht.

22,5 MV = 434°C ist die Temperatur, bei der der Kontakt bisher für die Vorhydrierung der verschiedensten Produkte eingesetzt wurde. Hydrieraktivität, N- und Phenolreduktion sind hier gut bzw. sehr gut.

---

1) Berechnet nach Bericht 17157i Fromherz 5.8.40

Die C-C-Spaltung ist anscheinend noch sehr gering, die Gasbildung ebenfalls. Das Maximum der Hydrierwirkung liegt nahe bei dieser Temperatur bei ca. 23 MV = 442°C.

Oberhalb 23 MV sinkt der Ap. des Anfalls wieder ab. Die Phenolreduktion bleibt unverändert sehr gut. Die N-Raffination wird nach den Versuchsergebnissen zwar etwas schlechter, jedoch kann dies nicht mit Sicherheit behauptet werden, da die Schwankungen zu gross sind. Besonders charakterisierend für das Temperaturgebiet oberhalb 23 MV ist aber (neben dem eventuell thermodynamisch bedingten Absinken des Ap. des B-Mittelöls mit steigender Temperatur) das Einsetzen der Spaltung und damit auch der Vergasung. Bei 27,5 MV = 518°C enthält der Anfall 40 % Benzin; 14% des eingesetzten Produkts sind zu Gas gespalten; der Siedeendpunkt des Anfalls ist auf 300° gesunken. Während bei 22,5 MV der Anfall wasserhell und klar aussah, ist er bei 27,5 MV blaugrün und fluoresziert, was auf Bildung höherer kondensierter Aromaten schliessen lässt.

Im Ganzen zeigt das Kurvenblatt I, dass der Kontakt 7946 (und wahrscheinlich auch andere Tonerdekontakte) nur in einem relativ engen Temperaturgebiet (22,5-23,5 MV) gut als Vorhydrierkontakt zu verwenden ist.

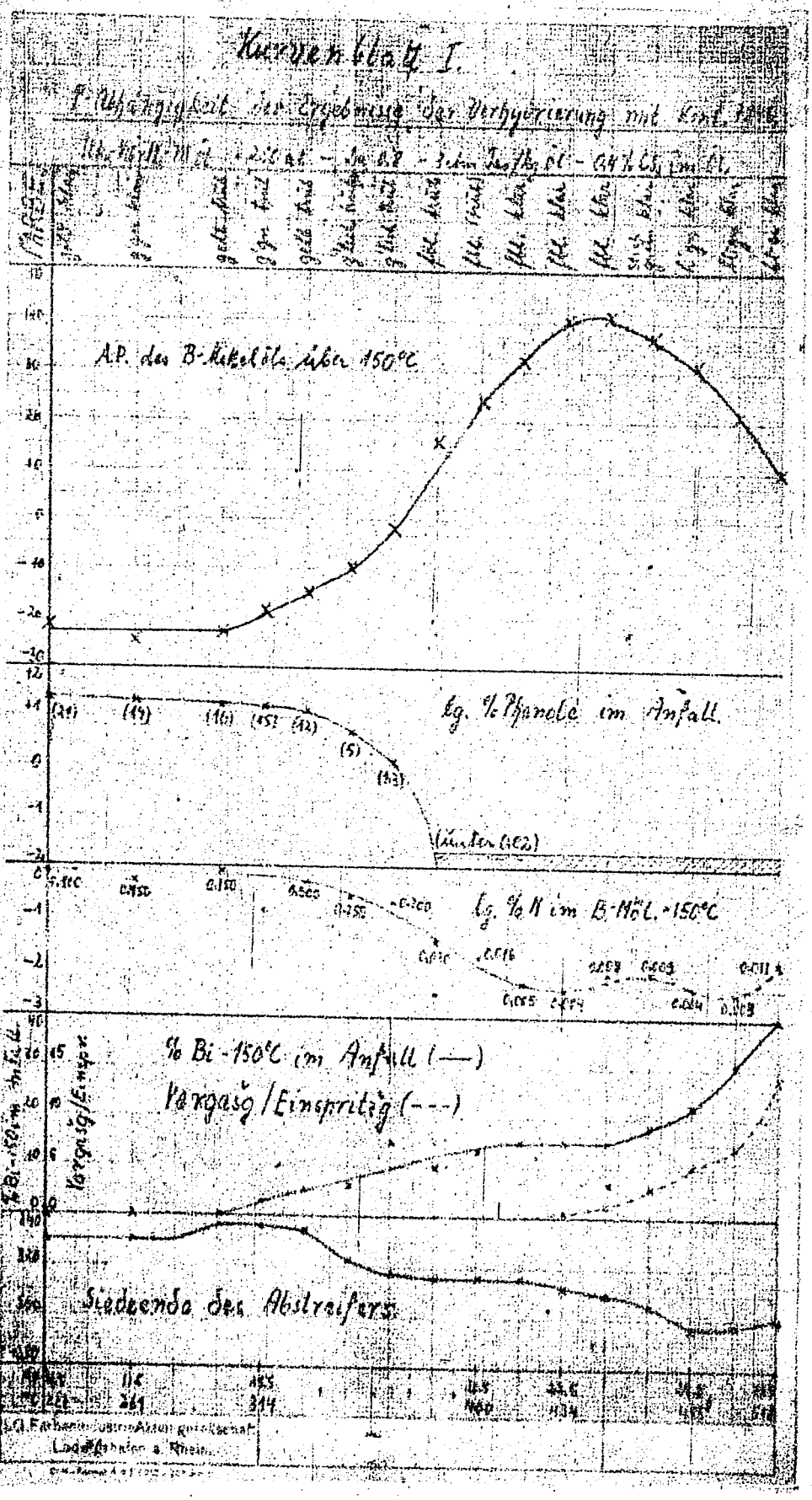
B) Betrachtung als Aromatisierung (vergleiche Kurvenblatt II).

Im Gebiet oberhalb 22,5 MV = 434°C wurde der Kontakt 7646 auch auf seine Wirksamkeit als Aromatisierungs-Kontakt untersucht. Die Ergebnisse in

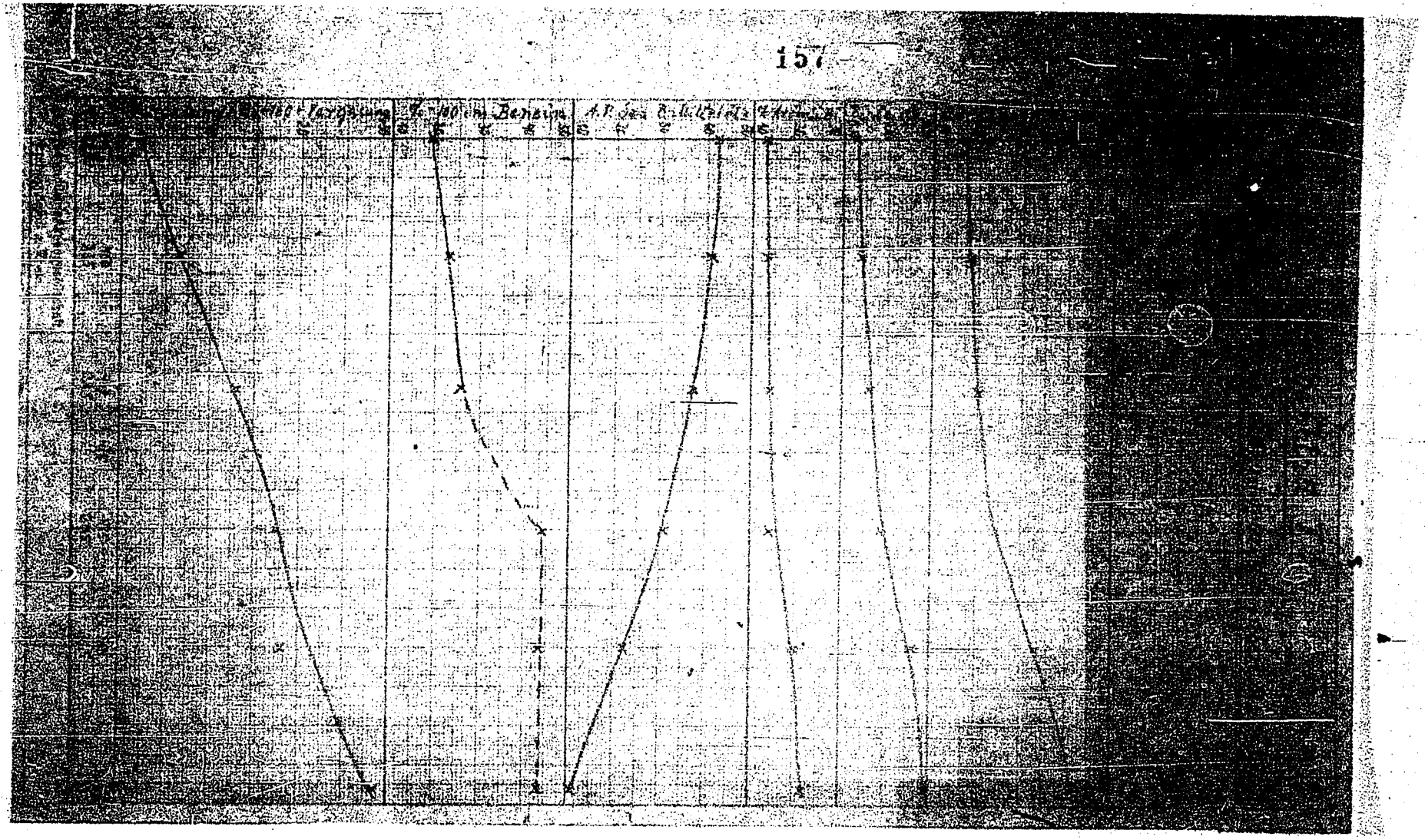
Benzinkonzentration
Benzinleistung
Vergasung
Aromatengehalt des Benzins

wurden auf Kurvenblatt II über der Temperatur aufgetragen. Selbst bei 27,5 MV wird bei hoher Vergasung (28,6%) nur eine mittelmässige Leistung (ähnlich 7019) bei geringer Aromatenbildung im Benzin (22 %) erreicht. Der Kontakt ist also, wie auch zu erwarten, für Aromatisierung ungeeignet.

Kurvenblatt I.



156



TITLE PAGE

12. Über den Einfluss von Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.
The influence of through-put, oil partial pressure and contact time on the results of pre-hydrogenation with catalyst 7846.

Frame Nos. 158 - 170

Hochdruckversuche
Lz 558

3. Juli 1941. Gth/Pf.

158

(15) **Über den Einfluß von Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.**

Zusammenfassung.

I.) Die drei Größen Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit sind voneinander insofern abhängig, als man beim dynamischen Versuch nicht eine einzelne variieren und die anderen beiden konstant lassen kann, sondern sich mit der einen Größe bei Konstanthalten einer zweiten immer die dritte zwangsläufig ändert.

II.) Es wurden die Versuchsreihen durchgeführt:

1) Durchsatz und Verweilzeit veränderlich; Öl-Partialdruck konstant.

2) Durchsatz und Öl-Partialdruck veränderlich; Verweilzeit konstant.

3) Verweilzeit und Öl-Partialdruck veränderlich; Durchsatz konstant.

III.) Versuchsreihen 1 und 2:

Bei Durchsatzänderung von 0,2 auf 2,0 sinkt der Anilinpunkt des Anfallproduktes, gleichgültig ob man dabei den Ölpartialdruck oder die Verweilzeit konstant hält, etwa linear von 50 auf 25°C. Einer Durchsatzänderung von 0,2 im Gebiet 0,5 - 1,5 entspricht etwa eine AP-Änderung von 2,5°C.

IV.) Versuchsreihe 3:

Verringert man bei konstantem Durchsatz das Gas : Öl - Verhältnis von 10 auf 1 cbm/kg, so steigt damit der Öl-Partialdruck von 3,8 auf 33,8 atm und die Verweilzeit von 23 auf 200 sec.; dabei zeigt sich praktisch kein Einfluß auf die Qualität (A.P.) des Anfallproduktes. Es kann angenommen werden, daß steigender Öl-Partialdruck Sinken des Anilinpunktes und steigende Verweilzeit Steigen des Anilinpunktes bewirken. Unter den Bedingungen der Versuchsreihe 3 kompensieren sich diese Einflüsse annähernd.

V.) Für die Abhängigkeit des Anilinpunktes von den Betriebsbedingungen Durchsatz, Partialdruck und Verweilzeit wurde für jede der drei Versuchsreihen eine Gleichung aufgestellt. Dieses Gleichungssystem erlaubt aber nicht, im einzelnen die Abhängigkeiten des Anilinpunktes von den oben genannten Bedingungen aufzustellen, da von den drei Gleichungen nur zwei unabhängig sind. Zur völligen Lösung dieses Problems müßten noch statische Versuche durchgeführt werden.

VI.) Für die Praxis ist wichtig:

Neben Gesamtdruck und Temperatur bestimmt im wesentlichen der Durchsatz das Ergebnis der Vorhydrierung. Das Gas : Öl - Verhältnis übt in einem Bereich von 10 bis 1 cbm Gas/kg Öl praktisch keinen Einfluß darauf aus.

von

Die Untersuchungen über den Einfluß/Durchsatz, Produktpartialdruck und Verweilzeit wurden mit dem geschwefelten Kontakt 7846 (Tonerde-Mo-Ni) unter den Bedingungen der Vorhydrierung mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl durchgeführt. Der Kontakt hat folgende Eigenschaften, die für diese Untersuchungen wünschenswert, wenn nicht gar notwendig sind:

1.) Unter konstanten Bedingungen arbeitet der Kontakt über sehr große Zeiträume völlig konstant.

2.) Auf Änderungen der Arbeitsbedingungen reagiert der Kontakt in kurzer Zeit. Innerhalb außerordentlich weiter Bereiche der Arbeitsbedingungen sind diese Änderungen vollständig reversibel, d.h., die unter normalen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse sind immer wieder sofort reproduzierbar.

Die normalen Arbeitsbedingungen, unter denen der Kontakt bei der Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl arbeitet, sind:

Gesamtdruck	250 atm
H_2-Teildruck im Frischgas	245,5 atm
Durchsatz	0,8 kg Öl/l/h
Gasmenge	2,4 cbm Gas/l/h
Gas : Öl - Verhältnis	3,0 cbm/kg
Zusatz zum Öl	0,4 % Schwefelkohlenstoff.

Unter den Annahmen, daß

1.) das Öl ein Molekulargewicht von 160 hat,
2.) 1 Mol Gas bei der Messung 25 l Raum einnimmt,
3.) die Hälfte des Kontaktraumes durch den Kontakt belegt ist und dem Gas nicht zur Verfügung steht,

kann aus obigen Angaben noch berechnet werden:

H_2-Teildruck im Reaktionsraum	233 atm
Öl-Teildruck im Reaktionsraum	12,5 atm
Verweilzeit des Öl-H_2-Gemisches im Reaktionsraum	75 sec.

Die Berechnungen wurden hierbei nach Gleichungen für ideale Gase durchgeführt.

A: Art und Durchführung der Versuche.

Ausgehend von diesen „normalen" Bedingungen wurden drei Versuchreihen durchgeführt:

1.) Der Durchsatz wurde variiert von 0,2 bis 2,0 unter Beibehaltung des Gas : Öl - Verhältnisses und damit auch des Produktpartialdruckes. Zwangsläufig änderte sich dabei auch die Gasmenge und damit die Verweilzeit (von 300 auf 30 sec.).

2.) Der Durchsatz wurde variiert von 0,2 bis 2,0 unter Beibehaltung der Gasmenge und damit (praktisch) auch der Verweilzeit. Zwangsläufig änderte sich dabei auch das Gas : Öl - Verhältnis und damit der Produkt-Partialdruck (von [illegible] auf 28,8 atm).

3.) Die Gasmenge wurde variiert von 8 bis 0,8 cbm/l/h. Dies bedeutet variierende Verweilzeiten von 23 - 200 sec.. Der Durchsatz wurde auf 0,8 konstant gehalten. Zwangsläufig änderte sich dabei auch das Gas : Öl - Verhältnis und damit der Öl-Partialdruck von 3,8 auf 33,8 atm. Innerhalb jeder der einzelnen Versuchsreihen wurde mit den Normalbedingungen begonnen, dann die Bedingungen auf den Extremwert der Reihe eingestellt und über die Normalbedingung bis auf den anderen Extremwert der Reihe geändert. Zum Schluß wurden jeweils nochmals die Normalbedingungen eingestellt. Nach jeder Bedingungsänderung wurde gewartet, bis die Ergebnisse konstant waren, und dann analytisch bestimmt:

1.) spezifisches Gewicht des Abstreifers
2.) A.P. des Abstreifers
3.) A.P. des Mittelöls >150° aus dem Abstreifer
4.) Phenolgehalt des Abstreifers
5.) N-Gehalt des Mittelöls > 150° aus dem Abstreifer
6.) Siedekurve des Abstreifers.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I, II und III zusammengestellt.

Auf den Tabellen befinden sich links vom Doppelstrich die Versuchsbedingungen, rechts die Ergebnisse.

B: Diskussion der Ergebnisse.

1.) Auf jeder der Tabellen I - III befindet sich am Anfang und Ende der Versuchsreihen der Versuch unter den Normalbedingungen:

Durchsatz	:	0,8 kg/l/h
Öl-Partialdruck	:	12,4 atm
Verweilzeit	:	75 sec.

Ein Versuch unter denselben Bedingungen findet sich auch noch jeweils etwa in der Mitte der Versuchsreihe. Eine Gegenüberstellung der Versuche unter Normalbedingungen (Tabelle IV) zeigt, daß dabei innerhalb einer Versuchsreihe die Ergebnisse meist sehr gut reproduzierbar waren. Die an sich auch nicht großen Unterschiede zwischen den Normalversuchen der einzelnen Versuchsreihen beruhen z.T. auf Apparatur-Konstanten (verschiedene Öfen mit z.B. etwas differierender Temperaturlage), z.T. auf geringen Unterschieden in den Einspritzprodukten.

2.) Innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe zeigt sich eine mehr oder weniger deutliche Abhängigkeit der Eigenschaften des Anfall-Produktes von den variierten Versuchsbedingungen. Sehr deutlich ist diese Abhängigkeit jeweils zu sehen beim spezifischen Gewicht des Anfalls und beim Anilinpunkt des B-Mittelöls, weniger deutlich beim Siedeverhalten und beim N-Gehalt des B-Mittelöls. Beim Phenolgehalt des B-Produktes konnte eine Abhängigkeit nicht festgestellt werden, da dieser bei allen untersuchten Produkten innerhalb der Fehlergrenze gleich Null war.

3.) Parallel mit steigendem spezifischen Gewicht des Anfalls geht fallender Anilinpunkt, steigender N-Gehalt des B-Mittelöls und steigendes Siedeende des Anfalls. Auch die % - 150 im Anfall nehmen mit steigendem spezifischen Gewicht etwas ab; da dabei aber die Phenolreduktion praktisch gleich bleibt, bedeutet dies, daß die Neubildung von bis 150°C siedenden Anteilen nicht allein auf Phenolreduktion, sondern (vermutlich allerdings nur zum geringen Teil) auch auf C-C-Spaltung beruht.

-6-

4.) Auf Kurvenblatt I ist für jede der drei Versuchsreihen die Abhängigkeit des Anilinpunktes des Anfalls von den Arbeitsbedingungen graphisch dargestellt.

Erhöht man den Durchsatz von 0,2 auf 2,0, so sinkt der Anilinpunkt des Anfalls um ca. 24 Punkte, gleichgültig, ob man dabei das Gas : Öl - Verhältnis und damit die Partialdruckverhältnisse (Versuchsreihe 1) oder die Gasmenge und damit die Verweilzeit (Versuchsreihe 2) konstant hält. Bei Versuchsreihe 1 wird dabei zwangsläufig die Verweilzeit um den Faktor 10 kleiner, bei Versuchsreihe 2 der Produktpartialdruck 10 mal so groß. Dies besagt, daß (im untersuchten Bereich) der Einfluß einer Öl-Partialdruckerhöhung auf das 10-fache etwa ebenso wirkt wie eine Verringerung der Verweilzeit auf 1/10, oder, daß eine Öl-Partialdruckerhöhung auf das 10-fache durch eine Verweilzeiterhöhung auf das 10-fache in ihrer Wirkung ausgeglichen werden könnte.

In der Versuchsreihe 3 wurde nun dieser Versuch, bei konstantem Durchsatz den Öl-Partialdruck und die Verweilzeit je um das 10-fache zu erhöhen, ausgeführt, und zeigte auch das erwartete Ergebnis. Läßt man den ersten Punkt mit Anilinpunkt 32 heraus, so bleibt für die übrigen Punkte noch eine Änderung der Bedingungen um Faktor 7 übrig. Der Anilinpunkt ändert sich aber dabei nur um 3°C, bleibt also innerhalb der Fehlergrenze (vgl. Tabelle IV) 1) konstant. Versuchsreihe 3 bestätigt also die aus den Versuchsreihen 1 und 2 gezogenen Folgerungen.

5.) Wie schon weiter oben ausgedrückt, ist es bei einer Versuchsreihe nicht möglich, nur eine Bedingung zu ändern, sondern zwangsläufig wird eine zweite Bedingung mit geändert. Die drei Versuchsreihen geben nun roh 3 Gleichungen mit den drei Unbekannten X = d A.P./d log Du, Y = d A.P./d log Öl-P.D. und Z = d A.P./d log V.Z.:

1) X - Z = - 24
2) X + Y = - 24
3) Y + Z = 0.

Da aus Gleichung 1) und 2) durch Subtraktion 2) - 1) hervorgeht. Y + Z = 0 gleich Gleichung 3, ist das Gleichungs-System nach X, Y und Z nicht aufzulösen und Gleichung 3 nur eine Bestätigung

-7-

von Gleichung 1 und 2. D.h., die Abhängigkeiten des Anilinpunktes von Durchsatz, Öl-Partialdruck und Verweilzeit können auf Grund des Zahlenmateriale nicht einzeln erfaßt werden.

6.) Zur Lösung dieser Frage müßten weitere Versuche durchgeführt werden, z.B. statische Versuche, bei denen der Durchsatz herausfällt und z.B. nur die Verweilzeit bezw. nur der Öl-Partialdruck variiert wird.

Das für die Praxis wichtige Ergebnis der Versuche ist:

a) Wird bei der Vorhydrierung mit Kontakt 7846 die Einspritzung (Durchsatz) konstant gehalten, so üben Schwankungen im Gasdurchsatz und damit in Partialdruck und Verweilzeit keinen nennenswerten Einfluß auf die Qualität des B-Produktes aus.

b) Hingegen ist die Qualität des B-Produktes durch Änderung des Durchsatzes ziemlich stark zu beeinflussen. Einer Senkung des Durchsatzes auf die Hälfte entspricht roh eine Steigerung des Anilinpunktes um 8°C, bezw. im Gebiet der Praxis (Du 0,5 bis 1,5) entspricht einer Durchsatzsenkung von 0,2 etwa eine A.P.-Steigerung um 2,5°C.

Parallel mit dieser A.P.-Funktion gehen Änderungen in der Siedekurve des Anfalls und dem N-Gehalt des B-Mittelöls, die sich im selben Sinn auf die Benzinierbarkeit der B-Produkte auswirken.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Trofimow
" Pirst.

gez. Günther

Anlage: 4 Tabellen,
2 Kurvenblätter.

Tabelle I, Versuchsreihe 1.

Kontakt 7846 - Blatt 3594 - Konst. Partialdruck - Veränderl.: 1.) Durchsatz 2.) Verweilzeit.

Öl-Du kg/l·h	Gas-Du cbm/l·k	Gas : Öl cbm/kg	V.Z. sec.	Part.-Druck atm	spez. Gew. Abstr. Ofen	spez. Gew. Abstr. Dr.Ft	A.P. °C	A.P. Mi °C	Phen. %	% N >150
0,8	2,4	3,0	75	12,4	840	844	41	44	0,02	0.8
0,2	0,6	3,0	300	12,4	826	828	51	54	<0,02	0.6
0,4	1,2	3,0	150	12,4	836	841	45	47	<0,02	0.8
0,6	1,8	3,0	100	12,4	836	841	44	46	0,02	0.9
0,8	2,4	3,0	75	12,4	840	843	41	44	0,02	0.5
1,0	3,0	3,0	60	12,4	848	852	36	37	0,02	0.9
1,2	3,6	3,0	50	12,4	856	857	32	35	0,02	0.7
1,6	4,8	3,0	37	12,4	858	860	31	31	0,02	0.8
2,0	6,0	3,0	30	12,4	864	865	27	28	0,02	1.8
0,8	2,4	3,0	75	12,4	842	845	41	45	0,02	0.7

Siede-Ende °C	% - 225	% - 150
307	57	15
297	62	17
302	59	16
304	57	14
309	59	16
308	54	15
312	54	14
314	54	13
320	52	13
308	58	16

Tabelle 11, Versuchsreihe 2.

Kontakt 7845 – Blatt 3920 – Konst. Verweilzeit – Veränderl.: 1.) Durchsatz 2.) Partialdruck.

Öl-Du	Gas-Du	Öl	V.Z.	Part.-Druck	spez. Gew. Abstr.		A.P.	E.P.	Phen.	% E >150	% ~ 150	% ~ 225	Siede-Ende
kg/l·h	cbm/l·h	cbm/kg	sec.	atm	Ofen	Dr.Pr.	°C	°C	%	0.0...			
0,8	2,4	3,0	75	12,4	848	850	37	37	0,02	—	17	55	310
0,2	2,4	12,0	77	3,2	836	840	48	47	0,02	06	17	62	298
0,4	2,4	6,0	77	6,3	840	838	46	47	0,02	08	15	59	275
0,6	2,4	4,0	76	9,4	844	842	42	44	0,02	08	18	59	302
0,8	2,4	3,0	75	12,4	846	845	40	41	0,02	10	18	67	304
1,0	2,4	2,4	74	15,3	850	850	38	38	0,02	(16)	17	54	305
1,2	2,4	2,0	73	18,1	856	854	34	34	0,02	10	34	59	311
1,6	2,4	1,5	71	23,6	868	860	29	29	0,02	12	34	50	304
2,0	2,4	1,2	69	28,8	862	860	26	25	0,02	16	34	57	304
0,8	2,4	3,0	75	12,4	850	844	40	40	0,02	03	13	54	305

Tabelle III, Versuchsreihe 3.

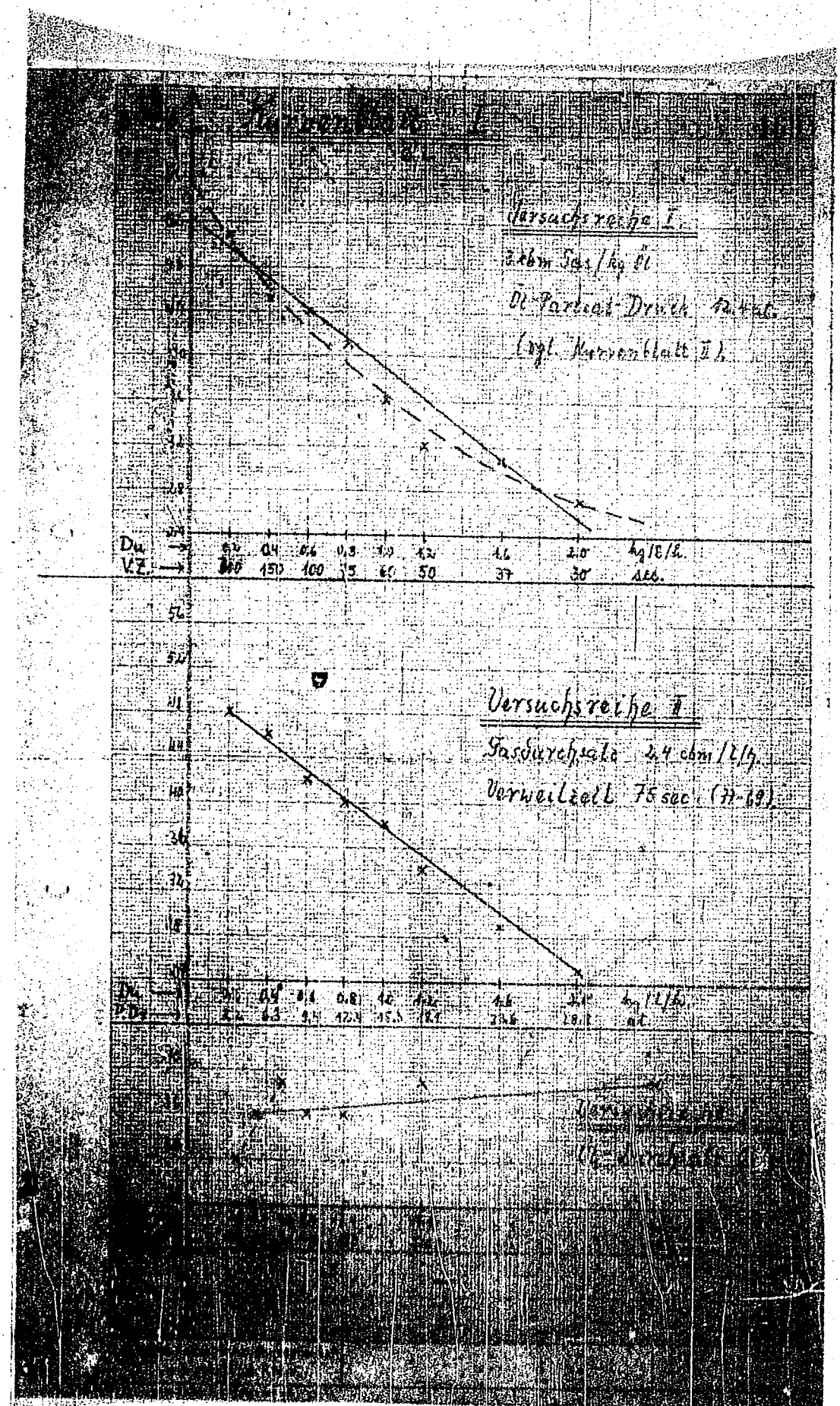
Kontakt 7846 - Blatt 4026 a - Konst. Durchsatz - Veränderl.: 1.) Partialdruck 2.) Verweilzeit.

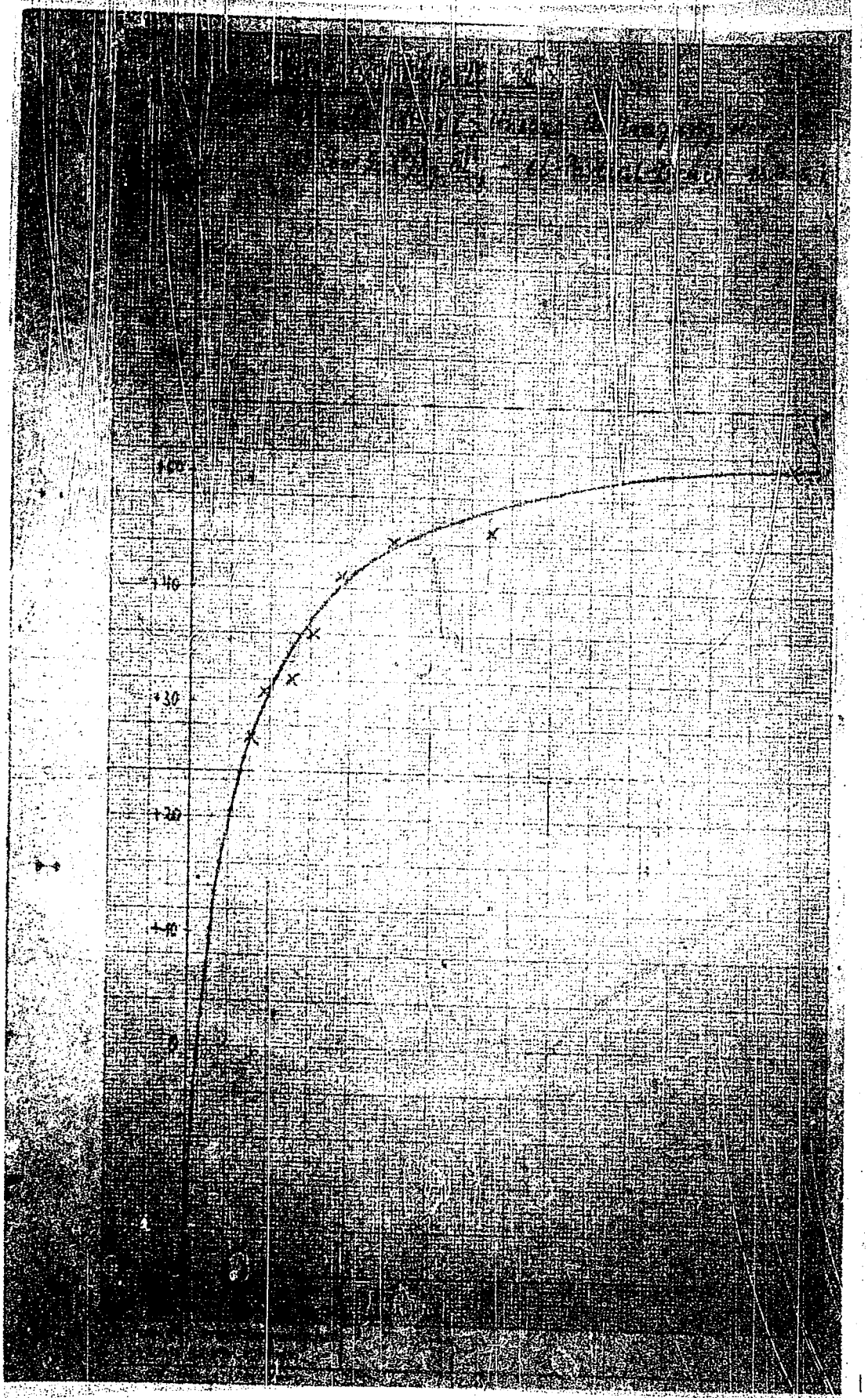
Öl-Du	Gas-Du	Gas : Öl	V.Z.	Part.-Druck	spez. Gew. Abstr.		A.P.	A.P. Mi	Phen.	% N 150	% 180	% 225	Siede-Ende
kg/l·h	cbm/l·h	cbm/kg	sec.	atm	Ofen	Dr.Fü	°C	°C	%	0.0...			
0,8	2,4	3	75	12,4	856	855	40	41	0,02	03	13	51	308
0,8	8,0	10	23	3,8	868	867	32	31	0,02	04	12	48	313
0,8	5,6	7	31	5,5	860	860	36	36	0,02	07	15	53	322
0,8	4,0	5	46	7,6	858	858	39	39	0,02	06	17	54	305
0,8	3,2	4	56	9,4	858	860	36	37	0,02	06	13	50	310
0,8	2,4	3	75	12,4	858	855	36	37	0,02	05	14	51	306
0,8	1,6	2	109	18,1	856	852	39	39	0,02	08	17	55	311
0,8	0,8	1	200	33,8	848	849	39	40	0,02	07	15	55	306
0,8	0,8	1	200	33,8	856	854	39	40	0,02	18	14	54	307
0,8	2,4		75	12,4	854	850	40	40	0,02	04	15	52	311

Tabelle IV.

Normal-Versuche der Versuchs-Reihen 1-3.

Versuchs-reihe		spez. Gew. Abstr. am Ofen	Dr. Fürst	Anilinpunkt	M'Öl	% Phen.	% N -150	% -150	% -225	Siede-ende
1	Beginn	840	844	41	44	0,02	0,008	15	57	307
	Mitte	840	843	41	44	0,02	0,005	19	59	309
	Ende	842	845	41	45	0,02	0,007	16	58	308
2	Beginn	848	850	37	37	0,02	—	17	55	310
	Mitte	846	846	40	41	0,02	0,010	18	67	304
	Ende	850	844	40	40	0,02	0,003	13	54	303
3	Beginn	856	855	40	41	0,02	0,003	13	51	308
	Mitte	858	855	36	39	0,02	0,005	14	51	306
	Ende	854	850	40	40	0,02	0,004	15	51	311
Mittel		848	848	40	41	0,02	0,006	16	56	307


Versuchsreihe I
2 cbm Sog / kg Öl
Öl-Partial-Druck 12 mG
(vgl. Kurvenblatt II).
Du →
V.Z. →
kg/cm²
sec.
Versuchsreihe II
Gasdurchsatz 2,4 cbm/L/h.
Verweilzeit 75 sec. (11-69).
Du →
P.Du →
kg/cm²
at.


+100
+60
+30
+20
+10
0

TITLE PAGE

13. Kontakt 7846 für Vorhydrierung von Scholvener Mittelöl.
Catalyst 7846 for pre-hydrogenation with middle oil Scholven.

Frame Nos. 171 - 190

Hochdruckversuche
Lu 6/58

8. April 1941 Gn/B

Kontakt 7846 für Vorhydrierung von Scholvener Mittelöl.

(16)

Zusammenfassung.

1. In einem Versuch von 135 Tagen Dauer wurde Scholvener Verflüssigungsmittelöl über Kontakt 7846 vorhydriert. Bei 250 at, Durchsatz 0,8, 3,0 cbm Gas/kg Öl, 1% CS_2 im Öl und 434°C wurde sehr gut raffiniertes Mittelöl mit AP+ 40°C erhalten, das sich mit praktisch derselben Leistung über 7434 verarbeiten liess wie 5058-3-Mittelöl.

2. Auch aus dem teermittelölhaltigen Scholvener Ausgangsprodukt liess sich unter diesen Verhältnissen ein gut benzinierbares Mittelöl erhalten.

3. Der 7846 hat, wie schon in früheren Berichten mehrfach betont wurde, eine „Anlauf-Periode" von 2-3 Tagen unter den obigen Bedingungen. Ist der Kontakt so eingefahren, so kann der CS_2-Gehalt im Öl auf 0,4 % gesenkt werden, ohne dass sich in den nächsten 8 Tagen ein Absinken des AP zeigt.

4. Wird der Kontakt mit nur 0,4 % CS_2 im Öl eingefahren, so ist er viel weniger aktiv (AP des 3-Mittelöls unter +25°C). Auch spätere Erhöhung des CS_2 im Öl auf 1,% bringt den Kontakt nicht mehr zur vollen Aktivität. Der Kontakt ist geschädigt.

5. Da der Kontakt in der Werken nicht mit der erforderlich hohen Schwefelung eingefahren werden kann, ist zu erwägen, den 7846 geschwefelt zu liefern. Der geschwefelte Kontakt hat im Gegensatz zum Ungeschwefelten eine Hydrierspitze und stellt sich später auf dieselbe Aktivität ein wie ungeschwefelter nach Anfahren mit 1 % CS_2.

6. Der Kontakt 7846 gibt ausserordentlich konstante Ergebnisse und kann ohne Abklingen, (also auch ohne Regeneration) wie andere Versuche gezeigt haben, weit über ein halbes Jahr gefahren werden. Sollte aber dennoch aus irgendeinem Grunde die Aktivität gelitten haben, so kann der Kontakt durch Abbrennen mit Luft wiederbelebt werden. Der regenerierte Kontakt verhält sich genau wie Frisch-Kontakt.

7. Die Einflüsse von Durchsatz, Fördergeschwindigkeit und Verweilzeit auf die Hydrierwärme und Aktivität des [illegible] wurden teilweise untersucht. Die Arbeiten konnten im Rahmen dieses Versuches noch nicht abgeschlossen werden; vollständige Ergebnisse werden später mitgeteilt.

8. Die Vergasung betrug im Mittel 1,5 % auf eingesetztes Mittelöl (wie bei 5058).

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Grassel
" v.Füner
Trofimow
Dr. Deha
" Fürst
" Meier

gez. Günther

In einem Versuch von 135 Tagen Dauer wurden verschiedene Scholvener Mittelöle über den Kontakt 7846 verarbeitet. Als Ausgangsprodukte dienten:

1.) S-Phase-Mittelöl aus Steinkohle (P 1271) mit AP -12
2.) S-Phase-Mittelöl aus Steinkohle + Steinkohle-Teer a Mittelöl 70:30 (P 1468) mit Ap -22 °.

Im Verlauf des Versuches wurden variiert:

A: Der Durchsatz zwischen 0,2 und 2,0
B: Der Druck (250 bzw. 210 atü).
C: Die Temperatur (im allgemeinen 434°C, kurzfristig 460°C).
D: Der Schwefelzusatz zum Öl (1,0 bzw. 0,4 % CS_2).

Von den Anfallprodukten wurden bestimmt:
Siedeverhalten, Anilinpunkt, Phenolgehalt,
Stickstoffgehalt im Mittelöl und Benzinbeständigkeit des Mittelöls über 6434.

Der jeweils noch 100%ig aktive Kontakt wurde im Verlaufe des Versuches mehrere Male den Bedingungen einer Regeneration ausgesetzt, um den Einfluss mehrmaliger Regeneration auf die Kontakt-Aktivität zu prüfen.

Versuchs-Verlauf der Kondrierung (Vgl.Kurvenblatt I)

Datum	Betr.Tag	
7.10.40.	1	Der Ofen 327,(Blatt 3584) mit 500 ccm 7846 wird nach Reduktion unter folgenden Bedingungen angefahren: Druck 200 atü Temperatur 434°C Produkt: P 1871 (AF -18°C) + 1,0 % CS_2 Durchsatz: 0,3 bis 0,5 ccm Gas/kg Öl. Im spez. Gew. des Anfallproduktes zeigt sich die übliche „Anlauf-Periode".
9.10.	3	Das Anfall-Produkt hat AF + 39° Kontaktaktivität ist nunmehr praktisch konstant.
15.10.	9	Der Druck wird auf 210 atü erniedrigt. Der Ap sinkt um nur 4°C und bleibt dann konstant bis zum 23.10.
23.10.	17	Der CS_2-Zusatz zum Öl wird von 1,0 auf 0,4 erniedrigt. Praktisch kein Einfluss während der nächsten 8 Tage.
31.10. 1.11.	25 26	Der Kontakt wird durch Abbrennen im Ofen wieder oxydiert (schwefelfrei gemacht) und anschliessend wie üblich reduziert.
1.11.	26	Beim Anfahren unter denselben Bedingungen wie am 1. Tag zeigt sich im spez.Gew. des Anfalls wieder die „Anlauf-Periode".
4.11.	29	Der Anfall hat wieder AF+39°C. Die Kontakt-Aktivität ist konstant und ebenso hoch wie beim frischen Kontakt nach der „Anlauf-Periode".
19.11.	44	Der Ap des Anfalls ist auch auf +41°C gestiegen.
20.11.	45	Der Durchsatz wird auf 1,0 erhöht. Der AP sinkt um 3 bis 4°C auf 37 bis 38°C und bleibt dort konstant.
29.11.	54	Der Durchsatz wird auf 0,8 erniedrigt und dann im
bis 6. 12.	bis 61	Verlaufe von 7 Tagen allmählich auf 2,0 erhöht. Durch Beibehaltung des Gas:Öl-Verhältnisses (3,0Kg/ccm) wird dabei der Partialdruck konstant auf 10 at gehalten. Die Verweilzeit ändert sich dabei zwangsläufig von 640 sec. auf 64 sec. Unter die-

Datum	Betr.Tag	
		sen Verhältnissen wird die Abhängigkeit des A: spez.Gew. des Anfalls B: AP des Anfalls C: Benzinanfalls (bis 150°C) D: N-Gehalts des Mittelöls festgestellt. Vergl. hierzu Kurvenblatt II.
7.12.	62	Nach dieser Durchsatzprüfung wird mit Durchsatz 0,8 wieder AP+41°C erhalten (wie am 19.11.) Der Kontakt ist also durch das kurzfristige Belasten mit Durchsätzen bis zu 2,0 nicht geschädigt.
8.12.	63	Es wird auf das teermittelölhaltige Einsprits-Produkt der Vorhydrierung Scholven (P 1468 mit AP -22) umgestellt. Der AP des Anfalls geht um 5 Punkte auf +35°C zurück und bleibt dort konstant.
17.12.	72	Zweite Regeneration durch Abbrennen wie am 1.11.
18.12.	73	Nach der Regeneration wird mit P 1468 (V.P.Scholven, AP -22°C) bei 210 at H_2 und 1 % CO_2 im Öl angefahren. Nach der Anfauf-Periode wird nur AP +23°C erreicht.
27.12.	82	Der Durchsatz wird auf 0,6 zurückgenommen, die Temperatur auf 451°C gesteigert (wie z.Zt. in Scholven, nur mit mehr Schwefel). Der AP steigt nur auf +27°C, bleibt also ungenügend.
1.1.41	87	Nach Umstellung auf 250 at, 434°C und versehentlich nur 0,32 (anstatt 0,8 wie vorgesehen) wird mit dem Scholvener teerhaltigen Mittelöl (P 1468 mit AP -22) AP +40° erreicht. Unter denselben Bedingungen, nur mit P 1271 (AP -12), war am 29.11. AP 45 erreicht worden. Man kann danach annehmen, dass der Kontakt frischem Kontakt noch gleichwertig ist.
2. 1.	88	Durch Betriebsunfall fällt der Ofen aus und muss abgekühlt werden.
5. 1.	89	200 ccm des ausgebauten Kontaktes werden in Ofen 15 (Blei t 3594 g) eingebaut und unter den in Ludwigshafen üblichen Bedingungen (250 at, 434°C, Du 0,8, 3 cbm Gas/kg Öl, neues P 1271 mit AP -12) angefahren. Nach der Anfauf-Periode wird AP+36°C erhalten, also etwa dasselbe wie mit frischem Kontakt. Nach Umstellung auf 210 at sinkt der AP auf 29°C.
15.1.	99	

- 3 -

Datum	Betr. Tag	
17.1.	101	Nach der Umstellung auf das Kompressor Doerrel-Öl (P 1448) mit AP -22 steigt der AP des Anfalls weiter auf 21°C (Dieselbe Bedingungen ergaben am 15.12. AP +23°C).
19.1.	103	Nach Umstellung wieder auf 250 at wird mit P 1448 AP +32°C erhalten gegenüber + 34 mit 1 % CS_2 unter sonst gleichen Bedingungen. (5.1.).
26.1.	109	Der Kontakt wird zum dritten Mal durch Abrechen regeneriert.
28.1.	110	Mit 250 at, 435°C, P 1271, Zu 0,8 und 0,4 % CS_2 im Öl wird wieder angefahren.
2. 2.	115	Die Anlauf-Periode ist viel länger als mit 1% CS_2 im Öl. Am 6. Tag nach der Regeneration ist erst AP +15°C erreicht. Der AP steigt noch schwach an.
3. 2.	117	Erhöhung des CS_2 im Öl auf 1 % wirkt jetzt nur einen kleinen Effekt. Der AP steigt auf + 18°C.
5. 2.	119	Der AP ist in weiteren 3 Tagen nur auf + 22°C gestiegen. Der Kontakt hat diesesmal 11 Tage nach dem Anfahren (davon 8 Tage mit 1 % CS_2) bei weitem nicht die Aktivität, die er sonst (nach Anfahren mit 1% CS_2) am dritten Tage hat. Dabei sind diesesmal über den Kontakt durch 0,22 kg CS_2 gegangen gegenüber 0,12 CS_2 beim Anfahren mit 1 % CS_2 nach dem 3. Tage.
6. 2.	120	Der Kontakt wird zum 4. Male regeneriert.
7.2.	121	Der Kontakt wird nun gleich mit 1 % CS_2 im Öl bei sonst gleichen Bedingungen wie am 26.1. angefahren. Nach 2-tägiger Anlaufperiode wird am 11.2. AP 34°C erhalten. Der Kontakt hat also fast dieselbe Aktivität wie Frischkontakt.
12.2.	126	Bei sonst gleichen Verhältnissen wurde durch höhere Gasmenge pro kg Öl der Ölpartialdruck von 1° auf 6 at gesenkt und damit die Verweilzeit von 150 auf 100 sec. Der AP fällt auf + 26°C (bei gleichem Durchsatz !!!).
14.2.	130	In der umgekehrten Prüfung (Öl-Partialdruck + 34 at; Verweilzeit = 500 sec) wird AP +38° erhalten.

Datum	Betr.Tag	
18.2.	132	Nach Umstellung wieder auf die normalen Verhältnisse (10 at Prod.Part.Druck, Verweilzeit 100,sec.) wird nur mehr AP +24 erhalten. Der Kontakt scheint also durch den hohen Produktpartialdruck von 34 at geschädigt zu sein.
19.2.	133	Damit wurde der Versuch abgebrochen.

Diskussion der Ergebnisse der Vorversuche.

1.) Hydrierverhalten.

Der Kontakt 7846 (akt. Tonerde mit 10 % MoO_3 und 3 % Ni_2O_3) ist für die bei uns üblichen Raffinationsbedingungen für Vorhydrierungskontakte (Stabilisierung Mittelöl, 250 at, 1 % CS_2 im Öl, Durchsatz 0,8-1,0, 3 cbm Gas/kg Öl) eine sehr gute Vorhydrierkontakt. Er gibt sehr gut raffiniertes, ausgezeichnet destillierbares Mittelöl von AP 440°C. Aus dem teerölhaltigen Schwelwasser-Mittelöl wird gut destillierbares Mittelöl mit AP 438°C erhalten.

2.) Anlaufperiode.

Der Kontakt hat eine gewisse „Anlauf-Periode". Im Beginn hydriert der reduzierte Kontakt schlecht. Bei Zusatz von 1 % CS_2 zum Öl wird nach 2-3 Tagen volle Aktivität erreicht. Es kann angenommen werden, dass das „Anlaufen" auf allmählicher Schwefelung des Kontaktes beruht.

3.) Druck- und Schwefel-Einfluss.

Ist der Kontakt bei 250 at und 1,0 % CS_2 im Öl eingefahren, so können, ohne dass der AP stark (auf unter 35°C) absinkt, der Druck auf 210 ata und, die CS_2-Menge im Öl auf 0,4 % eingestellt werden. Bei solchen Bedingungen liegen allerdings nur Perioden bis zu 14 Tagen Dauer vor. Vielleicht lässt der Kontakt dann aber später doch noch nach.

4.) Schwefel beim Fahren.

Wird hingegen der oxydische Kontakt nur mit 0,4 % CS_2 im Öl eingefahren, so werden nur Anilinpunkte unter 25°C erreicht. Auch spätere Erhöhung der CS_2-Menge im Öl auf 1% bringt dann den Kontakt nicht auf die Hydroaktivität, die er nach Einfahren mit 1 % CS_2 im Öl hat. D.h., dass der Kontakt, wohl durch Schwefelmangel beim Anfahren irreversibel geschädigt wird. Das Wort „irreversibel" ist hier so zu verstehen, dass der Kontakt durch Abstellen des Schwefelmangels nicht wieder zugelassen ist, wohl aber durch Überfahren (Regeneration) und Einfahren mit erhöhter Schwefelmenge (1 % CS_2 im Öl). Da in den Werken Einrichtungen zu derartig sicherer Schwefelung nicht nur

Verfügung stehen, wäre es zu erwägen, den Kontakt 7846 geschwefelt zu liefern. Mit geschwefeltem 7846 wurde doch bereits ein Versuch mit Scholvener Öl durchgeführt. (Grenblatt 3604). Der Kontakt zeigte dabei eine deutliche, wenn auch nur geringe Hydrierspitze. Der geschwefelte Kontakt gibt zu Beginn AP 45, während der normale 7845 nach der Einfahrperiode nur AP 41 gibt. Nach ca einer Woche gibt auch der geschwefelte Kontakt nur mehr AP 41°C. Auf Kurvenblatt III, sind die Anfahrperioden der Kontakte 7846 und 7846 geschwefelt graphisch aufgetragen. Auch sonst liegen mit dem geschwefelten 7846 schon günstige Erfahrungen vor (Sommer-Stapeltung).

A)5.) Durchsatz, Verweilzeit und Ölpartialdruck:

Bei steigendem Durchsatz (bis 2,0), konstantem Öl-Partialdruck (10 ata) und (damit zwangsläufig) sinkender Verweilzeit gibt der Kontakt hochsiedende hydrierte Anteilprodukte ohne Schädigung seiner Aktivität. (Reproduzierbarkeit der Werte ohne Kontaktregeneration).

B) Bei konstantem Durchsatz (0,8), steigendem Öl-Partialdruck (bis 34 atü) und (damit zwangsläufig) steigender Verweilzeit gibt der Kontakt höher aufhydrierte Öle, bei hohen Öl-Partialdrucken tritt aber Schädigung der Kontaktaktivität ein (keine Reproduzierbarkeit der vorher erhaltenen Werte nach Fahren mit hohem Öl-Partialdruck.) Die Schädigung dürfte vermutlich durch Regeneration zu beheben sein.

C) Bei steigendem Durchsatz, konstanter Verweilzeit und (damit zwangsläufig) steigendem Öl-Partialdruck liegen hierzu Ergebnisse noch nicht vor. Versuche sind in Arbeit.

6.) Betriebsdauer mit und ohne Regeneration:

Der Kontakt kann, wie bei anderen Versuchen gezeigt wurde, mindestens 1/2 Jahr, vermutlich sogar noch viel länger, ohne Aktivitäts-Verminderung normal betrieben werden, sofern er nicht in Durchsatz oder Öl-Partialdruck extremsten Bedingungen ausgesetzt wird. Sollte der Kontakt jedoch irgendwie an Aktivität eingebüßt haben, so lässt sich (in allen bisher untersuchten Fällen) die ursprüngliche Aktivität durch Regeneration mit Luft wieder herstellen. Der Kontakt kann ohne Aktivitätsverlust mehrere Male regeneriert werden, so dass mit Sicherheit Betriebsdauern von weit über einem Jahr zu erreichen sind.

- 7 -

7.) Folgerungen speziell für Scholven:

Unter den in Scholven bestehenden Betriebsbedingungen (H_2-Partialdruck des Kreislaufgases vor dem Ofeneintritt 210 atü, Schwefelung einschließlich Kreislaufgas H_2S auch beim Anfahren nur bis zu entsprechend 0,4% CS_2 im Öl möglich, Siedeende des Ausgangsproduktes 340°C) hat der 7846 nicht genügend Hydrieraktivität. 7846 mit 20 % vorgelegtem 6058 hingegen reicht, wie andere Versuche gezeigt haben, aus.

- 8 -

III.: Benzinierung der Anfallmittelöle des vorstehend beschriebenen Vorhydrierungs-Versuches.

Sämtliche Benzinierungen wurden im 50 ccm-Ofen über 6434 T-Pillen durchgeführt. Der Druckbetrag 250 at, der Durchsatz 1,5 bei 2,7 cbm Gas/kg Öl. Dem Öl wurden 0,75 % CS_2 zugesetzt. Die Temperatur wurde so eingestellt, dass 60-65 % Benzin -150°C im Abstreifer erhalten wurde.

A: Mittelöl vom 9.-14.10.40(3.-8.Betriebstag), aus P 1271 bei 250 at und 1% CS_2 im Öl erhalten.

Das Mittelöl hatte AP 39, Siedegrenzen 147-298°C, enthielt 0,005 % N und weniger als 0,02 % Phenole. Bei 19 MV wurden im butanfreien Abstreifer 64 % Benzin -150° entsprechend Leistung 0,86 erhalten. Das Benzin war ein typgerechter 87er-Kraftstoff. Die Vergasung war mit 21,2 % auf butanfreies Benzin, normal. Die Mischung mit dem entsprechenden Vorhydrierungsbenzin enthielt bei Dampfdruck 0,44 nur 46% bis 100°C. Sie hatte die O.Z. Mot. 75, mit 0,09% Blei 85,5 und mit 0,12% Blei 90,5. In 26 Tagen wurde keine Aktivitäts-Verminderung als 6434 festgestellt, trotz zeitweiligen Fahrens bei 250 atm. Praktisch dieselben Zahlen wurden mit 5058-vorhydriertem Produkt erhalten. Nach 26 Tagen wurde auf B-Mittelöl vom 22-27.11.40 umgestellt (siehe Abschnitt D).

Vergl. Temp?

B: Mittelöl vom 15.-20.10.40(9.-14.Betriebstag) erhalten aus P 1271 bei 210 at und 1% CS_2 im Öl.

Das Mittelöl hatte AP 37,5, Siedegrenzen 149-301°C, enthielt 0,005 % N und weniger als 0,02% Phenole. Bei 19,5 MV wurden dieselben Ergebnisse erhalten, wie beim Versuch A bei 19 MV.

C: Mittelöl vom 23.-30.10.40(17.-24.Betriebstag), erhalten aus P 1271 bei 210 at mit 0,4% CS_2 im Öl.

Das Mittelöl hatte AP 37, Siedegrenzen 138-298°C, enthielt 0,005 % N und weniger als 0,02 % Phenole. Bei 19,2 MV wurden sogar etwas bessere Ergebnisse erhalten wie beim Versuch A bei 19 MV.

D: Mittelöl von 22.-37.11.40(47.-62.Betriebstag) erhalten aus F 1372 bei 250 at, 1 % CO_2 im Öl und Durchsatz 1,0.

Das Mittelöl hatte AP 39,5, Siedegrenzen 155-310°C, enthielt 0,006 % N und weniger als 0,02 % Phenole. Der 6434 war zuvor 26 Tage mit anderem Mittelöl (Versuch A) ohne Abklingen bei 19 MV gelaufen. Mit obigem Mittelöl musste die Temperatur innerhalb von 6 Tagen um 0,8 MV auf 19,6 MV gesteigert werden, um Benzinkonzentrationen über 50 % zu halten. Bei 19,8 MV wurde dann mit normaler Vergasung (21,8 %) 55 % stabilisierter 87er-Kraftstoff im Abstreifer entsprechend Leistung 0,76 erhalten. In weiteren 12 Tagen Betriebsdauer (bis zum 46.Betriebstag des 6434) trat ebenfalls keine Verminderung der Kontaktaktivität ein. Am 46. Tage traten einige Störungen ein (danger Fliegeralarm, CO im Frischgas), die anscheinend eine Schädigung der Aktivität des 6434 verursachten. In den darauffolgenden Tagen musste die Temperatur um ein ganzes MV (auf 20,8 MV) gesteigert werden, um dieselben Zahlen wie vor Eintritt der Störung zu erhalten. Bis zum 56. Betriebstag wurde dann keine weitere Aktivitätsverminderung beobachtet. Am 57. Betriebstag wurde auf anderes Öl umgestellt (vgl. Abschnitt E).

E: Mittelöl vom 8.-16.12.40(63.-70.betr.Tag), erhalten aus F 1438 bei 250 at, 1% CO_2 im Öl und Durchsatz 0,8.

Das Mittelöl hatte AP 36, Siedegrenzen 150-300°C enthielt 0,004 % N und weniger als 0,05 % Phenole. Es wurde bei 20,8 MV über den schon 57 Tage alten 6434 (vergl. Abschnitt D) verarbeitet. Der Abstreifer enthielt 50 % Benzin -150 entspr. Leistung 0,70 bei 22,5% Vergasung, Die Mischung mit dem Vorhydrierungsbenzin war ein typgerechter 87er-Kraftstoff. Der 6434 hat in der Laufperiode mit diesem Öl (57.-70.Betriebstag) etwas an Aktivität eingebüsst; dies ist aber vielleicht noch als Nachwirkung der in Abschnitt D beschriebenen Störungen aufzufassen.

F: Bei der Aktivitätsprüfung des 70 Tage alten 6434 mit Elwerather Gasöl zeigte sich, dass der Kontakt beträchtlich weniger als frischer 6434 war. Er gab bei 21,5 MV etwa dieselben Ergebnisse wie frischer 6434 bei 19,5 MV.