einem 400-Stunden-Versuch bei 26,5 mV eine Dauerleistung von 0,35 - 0,40 bei guter Raffination. Im Verlauf des Versuches stieg der Aromatengehalt des Benzins allmählich von 38 auf 43,5 Gew.-% bei gleichzeitigem Absinken des Anilinpunktes II des Benzins (von + 47 auf + 44) und des B-Mittelölanilinpunktes (von + 5 auf - 12,5). Die Benzinleistung ging dabei um ein geringes zurück, während die Vergasung anstieg. Nach den Erfahrungen bei 250 atm sind alle diese Änderungen mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß das Fluor aus dem Kontakt wieder allmählich herausgeht, sodaß damit zu rechnen ist, daß bei geringer Zugabe organischer Fluoride die Anfangszahlen, die der Kontakt liefert, über lange Laufzeiten konstant gehalten werden könnten. Mit einigen der nachfolgend beschriebenen Bleicherdekontakte wäre der Kontakt aber auch dann nicht konkurrenzfähig, da er bei höherer Temperatur mit höherer Vergasung und geringeren Butangehalt der Vergasung arbeitet und ein Benzin mit weniger Aromaten, weniger % bis 100° und einer auf gleiche Siedekurve bezogen um etwa 1 Punkt schlechteren Restbenzinoktanzahl liefert.

Ein Versuch, bei Kontakten auf aktiver Tonerde durch Aufbringen von Koks auf den Kontakt ein aromatenreicheres Benzin zu erhalten, schlug fehl. Die Hauptwirkung des Kokses bestand in einer starken Erhöhung der Vergasung (vgl. auch die entsprechenden Versuche bei 250 atm).

b) <u>auf Bleicherdebasis.</u>

Mit aufgeführt in den Tabellen sind hier die Versuche mit einem Welheim-Kontakt (Kont. 7978), über den schon verschiedentlich berichtet wurde und der, von schlechter Raffination abgesehen, in jeder Beziehung günstige Ergebnisse zeigte.

Die übrigen Kontakte zerfallen scharf in 2 Gruppen. Die eine Gruppe besteht aus Kontakten, die anfangs zwar eine mittlere bis gute Benzinleistung ergeben, dann aber mehr oder weniger schnell abklingen (Kont. 7977; 7984, der mit ähnlichem Ergebnis auch im 40-Ltr.-Ofen geprüft wurde; 8104). Die zweite Gruppe (Kont. 8255 und der gleiche Kontakt mit verschiedenen

hohen Molybdänzusätzen) zeigt keine Spur vom Abklingen und gibt zum Teil schon bei außerordentlich niedriger Temperatur eine sehr hohe Benzinleistung, die bei gleichem Aromatengehalt noch höher ist als bei dem Gelheimkontakt. Durch Variation des Molybdängehaltes hat man es dabei in der Hand, Benzine mit 37 bis 57% Aromaten zu erzeugen. Da sich diese beiden Kontaktgruppen weniger in der Zusammensetzung der aktiven Komponenten als in ihrer Herstellung unterscheiden, ist anzunehmen, daß die erwähnten großen Unterschiede auf der Herstellungsweise beruhen. Bei der Herstellung sind folgende Unterschiede festzustellen:

1) Bei den guten Kontakten wurde ZnO und Mg CO_3 zur Bleicherde zugemischt (im andern Falle Zn und Mg als Nitrate aufgetränkt).

2) Die Kontakte waren aus einer Paste mit der Strangpresse geformt (sonst gepillt).

3) Die Kontakte wurden im H_2S-Strom geschwefelt. Weitere Unterschiede bestehen in der Reihenfolge des Aufbringens der aktiven Komponenten (Mo zum Schluß), in der Fluorzugabe und in den Zwischenerhitzungstemperaturen. Es läßt sich zunächst nicht entscheiden, ob ein einzelner dieser Unterschiede allein für die außerordentliche Kontaktverbesserung verantwortlich zu machen ist (hierfür wäre eine größere Zahl von Versuchen erforderlich, die zur Zeit noch ausgeführt werden können). Jedenfalls scheint es aber richtig, die obigen Gesichtspunkte nicht nur bei der Aromatisierung, sondern bei der Kontaktherstellung in breiterem Rahmen zu berücksichtigen und zu prüfen. Die 3 Kontakte 8255, 8213 (0,5% Mo) und 8239 (5% Mo) sind als die besten zu bezeichnen, die bisher für die Aromatisierung bei 600 atm von uns in 1 Ltr.-Öfen geprüft wurden. Sie gestatten ein reversibles Vor- und Zurückfahren der Temperatur. Aromatenbildung, Leistung usw. sind bei ihnen, da sie kein Abklingen zeigen, eindeutige Funktionen der Fahrbedingungen bzw. des Molybdängehaltes (s. Kurvenblatt 2). Der Molybdän-freie Kontakt wurde nur kurz geprüft, da der Ofen infolge unvorsichtiger Bedienung bis auf 50 mV durchging und der Kontakt hierbei geschädigt wurde. Die

Änderungen, die bei diesem Kontakt bei Zugabe von 0,5% Mo hervorgerufen werden, sind etwa ebensogroß wie die bei Zugabe von weiteren 4,5% Mo. Mit dem Molybdängehalt steigt die Benzinleistung außerordentlich stark an, der Aromatengehalt und damit parallel die Vergasung gehen zurück, die Raffinationswirkung, die bei dem Molybdän-freien Kontakt noch ungenügend ist, wird gut (Jodzahl und Bombentest des Benzins, Phenol- und Stickstoffgehalt des B-Mittelöls). Mit den Molybdän-reichsten Kontakten kann z.Bsp. mit Leistung 0,45 bei 24 mV ein testgerechtes Benzin erhalten, daß zum Stellen auf C_3-Qualität die Zugabe von 10-15% BT 110 erfordern würde, wobei die Vergasung nur 13% (auf Bi + Vergas.) beträgt und etwa zur Hälfte aus Butan mit 40% iso-Gehalt besteht.

c) auf synthetischen Silikaten.

Mit synthetischen Silikaten als Träger, insbesondere mit Al-Silikat, lassen sich höhere Aromatengehalte erreichen als mit Tonerdekontakten sowie mit den meisten Bleicherdekontakten. Ein geringer Molybdängehalt der Kontakte scheint zur Erzielung einer brauchbaren Benzinleistung erforderlich. Kontakt 8025 mit Zn, Cr und Mo ergab 55 Gew.% Aromaten bei einer Leistung von 0,35. Der Kontakt scheint nicht abzuklingen. Die Vergasung, für welche schwankende Werte erhalten wurden, scheint in der Gegend von 23% zu liegen bei nur 23% Butan in der Vergasung. Hiernach und nach den $\frac{1}{2}$ bis 100° im Benzin ist der Kontakt nicht ganz so gut wie der oben erwähnte Bleicherdekontakt 8255. Die Jodzahlen waren bei dem Silikatkontakt niedriger.

ges. Reitz

gemeinsam mit

Dr. Donath
Dr. Honnenmacher
Dr. Fürst
Dr. Meier
Lajus
Dr. Dehn.

Tabelle

250 Atm-Aromatisierung von C

Nr.	Kontakt Nr.	Kontaktzusammensetzung	Schütt Gewicht	Druck Atm	T °C
		Träger: Aktiv. Tonerde			
1	7601 Ch 2	2 MoO_3	0,72	250	26,5 27
2a	7360	6 MoO_3	0,69	250	26,5 26,5
2b	7360	6 MoO_3 Ch 8	0,84	250	25,5
3	7876	10 ZnO 4 MoO_3	0,85	250	26,5 27
4	8241	10 ZnO 5 HF 3 MoO_3	0,85	250	26 26
5	8317	10 CaO 5 HF 3 MoO_3	0,66	250	26,5
6	8148	5 ZnO 5 MgO 5 HF 3 MoO_3	0,80	250	26,5
7	8145	10 HF 8 MoO_3	0,85	250	26 26,5
8	6915	10 Cr_2O_3	0,75	230	26,5
9	8321	20 CuO 1 Cr_2O_3 0,2 NiO	0,77	250	26,5
		Träger: 92 Akt.Tonerde + 8 SiO_2			
10	8021 Ch2	2 ZnO 10 Cr_2O_3 0,5 MoO_3	0,76	230	26,5 27,0
		Träger: 80 A.Tonerde + 20 Terrana			
11	8269	10 ZnO 3 MoO_3	0,52	250	26,5
		Träger: 80 A.Tonerde+20 SiO_2			
12	8288	10 ZnO 3 MoO_3	0,35	250	26,5
		Träger: Bleicherde			
13	8106	5ZnO 5 CrF_3 5AlF_3 1 $MgWO_4$ 2,5MoO_3	0,79	230	26
14	8206	5,6 ZnO 2,2 Cr_2O_3 5 HF 4,5 MoO_3	0,56	250	26,5
15	8239	5 ZnO 2 Cr_2O_3 5 HF 5 MoO_3	0,71	250	26
		Träger: Bleicherde HF-behandelt			
16	8127	10 ZnO 15 Cr_2O_3 5 MoO_3	0,86	230	26,5
17	8044	10 CrF_3 5 Al F_3	0,74	230	26,5
		Träger: Synth. Al-Silikat			
18	8077	5 ZnO 5 Cr_2O_3 5 MoO_3	0,72	230	26 26,5
		Träger: Aktivkohle			
19	8128	5 ZnO 5 MgO 5 HF 1,5 MoO_3	0,56	230	26,5

Tabelle 1

Aromatisierung von Steinkohleverflüssigung.

Mittl. Gewicht	Druck Atm	Temp. °C	Durchsatz	Bi -165 Leistung	Gew.% Arom.	A.P. B.M'öl	Vergas. V/Bi+V	Bemerkungen
0,72	250	26,5	1,0	0,20	40	- 16	26	640 Std. Durch Fahren unter Dehydrierbedingungen Koks auf den Kontakt aufgebracht.
		27	1,0	0,30	57	- 35	32,5	
[redacted]		26,5	1,0	0,30	34	+ 18	25,0	210 Std.
		26,5	1,0	0,50	34	+ 18	-	210 Std. nach Zugabe von P 1481
		25,5	1,0	0,37	30	+ 20	16	770 Std. nach Zugabe von P 1481
0,85	250	26,5	1,0	0,27	40	+ 1	22	190 Std.
0,85	250	27	1,0	0,30	41	+ 1	22,5	
		26	1,0	0,30	46	- 16	23	900 Std.
		26	1,0	0,36	48	- 20	25,5	900 Std. nach Zugabe von 1481
0,66	250	26,5	1,0	0,16	55	- 27	-	115 Std.
0,80	250	26,5	1,0	0,30	38	- 2	28 bei Bu 0,7	160 Std.
0,85	250	26	1,0	0,28	29	+ 23	14	600 Std. Kontakt klingt langsam ab
		26,5	1,0	0,45-0,25	31	+ 20	16,5	
0,75	230	26,5	1,0	0,20	48	- 20	20	530 Std.
0,77	250	26,5	0,75	0,15	56	- 28	42	85 Std. P 1481-Zusatz ohne Erfolg
0,76	230	26,5	1,0	0,27	48	- 20	22,5	
		27,0	1,0	0,30	51	- 24	31	340 Std.
0,52	250	26,5	1,0	0,30	44	- 5	23	640 Std.
0,35	250	26,5	1,0	0,27	55	- 30	über 30	410 Std. klingt ab, auch mit P 1481
[redacted]		26	1,0	0,28	46	- 14	19,5	210 Std. Kontakt klingt ab
		26,5	0,7	0,08	51	- 23	-	120 Std. Kontakt klingt rasch ab
		26	1,0	0,28	52	- 17	(~15?)	190 Std. Kontakt klingt ab
0,86	230	26,5	0,8	0,20	47	- 21	22	210 Std.
0,74	230	26,5	1,0	0,10	59	- 26	-	100 Std.
		26	1,2	0,37	48	- 24	22	
0,72	230	26,5	1,0	0,27	51	- 28	18	1060 Std.
0,56	230	26,5	0,8	0,20	50	- 11	-	100 Std. Kontakt klingt ab

Tabelle 1

600 Atm-Aromatisierung von S

Nr.	Kontakt Nr.	Kontaktzusammensetzung	Schütt Gewicht	Druck Atm	Tem. mV
		Träger: Aktive Tonerde			
1	8051	10 CrF_3 5 AlF_3	0,53	600	26,5
2	7601 Ch 3	2 MoO_3	0,78	600	26,0
				600	27,0
3	7974	½ MoO_3 2 Cr_2O_3	0,84	600	27,0
4	8151	1 MoO_3 10 HF	0,87	600	26,5
		Träger: Bleicherde			
5a	7978	5,6 ZnO 2,2 Cr_2O_3 5HF 0,5 MoO_3 H$_2$O	0,56	600	25
				470	25
5b	7978		0,56	600	25,5
				600	26
6	8255	Ähnlich, aber 0 MoO_3	0,63	600	26,5
7	8213	" " 0,5 MoO_3	0,63	540	25
					26
					26,5
8	8239 Ch II	" " 5 MoO_3	0,92	540	23
					24
9	7977	5 ZnO 5 Cr_2O_3 1 Mg WO_4	0,70	600	27
				470	27
10	7984	5 ZnO 10 Cr_2O_3 1 Mg WO_4	0,73	600	26
11	8104	5 ZnO 5 AlF_3 1 Mg WO_4	0,75	600	26
		Träger: Synth. Silikate			
12	8001	Al Silikat 10 ZnO 10 Cr_2O_3	0,78	600	26
				600	27
13	8025	" 5 ZnO 5 Cr_2O_3 0,3 MoO_3	0,68	600	26,5
14	8061	" dto HCl-behandelt	0,72	600	26,5
15	7983	" 10 Cr_2O_3	0,84	600	26,5
16	8048	" 5 CrF_3 5 AlF_3	0,62	600	26,5
17	7998	Cr Silikat HCl behandelt 2 MoO_3	0,60	600	27
18	8062	Al-Cr-Silikat 5 ZnO 0,3 MoO_3	0,54	600	26,5

Tabelle 2

392

erung von Steinkohleverflüssigung

ck m	Temp. mV	Durch-satz	Bi -165 Leistung	Gew.% Arom.	A.P. B.M'Bl	Vergas. V/Bi+V	Bemerkungen
0	26,5	1,0	0,13	44	- 24	-	60 Std.
600	26,0	1,0	0,10	35	+ 8	-Ge-	
600	27,0	1,0	(0,30)	41	+ 15	-schätzt	270 Std. Durch Fahren unter Dehydrierbedingungen Koks auf den Kontakt gebracht. dto.
600	27,0	1,0	(0,35)	(45)	± 0	- on 30%	115 Std.
600	26,5	1,0	0,35	38+43,5	+5+-12,5	22,5	400 Std.
600	25	1,1	0,46	34	- 14	17	
470	25	1,1	0,45	37	- 15	14	250 Std.
600	25,5	1,1	0,44	38	- 19	20	
600	26	1,5	0,53	39	- 20	24	2300 Std.
600	26,5	1,0	0,37	57	- 32	12	130 Std.
540	25	1,1	0,44	39	- 5	24	480 Std.
	26	1,5	0,66	44	- 13	17,5	
	26,5	1,5	0,80	44	- 13	-	
540	23	1,1	0,30	40	+ 13	10,0	620 Std.
	24	1,1	0,45	37	+ 12	13,5	
600	27	1,0	0,35	42	- 17	15,5	300 Std. Kontakt klingt ab
470	27	1,0	0,25	44	- 17	-	
600	26	1,0	0,42	29	+ 6	16,5	290 Std. Kontakt scheint etwas abzukl.
600	26	1,0	0,45→0,25	~50	- 25	21,5	500 Std. Kontakt klingt ab. F-Geh. von 3,9% (Einbau) auf 2,1% (Ausbau) zurückgegangen.
	26	1,0	0,18	49	- 23	15,5	160 Std.
	27	1,0	0,18	52	- 29	26,5	
600	26,5	1,0	0,35	55	-25-30	(~23)	200 Std.
600	26,5	1,0	0,30→0,20	55	- 29	26,5	280 Std. Kontakt klingt ab
600	26,5	1,0	(0,25)	48,5	-23,5	-	70 Std.
600	25,5	1,0	0,27-0,18	46	-15→-25	-	90 Std. Kontakt klingt ab
600	27	1,0	0,24	41	+ 10	22,5	260 Std.
600	26,5	1,0	0,27	49	- 25	28	210 Std.

393

Tabelle

Kontaktträger			Aktive Tonerde				
Kontakt	7360	-	7350	-	-	-	8145
Ofen	410/IV	-	410/IV	-	-	-	410/IV
Datum	28.5. bc	29.5.a	5.6.a	3.6.ab	24.6.bc	26.6.bc	25.4.bc
Betr.-Std.	93	117	31	37	471	503	192
Druck atm.	250	-	250	-	-	-	250
Temp. MV	26,5	-	25,5	-	-	-	25,5
Durchsatz kg/Ltr./Std.	1,0	-	1,0	-	-	-	0,8
% Frischöl	50	-	50	-	-	-	60
cbm Gas /kg Öl	3	-	3	-	-	-	3
% P 471	0,2	-	0,2	-	-	-	0,2
Benzinkonzentration %	38,2	58,8	13,3	4,0	30,8	48,7	46,3
Leistung	0,33	0,51	0,12	0,42	0,27	0,41	0,33
Vergas./Bi + V	25,0	-	-	17,8	15,5	16,2	14,0
Benzin: Spez.Gewicht	0,796	0,730	0,796	0,763	0,782	0,774	0,778
A.P. I/II °C	+16,3/ 47,8	+29,5/ 51,5	+12/ 45,5	+23/ 50	+21,5/ 48,7	+25,5/ 52,5	+26/ 50,5
Siedebeginn	49	48	54	46	70	48	47
%- 70	2	5	2	7	0	4	3
%-100	17	28	19	39	20	27	25
%-150	64	74	77	91	82	78	78
Endpunkt °C	178	173	167	162	174	175	168
Zus.: Paraffine	17	25	12	22	20	28	25,5
Naphthene	48,5	40	51,5	47,5	49	40	45,5
Aromaten	34	34	36	30	30	30	27,5
Ungesättigte	0,5	1,0	0,5	0,5	1	2,0	1,5
Jodzahl	1,7	4,1	-	1,7	-	1,7	1,2
O.Z./Res.-E.	74,5	81	-	79	-	78,5	-
M.M./M.M.+ 0,12 Pb	67/ 33,5	74/91	-	73/ 89,5	-	74/ 89,5	67,5/ 85
B-M-Öl: Spez. Gew.	0,879	0,859	0,895	0,860	0,856	0,852	0,858
A.P. °C	+19	+18,5	-7,5	+22	+23	+20,5	+23,5
Siedebeginn °C	185	187	188	170	173	182	174
% - 200	25	26	29	51	36	36	23
% - 250	89	90	85	91	86	92	89
% - 345	-	-	-	-	-	-	-
Endpunkt °C	285	304	298	300	295	300	290
n. Hole	-0,02	-	-	-	0,02	0,023	-
Schwefel	0,006	-	-	-	-	-	-

	[redacted]	[redacted]		[redacted]	[redacted]											
	zahlen	34	34		30	30	30	27,5	28	31	40			46	44
	esättigte	0,5	1,0	,5	0		2,0	1,5		1	(1)		,5)	2,5	2,0
		1,7	4,1				1,7	1,2	1,4	1,2	2,7			4,1	0,9
	Z. Res.-M.	74,5	81	-			78,5	-	77,2	77,2	-			87,5	82,2
	M./M.M.+ 0,12 Pb	67/ 83,5	74/91	-			74/ 89,5	67,5/ 85	70,2/ 85,2	71/87	-			78,5/ 90,6	75,8/ 88,8
	M-Öl: Spezl Gew.	0,870	0,868	0,895		56	0,862	0,858	0,869	0,866	0,892		92	0,892	0,895
	P. °C	+19	+18,5	-7,5			+20,6	+24,5	+19	+20	+0,5		,5	-	- 7
	Siedebeginn °C	185	187	188	17	3	182	174	187	182	164	192	187	18	187
	% - 200	25	36	29	51	36	36	23	24	43	31	21	29	35	32
	% - 250	89	90	85	91	86	92	89	89	92	87	86	88	88	89
	% - 325	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Endpunkt °C	235	304	298	300	295	300	290	290	287	296	314	297	30	312
	P nolg	0,02	-	-	-	0,02	0,023	-	0,02	0,1	0,02	0,02	-	-	0,024
	Stickstoff	0,006	-	-	-	0,005	-	-	0,006	0,03	-	0,005	-	0,08	0,005
	Restbenzin: % -100°C						33	24		27,5		45			
	Endpunkt °C						163	164		163		162			
	O.Z. Mot./M.M.+ C,12 Pb						65,3/. 87,5	61,5/ 84		63,5/ 86,2		69?/ 88			
	B. Test Abfall atm							0				0,3			0
	Glasschale vorher							3,1				3,2			2,1
	" nachher mg							23,6/2,0				48,5/ 34,5			1,3
	Cu-Schale + Pb mg							3,8				18,8			26,4
	Bemerkungen														
			30 Std. lang 1% P 1491 zugefüh- ren	Rück- füh- rung- gleich- gewicht- wahr- scheln- lich noch nicht einge- stellt	16 Std. lang 0,5% P1481 zuge- fahren	vor dem 3 16-stün- digen Zusatz von 0,5% P1481	nach	Abklingen, wenn kein Fluor zugefahren wird.			70 Std. nach Zufahren von 5% P 1491 über 16 St.	200 Std.	Std. lang Abkl des Mot	Anm

393

393

x) Daten vom 1.5. nicht korrigiert für

-) Soweit nötig, korrigiert für Bestimmungsmeth. mit 1.5.1941.

Tabelle 2 (250 Atm)

	Aktive Tonerde												Synthetische Silikate	
	7560	–	–	–	8145	–	–	7876	8241	–	–	8259	–	8077	–
.5.d	410/IV	–	–	–	410/IV	–	–	315	316	–	–	308/I	–	316	–
	6.6.a	8.6.ab	24.6.bc	26.6.bc	25.4.bc	1.5.ab	8.5.bc	1.5.ab	18.6.ab	23.6.ab	25.6.bc	1.7.ab	20.7..	27.3.bc	28.4.bc
7	31	87	471	503	192	321	496	112	230	350	430	129	585	256	1040
	250	–	–	–	250	–	–	250	250	–	–	250	–	250	250
	25,5	–	–	–	25,5	26,5	–	26,5	26	–	–	26,5	–	26,0	26,5
	1,0	–	–	–	0,8	1,0	–	1,0	1,0	–	–	1,0	–	1,2	1,0
	50	–	–	–	60	–	50	50	60	40	–	50	40	60	50
	3	–	–	–	3	–	–	3	3	–	–	3	–	3	3
	0,2	–	–	–	0,2	–	–	0,2	0	–	–	0,2	–	0,2	1,0
,8	13,3	1,0	30,8	48,7	46,3	44,2	35,9	31,0	45,1	27,6	45,1	40,3	32,2	37,3	29,3
51	0,12	0,42	0,27	0,41	0,33	0,39	0,33	0,27	0,39	0,24	0,36	0,35	0,29	0,41	0,26
	–	17,8	15,5	16,2	14,0	18,3	14,7	22,0	21,8	23,0	24,4	18,2	24,3	21,7	20,3
780	0,796	0,763	0,782	0,774	0,778	0,782	0,786	0,792	0,786	0,791	0,792	0,786	0,786	0,792	0,800
05/	+12/	+23/	+21,5/	+25,5/	+26/	+24,2/	+20,2/	+ 9/	+6,7/	+6,8/	+ 7/	+6,5/	+ 6/	+1,8/	-1,5/
1,5	45,5	50	48,7	52,5	50,5	49,5	49	47,0	50,8	49,2	52	49	48,5	50,4	49,5
	54	46	70	48	47	51	49	54	55	63	48	50	50	43	73
	2	7	0	4	3	3	4	3	6	1	4	5	5	5	–
	19	39	20	27	25	23	29	25	34	29	29	31	32	36	22
	77	91	82	78	78	76	82	84	90	90	81	82	86	92	85
5	167	162	174	175	168	168	166	164	163	160	170	170	163	158	164
	12	22	20	28	25,5	23	21	14	19	16,5	20,5	16,5	15,5	17	15
	51,5	47,5	49	40	45,5	48	47	45	33	37	31	58,5	39,5	32	32
	36	30	30	30	27,5	28	31	40	45,5	44,5	46	44	44	49	51
0	0,5	0,5	1	2,0	1,5	1	1	(1)	2,5	(2,5)	2,4	1,0	(1,0)	2	(2)
1	–	1,7	–	1,7	1,2	1,4	1,2	2,3	–	–	4,..	0,9	2,1	–	12,9
	–	79	–	78,5	–	77,2	77,2	–	–	–	87,5	86,2	88,5	90,5	–
/91		73/		74/	67,5/	70,2/	71/87	–	–	–	785/	75,8 /	77,5/	77/	–
		89,5		89,5	85	85,2					906	88,8	90	91,5	
868	0,895	0,860	0,856	0,862	0,858	0,869	0,866	0,892	0,911	0,892	0,82	0,895	0,891	0,930	0,932
8,5	-7,5	+22	+23	+20,6	+24,5	+19	+20	+0,5	-1635	-3,5	- 6	- 7	- 4,5	-20,5	-28
7	188	170	173	182	174	187	182	164	192	187	186	187	185	193	198
	29	51	36	36	23	24	43	31	21	29	35	32	38	7	6
	85	91	86	92	89	89	92	87	86	88	88	89	90	74	72
	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	97	98,5
4	298	300	295	300	290	290	287	296	314	297	301	312	300	336	325
	–	–	<0,02	0,023	–	0,02	0,1	0,02	0,02	–	–	0,024	<0,02	0,1	–
	–	–	0,005	–	–	0,006	0,03	–	0,005	–	–	0,00	0,005	–	–

| | | |

Tabelle 4 (6

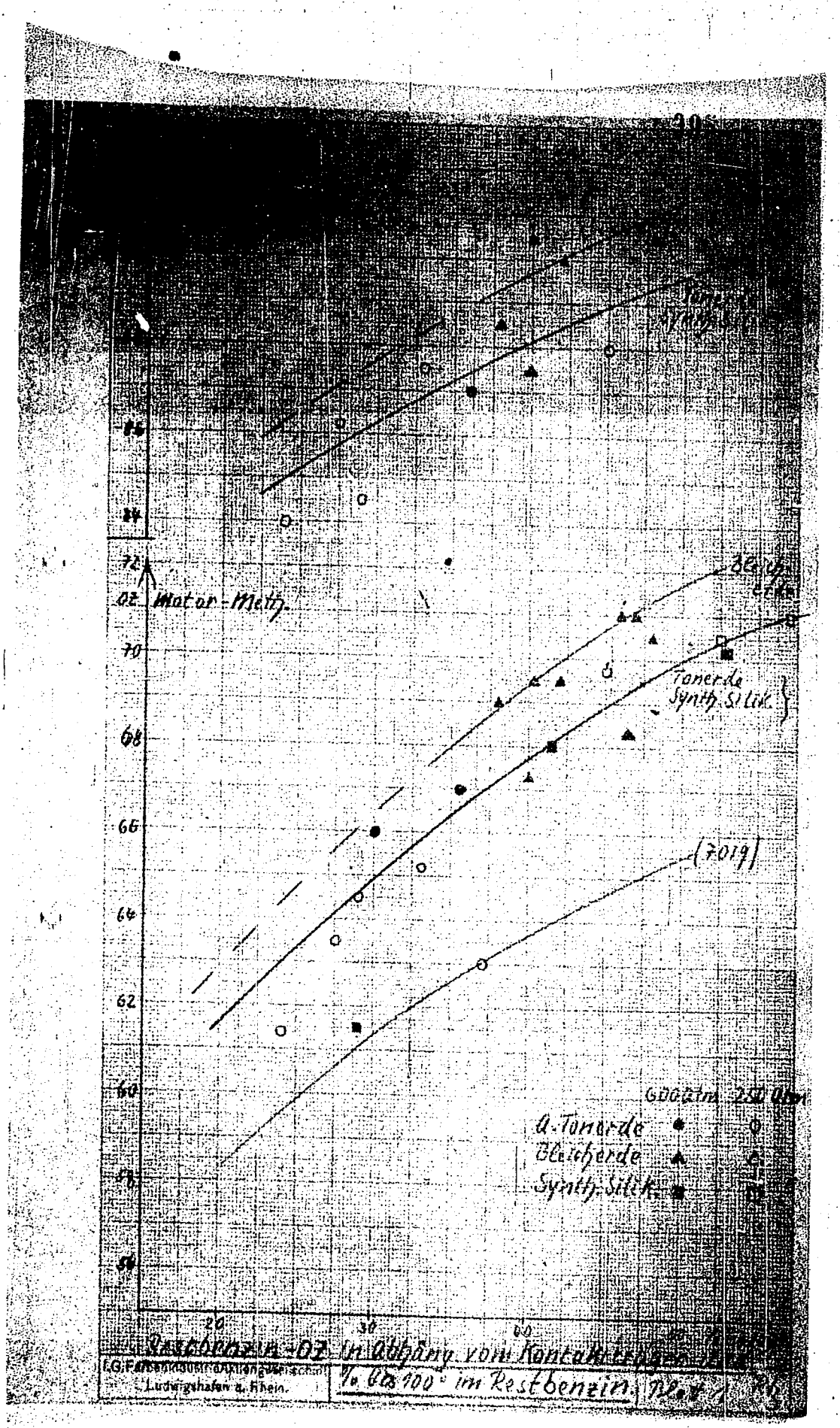
Kontakt	Tonerdekontakte 8151	-	7978	-	-	-	-	Bleicherdeko. 8255	8213
Ofen	308/I	-	308/III	-	-	-	-	308/I	308/II
Datum	27.4.	7.5.	14.2.	5.3.	8.3.	21.3.	8.4.	24.6.	31.5.
	ab	ab	ab	ab	ab	c	bc	b	bc
Betr.-Stunden	152	388	82	506	575	895	1327	127	232
Druck atm	600	-	600	-	-	450	540	600	540
Temp. MV	26,5	-	25	25,5	26	26,5	-	26,5	25
Durchsatz kg/Ltr./Std.	1,0	-	1,52	1,12	1,52	1,12	-	1,0	1,12
% Frischöl	65	-	50	-	-	-	-	60	50
cbm Gas /kg Cl	3	-	3	-	-	-	-	3	3
Benzinkonzentr. %	49,5	44,5	45,0	42,6	41,3	44,5	40,5	44,4	46,2
Leistung	0,40	0,37	0,59	0,44	0,52	0,44	0,40	0,37	0,46
Vergas./Bi + V	18,9	25,6	14,5	20,5	24,0	20,8	20,5	11,9(?)	21,8
Benzin: Spez.Gewicht	0,792	0,798	0,781	0,776	0,772	0,786	0,785	0,805	0,776
A.P. I/II °C	9,0/	0/44	+15,5/	+14,5/	+14,5/	+6,8/	+7,0/	-4,0/	+15,5/
	47		50	50,5	50,7	50,3	50,8	49	52,5
Siedebeginn	66	66	43	39	41	42	38	68	40
% - 70	-	-	5	9	10	9	9	1	8
% - 100	24	26	33	35	39	38	39	20	36
% - 150	77,5	87,5	85	85	86	86	92	83	91
Endpunkt °C	178	170	174	165	170	166	159	174	159
Zus.: Paraffine	14,5	7,5	22	20	18,5	19	19,5	13,5	25
Naphthene	45	47	36,5	41	42	35	33,5	28	35,5
Aromaten	40	45	38	38	38,5	45	45	57	39
Ungesättigte	0,5	0,5	3,5	1,0	1,0	1,0	2,0	1,5	0,5
Jodzahl	1,2	0,8	16,3	5,6	-	-	9,0	10,8	1,3
O.Z.; Res.-M.	80,6	88,5	87,6	89,8	90	93	90,8	-	84,4
M.M.%/M.M.+0,12 Pb	72/87	75/86	75,5/	76/88	77,5/	77,5/	77,5/	-	77,6/
			87,5	88,5	89,5	89,5	88,5		93,6
B-M-Öl: Spez.Gew.	0,891	0,900	0,918	0,910	0,912	0,925	0,916	0,926	0,884
A.P. °C	2,5	-12,5	-15,5	-19	-19	-26,5	-19,5	-33,0	-4,5
Siedebeginn °C	186	173	185	188	188	186	189	185	188
% - 200	20	29	2	25	18	14	21	18	27
% - 250	83	83,5	73	83	78	75	78	80	88
% - 325	-	-	99	-	-	98,5	-	-	-
Endpunkt °C	292	298	325	300	315	325	308	315	296
Phenole	<0,02	-	1,5	-	1,2	1,4	0,7	2,5	<0,02
Stickstoff	-	0,012	0,028	-	-	-	0,038	0,12	-
Restbenzin: %-100°C	30	35,5	40,5			48	47	40	
Endpunkt °C	170	167	171			166	160	170	
O.Z. Mot./M.M.+0,12 Pb x)	66/92	67/87	695/ 895			70,5/ 90,5	71/-	67,3/ 87/4	
B.Test +Pb Abfall atm	0	0						0	
Glasschale vorher	1,8	3,7						7,2	1,0
" nachher mg	14,7/	15,3/						109,6/	
	3,9	0,4						100,6	
Cu-Schale mg	5,2	3.0						60,2	
% C_4 in C_1-C_4			40,2	38,8		31,3	38,2		
% iso in C_4			40,0	24,3		33	28		
Bemerkungen	Änderungen zw.d.152.u. 388.Stde. stetig		Zwischen d.einzelnen Daten verschiedene andere Produkte gefahren.						

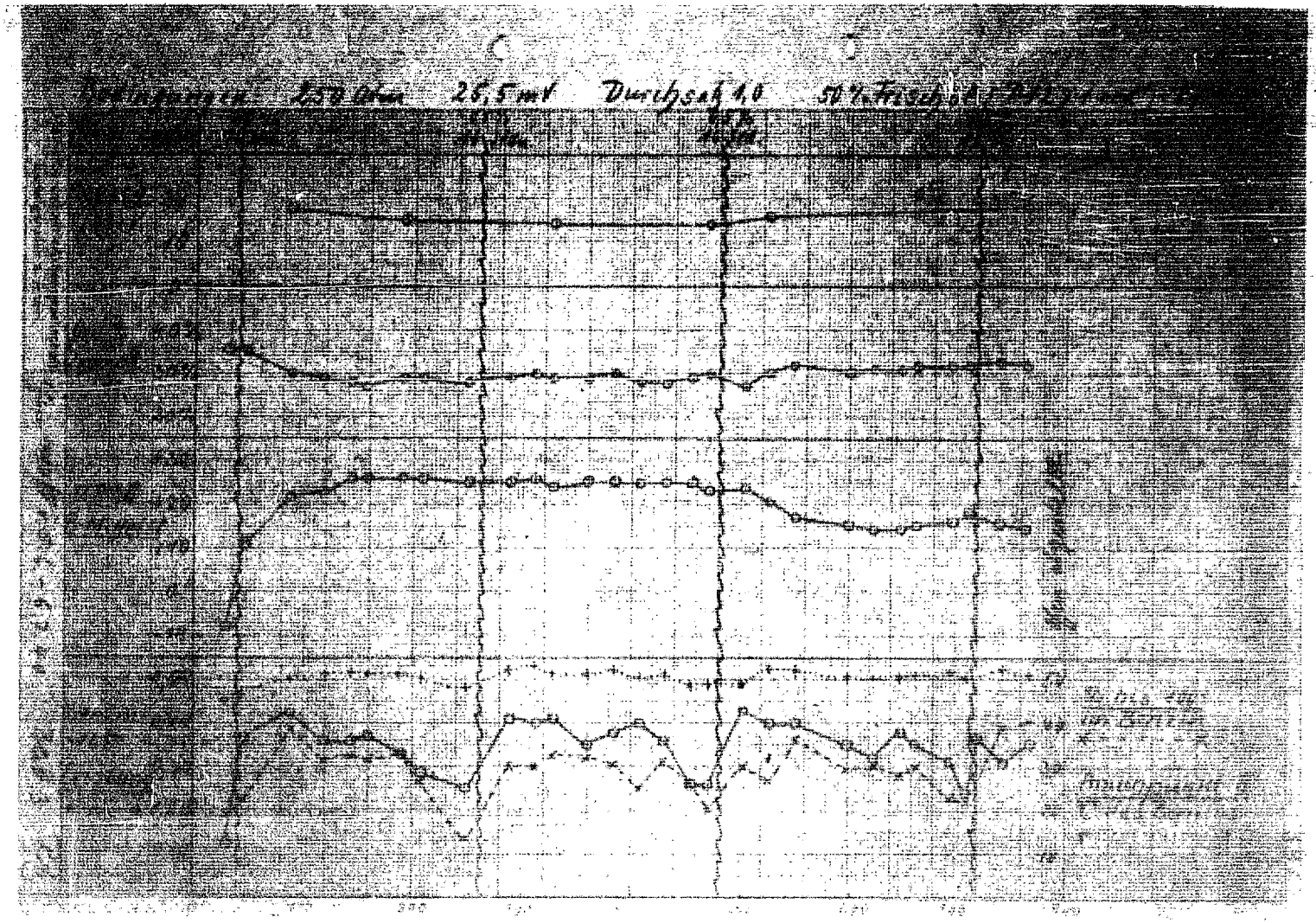
x) s. Tabelle 3

Tabelle 4 (600 Atm)

394

Bleicherdekontakte												Synth. Rückstände		
-	-	8255	8213	-	-	-	-	8239-	-	-	-	-	8025	-	-
1.3.	8.4.	308/I	308/III	-	-	-	-	308/III	-	-	-	-	308/I	-	-
	bc	24.6.	31.5.	3.6.	6.6.	9.6.	12.6.	17.6.	20.6.	25.6.	29.6.	1.7.	26.2.	28.2.	2.3.
		b	bc	c	ab	ab	ab	bc	ab	ab	abc	ab	ab	ab	b
	1327	127	232	304	368	440	512	56	360	280	384	424	106	154	202
0	540	600	540	-	600	540	-	600	540	-	-	-	600	-	-
5	-	26,5	25	26,5	26	-	25,5	24	-	23	24	-	26,5	-	-
12	-	1,0	1,12	1,52	-	-	1,12	1,0	1,12	-	-	-	1,0	-	1,4
	-	60	50	-	60	-	-	60	65	40	60	-	50	-	60
	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
			46,2	62,0	50,2	51,6	51	56,5	44,4	32,4	39,4	45,3	46,5	43,8	32,0
			0,46	0,84	0,68	0,69	0,51	0,48	0,46	0,29	0,40	0,46	0,41	0,34	0,36
			21,8	- /	17,4	16,3	13,0	12,7	13,1	10,0	13,7	12,5	18,7	28,0	-
			0,776	0,775	0,786	0,788	0,776	0,770	0,774	0,789	0,766	0,776	0,804	0,808	0,807
			+15,5/	+10,0/	+10/	+9/52	+15,5/	+20,5/	+17,5/	+12/	+16,5/	+17/	-10/	-10/	-5,5/
			52,5	52,8	51,8		51,8	52	52	50,5	52	51	51	50,5	49
			40	38	47	44	36	42	39	55	38	41	59	52	71
			8	11	5	5	8	9	8	2	10	7	4	2	-
			36	38	26	30	30	29	33	26	34	30	29	24	21
			91	88	79	82	81	79	87	81	89	79	77	81	80
			159	167	169	173	168	173	163	169	163	166	175	174	174
			25	23	21,5	21,5	23,5	26	24,5	22,5	24,5	22,5	12,5	12	12
			35,5	31	33,5	32,5	36,5	39	37	34	36,5	39	24,5	25,5	28
			39	44,5	43,5	44,5	38,5	34	37,5	40,5	37,5	36,5	62	61,5	59
			0,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,0	3,0	1,5	2,0	1,0	1,0	1,0
			1,3	7,2	1,5	-	6,4	1,3	2,1	2,3	-	1,8	5,6	5,0	-
			84,4	-	88,5	88	-	-	87	-	-	84	95,5	95,5	95,5
/5			77,6/	-	77,5/	76,6/	-	-	76/90	-	-	78/90	79/	79/89	78/87
,5			93,6		90	90							89,5		
925	0,916	0,926	0,884	0,896	0,903	0,906	0,898	0,874	0,879	0,880	0,870	0,870	0,926	0,935	0,934
6,5	-19,5	-33,0	-4,5	-12,5	-13,5	-13	- 9	+7,5	+10	+13	+13,5	+11	-25,5	-31,5	-29
6	189	185	188	191	193	192	194	194	194	194	192	191	191	192	182
	21	18	27	21	9	8	7	18	8	9	19	21	11	9	15,5
5	78	80	88	87	83	83	84	89	87	84	88	85	74	76	68
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95	-	93
2	308	315	296	305	305	308	306	298	296	297	300	296	335	321	336
	0,7	2,5	<0,02	-	0,17	0,3	0,1	<0,02	-	0,02	-	0,04	-	-	-
	0,038	0,12	-	-	0,018	-	-	-	0,004	0,010	-	-	-	-	-
	47	40							42					41,5	
6	160	170							158					172	
5/	71/-	67,3/							69,5/90					68/	
		87/4												87,5	
		0							0						
		7,2							3,0						
		109,6/							11,1/						
		100,6							3,0						
		60,2							4,3						
1	38,2									51,5		45,5		22,6	
	28									49,1		39,5		35	
ten ver-															
te ge-															


Motor-Meth.
Tonerde Synth. Silik.
(7019)
Tonerde
Bleicherde
Synth. Silik.
Restoktanzahl-OZ in Abhäng. von Konzentration
% Gas 100° im Restbenzin.
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.


25,5 mV
Durchsatz 1,0

TITLE PAGE

33. Herstellung der Kontakte.
Preparation of catalysts.

Frame Nos. 398 - 402

A n h a n g .

Herstellung der Kontakte.

Abkürzungen: getr. = aufgetränkt, erh. = erhitzt auf, gem. = zugemischt gef. = gefällt, gep. = gepillt, gel. = gelöst, % = Gewichtsprozent.

(16)

250 Atm

Tonerdekontakte (wenn nichts anderes vermerkt, Oppauer aktive Tonerde)

Nr. 1 K. 7601, Ofen 315 6.1. - 1.2.	2% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 650°.
Nr. 2 K. 7360, Ofen 410/IV 25.5. - 1.6. / 3.6.-6.7.	6% MoO_3 wie 7601
Nr. 3 K. 7876, Ofen 315 28.4. - 4.5.	10% ZnO als Acetat getr., erh. 300° 4 % MoO_3 wie 7601
Nr. 4 K. 8241, Ofen 316 9.6. - 16.7.	10% ZnO als Acetat getr., erh. 350°, 5% HF getr., erh. 350°, 3% MoO_3 als Ammoniummolybda erh. 550°.
Nr. K. 8321, Ofen 315 24. - 27.7.	20% CuO als Nitrat getr., mit Ammoniumcarbonat gef., gewaschen, erh. 110°, 1% Cr_3 + 0,2% NiO als Acetat getr., erh. 500°.
Nr. 6 K. 8148, Ofen 315 20. - 25.4.	5% HF getr., erh. 110°, 5% ZnO + 5% MgO gemeinsam als Acetat getr., erh. 300°, 3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 500°.
Nr. 7 K. 8145, Ofen 410/IV 18.4.-13.5.	10% HF getr., erh. 110°, 8% MoO_3 wie bei 8148.
Nr. 8 K. 6915, Ofen 316 9.2. - 13.3.	10% Cr_2O_3 getr., erh. 500°.

Nr. 9
K. 8317, Ofen 316
19. - 23.7.

90% Al_2O_3 p_H7 gef., + 10% CaO in Pasten gem., gep., erh. 110°, 3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 450°, 5% HF getr., erh. 500°.

Nr. 10
K. 8021, Ofen 410/IV
19.3. - 1.4.

92% Al_2O_3 p_H7 gef., 8% SiO_2 aus Wasserglas gef., die beiden Pasten gem., erh. 110°, gep., erh. 350°, 2% ZnO als Nitrat getr., erh. 350°, 0,5% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 300°, 10% Cr_2O_3 getr., erh. 550°.

Nr. 11
K. 8269, Ofen 308/I
25.6.-22.7.

80% Al_2O_3 p_H7 gef., + 20% 6108 (Terrana) kolloidal gemahlen, + 10% ZnO, in Pasten gem., erh. 110°, gep., erh. 450°, 3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 550°.

Nr. 12
K. 8288, Ofen 410/IV
9. - 24.7.

80% Al_2O_3 p_H7 gef., + 20% SiO_2 aus Wasserglas gef., in Pasten gem., erh. 350°, 10% ZnO als Acetat getr., erh. 300°, 3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 550°.

Bleicherdekontakte (Bleicherde Deggendorf Terrana A Extra = 6108, dto HF-behandelt = 6109)

Nr. 13
K. 8106, Ofen 410/IV
3. - 11.4.

= 6108 5% ZnO + 1% MgO gemeinsam als Nitrate getr., erh. 300°, 1% WO_3 + 2,5% MoO_3 in Ammoniakgel., getr., erh. 110°, 5% AlF_3 gem. und gep., getr. 450° im N_2-Strom.

Nr. 14
K. 8206, Ofen 410/IV
15. - 20.5.

= Originalwelheimkontakt (etwa 5,6% MnO, 2,2% Cr_2O_3, 5% HF, 0,5% MoO_3 geschwefelt) + 4% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 110°, 500°.

Nr. 15,
K. 8239, Ofen 308/I
8. - 15.6.

= 8213 (6108 + 5,7% ZnO + 12% $MgCO_3$ trocken gem., 2,9% Cr_2O_3 getr., erh. 110°, 5% HF getr., mit der Strangpresse geformt, 0,5% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 450°, 5 Std. mit H_2S bei 400° geschwefelt) + 4,5% MoO_3 wie oben nachgetr. + geschwefelt.

Nr. 16 K. 8127, Ofen 315 10. - 17.4.	= 6109 + 10% ZnO als Acetat getr., erh. 350°, 5% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 350°, 15 % Cr_2O_3 getr., erh. 110°, gep., erh. 500°.
Nr. 17 K. 8044, Ofen 315 3. - 6.3.	= 6109 + 10% CrF_3 + 5% AlF_3 gem., gep., erh. 450° im N_2-Strom.

Silikatkontakte

Nr. 18 K. 8077, Ofen 316 18.3. - 29.3.	= Al-Silikat (6752 erh. 350°, gep.) + 5% ZnO als Formiat getr., erh. 350° in Luft, 3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 350°, 5% Cr_2O_3 getr., erh. 500°.

Aktivkohlekontakte

Nr. 19 K. 8128, Ofen 410/IV 15. - 16.4.	A-Kohle von Dr. Anthes, 5% ZnO + 5% MgO als Acetat gemeinsam getr., erh. 300° im N_2-Strom, 5% HF getr., 1,5% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 110°.

600 Atm

Tonerdekontakte (wenn nichts anderes vermerkt, Oppauer aktive Tonerde)

Nr. 1 K. 8051, Ofen 308/I 7. - 8.3.	Leichte Tonerde von Dr. v.Füner (Pulver), 10% CrF_3 + 5% AlF_3 gem., gep., erh. 450° im N_2-Strom.
Nr. 2 K. 7601, Ofen 315 6.1. - 1.2.	(s.bei 250 Atm)
Nr. 3 K. 7974, Ofen 308/II 25. - 30.1.	½ % MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 350°, Cr_2O_3 getr., erh. 550°.
Nr. 4 K. 8151, Ofen 308/I 23.4. - 7.5.	10% HF getr., erh. 110°, 1% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 500°.

Bleicherdekontakte

Nr. 5 K. 7978	= Originalwehlheimkontakt Ofen 308/III/30.1. - 18.5.
Nr. K. 8213	s. 250 Atm Nr. 15 Ofen 308/III/22.5.-12.6.
Nr. 6 K. 8255 Ofen 308/I 20.-24.6.	6108 + 5,7% ZnO + 1,2% $MgCO_3$ trocken gem., 2,9% Cr_2O_3 getr., erh. 110°, 8% HF getr., mit der Strangpresse geformt, erh. 450°.
Nr. 8 K. 8239	s. 250 Atm Nr. 15 Ofen 308/III/14.6.-9,7.
Nr. 9 K. 7977	6108 + 5 % ZnO + 1% MgO gemeinsam als Nitrat getr. erh. 300°, 1% WO_3 als Ammoniumwolframat getr., erh. 110°, 5% Cr_2O_3 getr., erh. 110°, gep., erh. 500°.
Nr. 10 K. 7984, Ofen 308/II 6. - 17.2.	dto. mit 10% Cr_2O_3, zum Schluß erh. 550°.
Nr. 11 K. 8104, Ofen 308/I 1.-19.4.	6108 + 5% ZnO + 1% MgO gemeinsam als Nitrate getr., erh. 300°, 1% WO_3 als Ammoniumwolframat getr., erh. 110°, 5% AlF_3 + 5% CrF_3 gem., gep., erh. 450° im N_2-Strom.

Synthetische Silikate

Nr. 12 K. 8001, Ofen 308/I 13. - 19.2.	= 6752 (Al-Silikatpulver) + 10% ZnO als Nitrat getr., erh. 300°, 10% Cr_2O_3 getr., erh. 110°.
Nr. 13 K.8025, Ofen 308/I 23.2. - 4.3.	= 6752 + 5% ZnO als Nitrat getr., erh. 110°, 0,3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 110°, 5% Cr_2O_3 getr., erh. 110°, gep., erh. 550°.
Nr. 14 K. 8061, Ofen 308/II 10. - 22.3.	= 6752 mit 10% HCl im Überschuß gef., Cl-frei gewaschen, erh. 350°, 5% ZnO als Formiat getr., erh. 350°, 0,3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 350°, 5% Cr_2O_3 getr., erh. 550°.

Nr. 15 K. 7983, Ofen 308/II 2. - 3.2.	6752 Pulver + 10% Cr_2O_3 getr., erh. 110°, gep., erh. 500°.
Nr. 16 K. 8048, Ofen 308/II 5. - 8.3.	= 6752 + 5 % CrF_3 + 5% AlF_3 gem., gep., erh. 450° im N_2-Strom.
Nr. 17 K. 7998, Ofen 308/II 20.2. - 1.3.	Cr-Silikat (aus Cr Cl_3 + Wasserglas gef., gewaschen, gep., erh. 550°) mit 10% HCl 12 Std. behandelt, Cl-frei gewaschen, 2% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 500°.
Nr. 18 K. 8062, Ofen 308/II 11. - 18.3.	Al-Cr-Silikat (aus Al- + Cr-Nitrat mit Wasserglas bei p_H 4,5 gef., gewaschen, erh. 110°, gep.) + 5% ZnO als Formiat getr., erh. 300°, 0,3% MoO_3 als Ammoniummolybdat getr., erh. 500°.

Hochdruckversuche
Nr. 7u 558

H. Sr. Dr. Pa

27. August 194[illegible] K1

No No
Fr
Rö

Partieprüfung des Kontakts 7019 für den Weißerdebetrieb.

Es wurden in der Kleinapparatur folgende Kontaktchargen der 7019-Produktion auf ihre Aktivität geprüft:

Fass 800 - 840 und Fass 841 - 880.

Die Versuche wurden mit redestilliertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) und einem B-Mittelöl mit Anilinpunkt -15 aus einem vorhergehendem 7019 Aromatisierungsversuch im Verhältnis 1:1, bei 250 at Gesamtdruck, 701°C und 0,5% Schwefelkohlenstoffzusatz angefahren. Alle Versuche sind auf 160° Benzin gefahren worden. Charakteristische Zahlen aus den einzelnen Versuchen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und Versuchsergebnisse mit früher geprüften einwandfreien 7019-Partien gegenübergestellt. Der Aromatengehalt von Benzin ist nach der verbesserten Methode von Dr. Hirschberger aus der Anilinpunktdepression ermittelt und in Gew.% angegeben worden. Zum Vergleich sind die Werte nach der bis jetzt benutzten Bestimmungsmethode in Klammern gegenübergestellt. Den Versuchsergebnissen ist folgendes zu entnehmen:

Fass 800 - 840. Es wurde ein Benzin mit 58% Aromaten bei einer Durchschnittsleistung von 0,23 erhalten. Das Benzin hatte eine Oktanzahl nach der Motor-Methode 79,0, mit 0,12 Blei 91,0. Die Vergasung war mit 27% hoch. Die Teste waren nicht einwandfrei, die Jodzahl und die Phenolreduktion gut. Die Leistung zeigte im Verlauf von 260 Stunden eine Abnahme von 0,30 auf 0,21.

Fass 841 - 880. Bei einer Durchschnittsleistung von 0,27 und einer Vergasung von 24% wurde ein Benzin mit 55% Aromaten und einer Motor-Oktanzahl 77,5 erhalten. Im Verlauf von 250 Stunden

19165.

TITLE PAGE

34. Aromatisierung von Mittelöl der Steinkohlenverflüssigung.
Aromatization of middle oil derived from bituminous coal liquefaction.

Frame Nos. 403 - 414

(17)

Aromatisierung von Mitteln der Steinkohlenverflüssigung

1) Zusammenfassung

Für die Herstellung von Hochleistungsbenzin aus Steinkohlenverflüssigung kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Diese sind im wesentlichen die Aromatisierung mit verschiedenen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, insbesondere bei verschiedenem Druck, und das DHD-Verfahren in verschiedenen Kombinationen. Der vorliegende Bericht enthält die hauptsächlichsten Ergebnisse, die bei der Aromatisierung von Steinkohlenverflüssigung mit einem Kontakt der Ruhrol G.m.b.H. in Laboratorien erzielt wurden.

Da bei 600 atm Wasserstoffdruck ein ausreichender Aromatengehalt nicht erreicht werden konnte, wurde der Wasserstoffpartialdruck auf den auch im Großbetriebe in Leuna üblich vielfach angewandten Wert von 450 atm erniedrigt und dabei kommt der Betriebssicherheit folgende Ergebnisse erhalten:

- 2 -

Ausgangsmaterial		ohne			mit Sumpfbenzin	
Spez.Gewicht		0,974	0,972		0,904	0,903
% -200°C		9,5	2,0		33	43,7
Endpunkt °C		330	321°		325	318
Reaktionsbedingungen:						
Betriebsstunden		367			1031	
Wasserstoffdruck atü	550	450	450	470	450	
Temperatur °C	10,5	530	16,5	16,5	502	
Durchsatz	1,0	1,1	1,0	1,12	1,3	
Benzinleistung kg/Ltr/Std.	0,48	0,41	0,41	0,70	0,86	
Vergasung/Benzin+Vergasung	21,4	19 %			15,7 %	
Benzin:						
Spez.Gewicht	0,775	0,780	0,777	0,759	0,771	
Anilinpunkt °C	+13	+10	+12	+18	19	
% -100°C	48	35	45,5	47,5	47	
Endpunkt °C	164	167	167	164	165	
Vol.% Aromaten+Olefine[1]	45	42	47	41	36	
Jodzahl	2,8	12,5	3,6	3,3	15,8	
Oktanzahl:						
OZ Motormethode		79,0	79,5	79,5	79,5	79,5
" + 0,12 Pb		90,5	90,5	90,5	89,5	90,5

Z 88,0 — 89,1
Z 12,4 — 12,7

Das Benzin enthielt 12 (+Olefine) Vol.% weniger als das Benzin, wie es aus Pechmittelöl unter gleichen Bedingungen erhalten wird. Es wurde demnach bei Steinkohlevorölhydrierung Mittelöl mit dem Wasserstoff-Kontakt nicht erreicht. Gegenüber dem Pechmittelöl war auch der Phenolgehalt der Produkte höher. Der Gehalt an Aromaten +Olefine war bei Steinkohlevorölhydrierung Mittelöl allein 42 Vol.% und bei Zusatz von Sumpfphasebenzin, wie er etwa der Führung auf Heizöl

1) Das Benzin stammt von der ersten Betriebsperiode des 2 Liter-Ofens bei 600 atm Wasserstoffdruck.

entspricht, 36 Vol.%. Es ist fraglich, ob Benzine mit einem solchen Aromatengehalt den Anforderungen genügen. Eine Überlade-Kurve liegt bisher nur von einem Benzin mit 36 Vol.% Aromaten + Olefine[1] vom Prüfstand Oppau vor, sie lag unter der C_3-Kurve.

Im übrigen waren bisher die Benzine (abgesehen von zu hoher Jodzahl) testgerecht, die Untersuchung darüber ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

2) Versuche im 2 Liter-Ofen.

In einem Ofen mit 2 Liter Kontakt und angeschlossener Kolonne für die Destillation des Abtreiberproduktes wurden Aromatisierungsversuche mit einem uns von Herrn Dr. Winkler, Rourk Gas.bH., Welheim, am 23.1.1943 zugesandten Aromatisierungs-Katalysator durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente ein Scholvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl[2], das ohne und mit Sumpfbenzin gefahren wurde.

Die Untersuchungen des Ausgangsmaterials nach Redestillation ohne Sumpfbenzin und mit einem Zusatz von Scholvener Sumpfphasenbenzin (etwa im Anfallverhältnis der Heizölfahrweise) enthält die folgende Tabelle:

- 4 -

1) Das Benzin stammt von der ersten Betriebsperiode des 2 Liter-Ofens bei 600 atm Wasserstoffdruck.

2) Das gleiche Öl wurde als Ausgangsmaterial für die Versuche in Welheim verwendet.

Ausgangsmaterial	ohne	mit Sumpfphasebenzin
Spez. Gewicht	0,974	0,904
Anilinpunkt °C	-20	+10,5
Siedebeginn °C	173	54
% -150°C	-	26
% -200°C	9,5	38
% -225°C	27	48
% -250°C	46	61
% -300°C	79	86
% -325°C	96	-
Endpunkt °C	330	323
Phenolgehalt %	17,4	13

Der Versuch wurde gemäss telefonischer Mitteilung der Kuhröl G.m.b.H. an Dr. Simon, Lu. mit Verflüssigungsmittelöl unter Zusatz von phenolfreiem Mittelöl der Aromatisierung im Verhältnis 1:1 bei 600 atm Wasserstoffdruck ungefahren. Nach 40 Betriebsstunden wurde auf eigene Arbeitsführung umgestellt und zunächst eine Temperatur von 2[illegible] °C (40° Eintrittstemperatur) gewählt. Die hierbei erhaltenen Werte (82 Betriebsstunden) enthält die folgende Tabelle. Danach wurde mit 1,1 kg/ltr/Std. Durchsatz bei einer Leistung von 0,59 und 14,5 % Verbrauch/ Benzin + Verbrauch[1] ein Benzin mit 33 Vol.% Aromaten[2] erhalten.

- 5 -

1) C im C_1-C_4 auf C im C_1-C_4+C im Benzin.

2) Nach der Anilinpunktsmethode von Dr. Hirschberger.

Ausgangsmaterial Mitteläl aus Steinkohle-Verflüssigung Scholven	ohne Sumpfbenzin Siedebeginn: 175°C -200°C: 9,9 %					mit Sumpfbenzin 25,5% -150°C
Betriebsstunden 1941	82 14.2.	506 5.5.	967 25.5.	1211 3/4.4.	1398 8.4.	1031 27.3.
Druck atm H_2	600	600	450	450	540	450
Temperatur °V	25	25,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,5
% Frischöl	50	"	"	"	"	50
cbm Gas/kg Einspritzung	3,0	-	-	-	-	3,0
Benzinleistung	0,59	0,44	0,41	0,4	0,41	0,56
Vergasung/Benzin+ Vergasung	14,5	20,5	19	20		15,7
Benzin: Spez. Gewicht	0,781	0,776	0,780	0,782	0,780	0,776
Anilinpunkt I	15,5	14,5	6,0	+7,0	+7	16
" II	50	50,5	50,5	50	50,5	50
Siedebeginn °C	43	39	45	34	40	41
% -70°C	5	9	9	9	8,5	10
% -100°C	33	35	35	38	34,0	47
% -150°C	85	85	82	89	90,0	89
Endpunkt °C	168	165	167	159	170	165
Zusammensetzung:						
% Paraffine	21	21	20	19	20	22
% Naphthene 1)	43	42	38	37	38	42
% Aromaten	33	35	39	41	40	33
% Ungesättigte	3	2	3	3	2	3
Jodzahl	16,3	5,6	11,5	14,6		13,2
Oktanzahlen:						
Research-Methode	87,6	89,8	91	91,3	90,8	87,5
Motor-Methode (CFR)	77,5	78	79,5	80	79,5	75,5
Motor-Methode+0,12 Pb	88,5	89,5	90,5	91,2	89,5	90,5
b-Mittelöl:						
Spez. Gewicht	0,918	0,910	0,930	0,934	0,920	0,932
Anilinpunkt °C	-15,5	-19	-24,5	-24,5	-24,0	-26,5
Siedebeginn °C	185	188	192	193	188	192
% -200°C	2,0	25,0	9	6	11,0	5
% -250°C	73,0	83,0	70	73	75,0	73
% -325°C	99,0	-	-	-	-	-
Endpunkt °C	325	300	323	321	314	324
% Phenole	-	-	1,4	-	-	2,0

1) Korr. Vol.%

- 6 -

Da dieser Aromatengehalt zu tief war, wurde auf Mittelöl aus Pech und Kokereiteer umgestellt. Bei 25,5 MV wurden hierbei Benzine mit 38-40 Vol.% Aromaten erhalten. Nach 460 Betriebsstunden wurde wieder auf Scholvener Mittelöl umgestellt und hierbei (506 Betriebsstunden) eine Leistung von 0,44 bei einem kaum veränderten Aromatengehalt von 35 Vol.% erhalten. Da durch Steigerung von Temperatur auf 26 MV und Durchsatz auf 1,5 kg/Ltr/Std. keine Erhöhung des Aromatengehaltes eintrat, wurde bei Durchsatz 1,1 wieder auf Mittelöl aus Pech und später auf 450 atm Wasserstoffdruck umgestellt. Hierbei wurde nach 800 Betriebsstunden mit 0,35 Leistung ein Benzin mit etwa 46 Vol.% Aromaten erhalten.

Der Ofen wurde wieder auf Scholvener Mittelöl umgestellt und bei 0,41 Leistung (967 Betriebsstunden) und 19 % Vergasung ein Benzin mit 39 Vol.% Aromaten erhalten.

Es wurde nun auf Mittelöl mit Sumpfbenzinzusatz umgestellt und bei 1,5 kg/Ltr/Std. Durchsatz (1031 Betriebsstunden) eine Leistung von 0 56 erzielt. Die Vergasung betrug 15,7 % das Benzin hatte ein Aromatengehalt von 33,5 Vol.%. Der Ofen wurde ohne Sumpfbenzinzusatz bei 1,1 kg/Ltr/Std. Durchsatz weitergefahren und (1211 Betriebsstunden) bei Leistung 0,4 mit 20 % Vergasung ein Benzin mit 41 Vol.% Aromaten erhalten.

Nach 1220 Betriebsstunden wurde der Druck auf 540 atm erhöht. Zur Zeit stellt sich der Ofen bei diesen Bedingungen ein, es wurde zunächst bei 0,41 Leistung ein Benzin mit 40 Vol.% Aromaten erhalten.

Die erhaltenen Benzine hatten bei etwa 165°C Endsiedepunkt bei Mittelöl bezw. bei Mittelöl und Sumpfbenzin als Ausgangsmaterial etwa 55 bezw. 47 % Anteile -100°C. Die Oktanzahl nach OZM Motor-Methode war 77,5- 80 bezw. mit 0,12 Pb 88,5 -91,2. Die Jodzahl lag mit 5,6 -16 vergleichsweise hoch.

Das anfallende D-Mittelöl hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 0,92 und bei 25,5 °C einen Anilinpunkt von -20°C und bei 26,5 °C von -24°C; der Siedebereich war etwa 190-320°C, die Farbe gelblich.

Folgende Tabelle enthält Elementaranalysen von Rohstoffen und Benzinen:

Produkt	Ausgangsmaterial Mittelöl	Sumpfbenzin	Benzine Betr.Std. 967 Vol.% Aromaten 39	1031 33,9
% C	86,73	86,27	87,02	87,39
% H	9,11	13,34	12,39	12,45
% O	3,29	0,21	0,60	0,15
% N	0,79	0,17	0,055	0,053
% S	0,08	< 0,01	< 0,01	< 0,01
g H/100 g C	10,50	15,46	14,01	14,23
g H disp/ 100 g C	9,85	15,39	15,99	14,27

Im Bombentest für das Benzin der 967. Betriebsstunde hatte keinen Druckabfall, der Gehalt vor der Alterung war 3,1 mg/ 100 ccm, nach der Alterung 53,9 bezw. entbleit (= 3 cm) 2,2 mg lag also gut. Die Kupferschale lag mit 59,7 mg hoch. Weitere Werte liegen noch nicht vor.

Die Vergasung (Gase C_1-C_4) enthält im Mittel

39 % Gesamtbutan,

Vom Butan waren im Mittel

32 % Isobutan.

Daraus berechnen sich folgende Werte für die Verarbeitung von Mittelöl allein und von Mittelöl mit Sumpfbenzin:

Ausgangsmaterial	ohne Sumpfbenzin	mit Sumpfbenzin
Vol.% Aromaten im Benzin	39	33,2
% Vergasung/Benzin+Vergasung	19	15,3
Je t Benzin fallen an:		
kg Butan	95	75
kg Isobutan	32	25

3) <u>Versuche im 0,2 Liter-Ofen.</u>

<u>Versuchsverlauf.</u>

In einem 200 ccm Ofen wurden mit dem am 28.1.1941 aus Welheim erhaltenen Kontakt (Lu Nr. 7978) ein 31tägiger Versuch durchgeführt. Er wurde bei 600 atm Gesamtdruck und 25 MV= 475°C mit Steinkohlensumpfbenzin + Mittelöl Scholven, das am 2.2.1941 von Scholven über die Ruhröl G.m.b.H. bei uns eingetroffen ist, und Rückführung von einem vorhergehenden Versuch mit demselben Kontakt im Verhältnis 1:1 mit Durchsatz 0,6 angefahren. Nach 5 Tagen wurden die Temperatur auf 25,5 MV = 485°C und der Durchsatz auf 1,0 erhöht. Nach fünf Tagen

wurde der Druck auf 450 ata zurückgenommen, am 18. Tag die Temperatur auf 26[illegible] RT = 495°C erhöht und nach weiteren 4 Tagen auf eigene Rückführung 3:2 umgestellt. Nach 25 Tagen wurde die Temperatur abermals um 9° erhöht und zum Schluss nach 26 Tagen auf Verflüssigungsmittelöl umgestellt und 7 Tage mit diesem Produkt gefahren.

Der Versuch hat im Ganzen 51 Tage gedauert.

Das Anfallprodukt war von Beginn des Versuches gelb bis gelbbraun.

Bemerken ist noch ein kurzer Versuch mit Steinkohlenverflüssigungsmittelöl ohne Anthrazenöl aufzutragen. Die Aromaten sind in Gewichtsprozent aufgetragen (Anilinpunktmethode nach Dr. Hirschberger). Die Untersuchungen von 3., 9., 21. und 23. Betriebstage sind in der folgenden Tabelle übersichtlich gebracht.

Versuchsergebnisse.

Bei 600 ata Reaktionsdruck, Katalysator I mit [illegible] wurde auf Steinkohlenverflüssigungsmittelöl mit 16,5 % Aromaten bis 160°C aus Schalven als Leichtöl 6,2 als Benzin mit 30 Vol.% = 34 Vol.% Aromaten erhalten. Es hatte 47 % bis 180°C und Oktanzahl Motormethode 74, das Mittelöl hatte Anilinpunkt -11°C und enthielt 0,29 % Aromaten. Die C-Vergasung bezogen auf Benzin-Vergasung betrug 14 %, bezogen auf Benzin-Mittelölgemisch-Vergasung 16 %. Die Leistung und Aromatenkonzentration waren über 1[illegible] Stunden konstant.

Nach dem Erniedrigen des Druckes von 600 auf 450 atm, das vorgenommen wurde, um höhere Aromatenkonzentration im Benzin zu erhalten, fiel die Leistung von 0,5 in 48 Stunden auf 0,38 und in weiteren 250 Stunden auf 0,31. Der Phenolgehalt im B-Mittelöl stieg von 0,29 über 0,42 auf 0,64. Der Aromatengehalt im Benzin stieg nach dem Umstellen auf 450 atm nur wenig auf 36-38 Vol.% an. Die Anteile -100°C fielen von 43 auf 33 %. Die Oktanzahl Motormethode war 75,9. Der Anilinpunkt des B-Mittelöles fiel von -11°C auf -15°C.

In den letzten 7 Tagen wurde der Versuch mit Steinkohlenverflüssigungsmittelöl ohne Sumpfbenzin bei 450 atm fortgesetzt. Es wurde dabei mit Leistung 0,31 ein Benzin mit 28 % bis 100°C und 42 Vol.% Aromaten erhalten. Oktanzahl Motormethode war 73. Anilinpunkt des B-Mittelöles betrug -10°C.

Ein kurzer Versuch bei 250 atm ergab bei 27 [illegible] mit Mittelöl ohne Sumpfbenzin ein Benzin mit 55 Vol.% Aromaten bei schnell abnehmender Leistung (am 1. Tag 0,3, am 7. Tag 0,17).

Einspritzprodukt	Sumpfbenzin+Sumpfmittelöl Scholven (Mittelölfahrweise)			Steinkohlenverflüssigungsmittelöl Scholven
Spez.Gewicht		0,932		0,962
Anilinpunkt °C		-12,5		-13
Siedegrenzen °C		61-342		168-327
% bis 160°C		16,5		-
Phenolgehalt %		14,0		19,0
Betriebsstunden	121	420	480	720
Kontakt	Neuer Welheim-Kontakt			
Druck atm	600	450	450	450
Temperatur KV (40°Klemme)	23,5	23,5	26,0	26,5
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0
Obm Gas/kg Öl	2,5	2,5	2,5	2,5
Rückführung	1:1	1:1	1:2	1:2
Benzinleistung	0,50	0,38	0,31	0,31
Benzin: Spez.Gewicht	0,775	0,781	0,780	0,790
Anilinpunkt	+15	+12	+13	+4
Siedebeginn °C	50	55	62	57
% -70°C	6	3	-	1
% -100°C	43	33	31,5	28
% -150°C	94	91	93,5	91
% -160°C	98	95	98,0	95
Endpunkt °C	160	166	164	165
Zusammensetzung: (Ges.% Korr.)				
% Paraffine	22	19	16,5	19,0
% Naphthene	38	39	45	36
% Aromaten	38	40	37	43
% Ungesättigte	2	2	1,5	2,5
Korr.Vol.% Aromaten +Olefine	54	58	56	44
Oktanzahlen:				
Motormethode	78	71,5	76	76
Motormethode +0,12 Blei	92,0	-	89	89
% C-Vergasung/Benzin +Vergasung(stabilisiert)	ca. 14	16,0	20,5	18,0
Mittelöl:				
Spez.Gewicht	0,890	0,900	0,898	0,914
Anilinpunkt	-11,0	-15,0	-16,0	-16
Endpunkt °C	306	320	326	325
% Phenole	0,29	0,42	0,64	1,33

4) Vergleich der Versuche im 2- und 0.2 Ltr -Ofen

Es wurden nach längerer Betriebszeit mit Mittelöl ohne Sumpfbenzin folgende Werte erzielt:

Ofengrösse		2 Ltr	0,2 Ltr
Ausgangsmaterial			
	Spez.Gewicht	0,974	0,962
	Anilinpunkt °C	-20	-13
	% -200°C	9,5	
	Endpunkt °C	330	327
Reaktionsbedingungen:			
	Betriebsstunden	967	720
	Wasserstoffdruck atm	450	450
	Temperatur MV	26,5	26,5
	Durchsatz	1,1	1,0
	Benzinleistung kg/Ltr/Std	0,41	0,31
	Vergasung/Benzin+Vergasung	19 %	18 %
Benzin:	Spez.Gewicht	0,780	0,790
	Anilinpunkt	8,0	4,0
	% -100°C	35	28
	Endpunkt °C	167	165
	Vol.% Aromaten+Olefine	42	44
b-Mittelöl:			
	Anilinpunkt	-24,5	-18

Die Ergebnisse der beiden Ofen typen zeigen in der Leistung einen gewissen Unterschied, sie stimmen jedoch hinsichtlich Vergasung und Benzineigenschaften recht gut überein.

TITLE PAGE

35. Notiz über die zweistufige Herstellung von aromaten-reichem Benzin aus Steinkohleverflüssigung.
Note on the two stage production of gasoline rich in aromatics from bituminous coal liquefaction.

Frame Nos. 415 - 416

Hochdruckversuche
Fe/Lu 558

415

5. April 1941/Pr.

(18)

Notiz über die zweistufige Herstellung

von aromatenreichem Benzin aus Steinkohleverflüssigung.

In einem orientierenden Versuch wurde die Frage geprüft, ob es vorteilhaft ist, Hochleistungskraftstoff statt in einer Stufe durch Aromatisierung in zwei Arbeitsgängen herzustellen und zwar

1.) Verarbeitung von Verflüssigungsmittelöl bei 300 at auf 160°C-Benzin mit weniger als 40 Vol.% Aromaten (milde Aromatisierung);

2.) Dehydrierung des 160°C-Benzins.

Es ergab sich dabei, dass ein mit Tonerde-Cr-Mo-Kontakten mit ca. 18 % Vergasung hergestelltes Benzin -160°C mit 38 % Aromaten mit ca. 5 % Vergasung (ohne Koks- und Destillationsverluste) in der DHD-Stufe auf 50 Vol.% und mit ca. 14 % Verlust auf 85 % Aromaten gebracht werden kann. Die Abhängigkeit der Vergasung vom Aromatengehalt des DHD-Benzins zeigt Abbildung 1.

Insgesamt ergibt sich bei diesen Versuchen zwar kein Vorteil in der Vergasung, (sie ist wie bei OV_2b ca. 22 % auf Benzin + Vergasung), wohl aber in den Benzineigenschaften. Auf Grund des höheren Gesamt-C_4- und Iso-C_4-Anteils in der Vergasung der Aromatisierungsstufe und des bedeutend höheren Anteils an Niedrigsiedenden in diesem Benzin muss auf wesentlich bessere Restbenzin-Eigenschaften als beim OV_2b geschlossen werden.

In anliegender Tabelle sind die Daten des über Kontakt 7894 (akt.Ton, 10 ZnO, 10 Cr_2O_3, 4 MoO_3) hergestellten 180°-Benzins dem DHD-Benzin beim Fahren auf 85 % Aromaten gegenübergestellt.

Nach den vorliegenden Erfahrungen kann die Vergasung

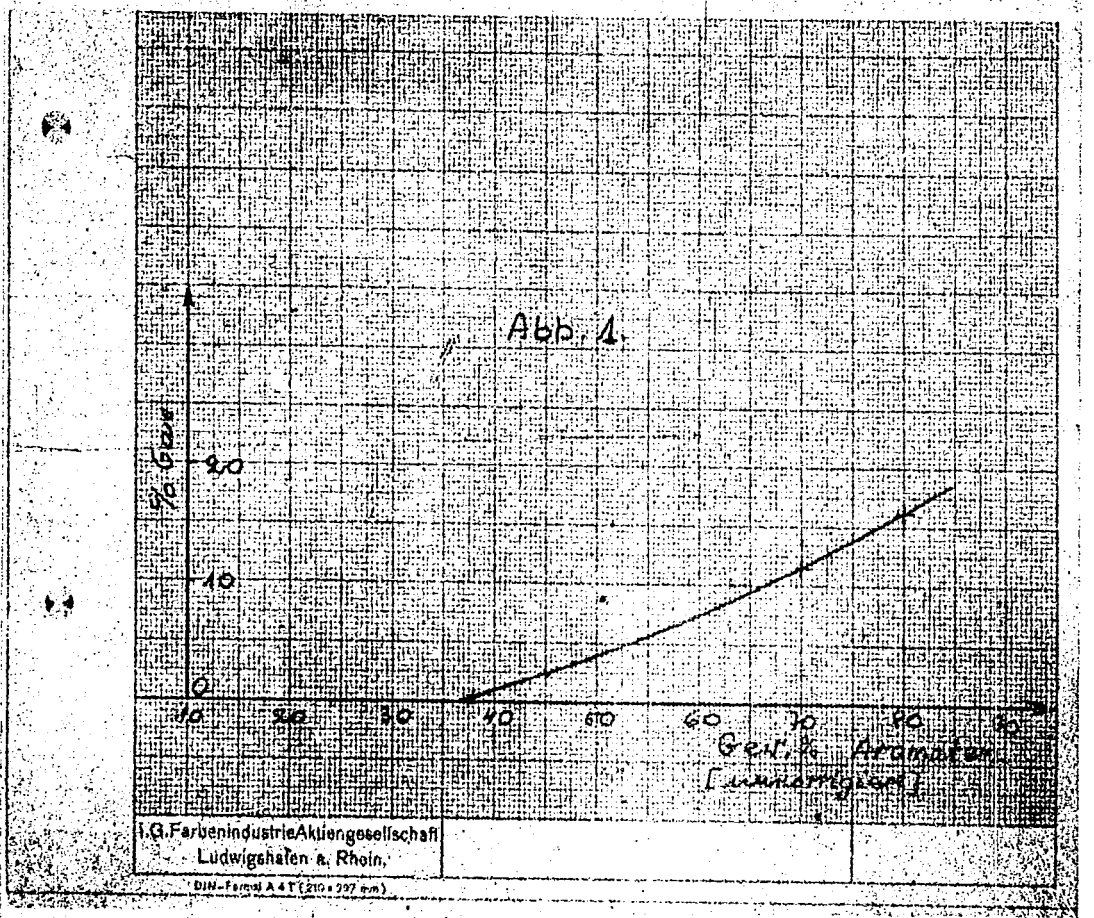
in der „Aromatisierungs-Stufe" weiter vermindert werden, wenn man auf Benzin mit noch weniger Aromaten fährt z.B. auf 30-35%. Das Restbenzin enthält dabei noch mehr Niedrigsiedende und kann weiter verbessert werden, wenn statt Tonerde- Terranakontakte verwendet werden. In der DHD-Stufe ist eine weitere Verbesserung der Ausbeute möglich, wenn nur das Schwerbenzin dehydriert wird.

gez. Petere
gez. Trofimow.

Anlagen:
1 Tabelle
1 Abbildung.

Tabelle.

Temperatur °C	Ausgangsprodukt	535
Druck atü	P 1271/7894 Benzin	29
Durchsatz	bis 180°C v.Ofen 21	0,5
Gas : Einspritzung	vom 22.10.-1.11.40	0,6
Vergasung (%/Einspritzung)		14
Spez. Gewicht Anfall	0,793	0,837
Anilinpunkt I/II °C	+ 6/46	-37/53
Siedebeginn °C	60	54
% -70°C	1	4
% -100°C	32	35
% -150°C	85	88
% -180°C	97	93
Siedeende °C/%	179	230/97
Jodzahl		6,2
% Paraffine	12	5,5
% Naphthene	48	7
% Aromaten	38	85
% Ungesättigte	2,0	2,5
Oktanzahlen		
Research-Methode	80,5	107
Motor-Methode	73,5	96
+ 0,12 Blei	84,5	-
Ofen	21	4
Datum	22.10.-1.11.40	3.12.-4.12.40
Ofenblatt	3627	3686
Bemerkung	Zusammengefallt am 14.1.41 (18020 i)	


Abb. 1
% Gew.
20
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Gew.% Aromaten
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A 4 T (210 • 297 mm)

TITLE PAGE

30. 7019-Kontaktschwund bei normalem Betrieb mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl.
Amount of catalyst 7019 loss in the normal operation with bituminous coal liquefaction middle oil.

Frame Nos. 419 - 425

Hochdruckversuche
Ps/v.Fü/Lu 558

17. Februar 1941/Pr.

(19)

7019-Kontaktschwund

bei normalem Betrieb mit Steinkohleverflüssigungs-mittelöl.

Zusammenfassung.

Zur Feststellung der Abhängigkeit des Schwundes beim Aromatisierungskontakt 7019 von der Zeit wurden von einem 9-tägigen und einem 32-tägigen Versuch die Kontaktausbauten genau untersucht.

Die wichtigsten Zahlen sind in folgender Tabelle dem Ausbaubefund von Kammer 501, die sechs Monate in Betrieb war, gegenübergestellt:

Ofen/Blatt	327/3540	330/3533	Kammer 501
Betriebsstunden	204	760	4 730
Gewichtsverlust %	6,7	12,3	28,5
davon Wasser %	3,8	6,1	10
C-Verlust aus C-Bilanz %	2,9	6,5	28

In anliegendem Kurvenblatt sind die Kontaktverluste graphisch aufgetragen.

Die Wasserabgabe des Kontaktes erfolgt danach anfangs zwar schneller als im weiteren Verlauf des Betriebes, ist aber nicht nach kurzer Zeit beendet, wie zu vermuten wäre, sondern nähert sich erst nach einigen tausend Stunden langsam einem Grenzwert.

Die Geschwindigkeit des Kohlenstoff-Abbaues beträgt etwa 2 % C in den ersten 100 Stunden und nimmt im Laufe von 700 Stunden auf etwa 0,5 % C in 100 Stunden ab und erfolgt dann offenbar über längere Zeit mit dieser Geschwindigkeit.

Bei den zwei Versuchen über 204 und 760 Betriebsstunden war das Vanadin-Chrom-Verhältnis im ausgebauten Kontakt unverändert. Ein Vanadinverlust war also danach nicht festzustellen.

Gemeinsam mit:
Dr. Günther
Dr. Graßl
Trofimov

gez. v.Füner
gez. Peters.

Anlage:
1 Kurvenblatt

Versuchsbericht:

Die Versuchsbedingungen waren:

500 ccm-Ofen; Kontakt 7019 4-6 mm Körnung

250 ati

26,5 MV = 500°C

Durchsatz 1, Rückführung 1 : 1

2 m^3 Wasserstoff je Liter Kontakt und Stunde

Einspritzprodukt: Steinkohleverflüssigungsmittelöl P 1271 mit Anilinpunkt -14°C und 18 % Phenolen.

Die 160°-Benzinleistung war bei beiden Versuchen im Mittel 0,26 bis 0,28, die Aromatenkonzentration im Benzin 50 bis 52 %, der Anilinpunkt des B-Mittelöles -17 bis -20°C.

Nach 9 bzw. 32 Tagen wurden die Versuche unterbrochen und die Kontaktausbauten untersucht.

Ausbau-Befund und Bilanz.

I. Ofen 327/3540 vom 13.-22.9.1940:

Einbau 450 ccm = 315 g mit 20,4 % Asche; 6,0 % H_2O.
In der Asche 7,5 % Vanadin = 11 % V_2O_3
32,9 % Chrom = 48 % Cr_2O_3.

Ausbau 227 g ganze Pillen mit 20,3 % Asche, 4,9 % H_2O und 8,2 % Vanadin = 12 % V_2O_3 und 32,9 % Chrom = 48 % Cr_2O_3 in der Asche;
58 g halbe Pillen mit 25,4 % Asche und 3,3 % H_2O
9 g Staub mit 38,6 % Asche und 2,6 % H_2O
294 g

Verlust 315 -294 = 21 g = 6,7 Gewichts-%.

Der Gewichtsverlust von 6,7 Gewichts-% setzt sich zusammen aus dem Wasserverlust, Verlust an Sauerstoff, der durch die Reduktion von V_2O_5 und CrO_3 zu V_2O_3 und Cr_2O_3 entstanden ist, und dem Verlust an C-Substanz.

In vorliegendem Fall beträgt der Wasserverlust allein 12 g = 3,8 %, da beim Einbau der Kontakt 25,2 g H_2O enthielt, beim Ausbau dagegen 13,2 g (Pillen 11,1 g H_2O, halbe Pillen 1,9 g und Staub 0,2 g). Der Verlust an Sauerstoff kann im Maximalfall 3,6 % betragen. Durch diese beiden primär verlaufenden Reaktionen kann somit der Gewichtsverlust befriedigend erklärt werden.

Die überschlagsweise Durchführung der C-Bilanz führt zu folgendem Ergebnis:

Eingebaut C 315 g -(8 % H_2O + 20,4 % Asche) = 225,6 g C
25,2 g C, 64,2 g C
89,4 g C

Ausgebaut C in ganzen Pillen
227 g -(4,9% H_2O+ 20,3 % Asche) = 169,8 g C
11,1, 46,1
57,2

C in halben Pillen
58 g -(3,3% H_2O +25,4 % Asche) = 41,4 g C
1,92, 14,73
16,65

C Staub
9 g -(2,6% H_2O+ 38,6 % Asche) = 5,3 g C
0,23, 3,48
3,71

216,5 g C

C-Verlust = 225,6 g -216,5 = 9,0 g = 2,9 %.

Dieser C-Verlust ist der maximale C-Verlust, da bei der Berechnung des eingebauten C die Reduktion von CrO_3 zu Cr_2O_3

in der Asche nicht berücksichtigt wurde. Vanadinverlust ist in diesem Fall nicht zu ersehen.

II. Ofen 330/3533 vom 2.9.-7.10.[illegible]

Einbau 500 ccm = 365 g mit 20,4 % Asche, 8,0 % H_2O.
In der Asche 7,5 % Vanadin = 11% V_2O_3
32,9 % Chrom = 46% Cr_2O_3.

Ausbau 280 g ganze Pillen mit 22 % Asche, 2,15 % H_2O
und 7,[illegible] % Vanadin = 10,85 % V_2O_3 und
31,4 % Chrom = 45,9 % Cr_2O_3;
30 g halbe Pillen mit 26,1 % Asche und 2,4% H_2O
10 g Staub mit 72,4 % Asche und 2,1% H_2O
320 g

Gewichtsverlust 365 -320 = 45 g = 12,3 %

Verlust an Wasser beträgt:

H_2O im Einbaukontakt 29,2 g

H_2O im Ausbau: ganze Pillen 6 g
+ halbe " 0,7 g
+ Staub' 0,2 g
6,9 g

H_2O-Verlust = 29,2 -6,9 g = 22,3 g = 6,1 %.

C-Bilanz:

Eingebaut C | 365 g -(H_2O + Asche) = 261,3 g
29,2 74,5
103,7

Ausgebaut C ganze Pill[illegible] 280 -(H[illegible] + Asche) = 213,5
[illegible] 64,5
66,5

halbe Pillen 30 -(H_2O + Asche) = 21,4
0,72 7,85
8,[illegible]2

Staub 10 -(H_2O + Asche) = 2,6
0,2 7,2
7,4

237,5

- 6 -

C-Verlust = 261,3 -237,5 = 23,8 = 6,5 % des Gesamtkontaktes = 9,1 % des C-Gehaltes.

Dieser berechnete C-Verlust ist ein Maximalwert, da hier auch der Verlust durch Ein- und Ausbau (Staub) und auch der Sauerstoff-Gewichtsverlust durch die Reduktion von CrO_3 zu Cr_2O_3 inbegriffen ist.

Zur Kontrolle der mechanischen Verluste wird die Aschebilanz durchgeführt.

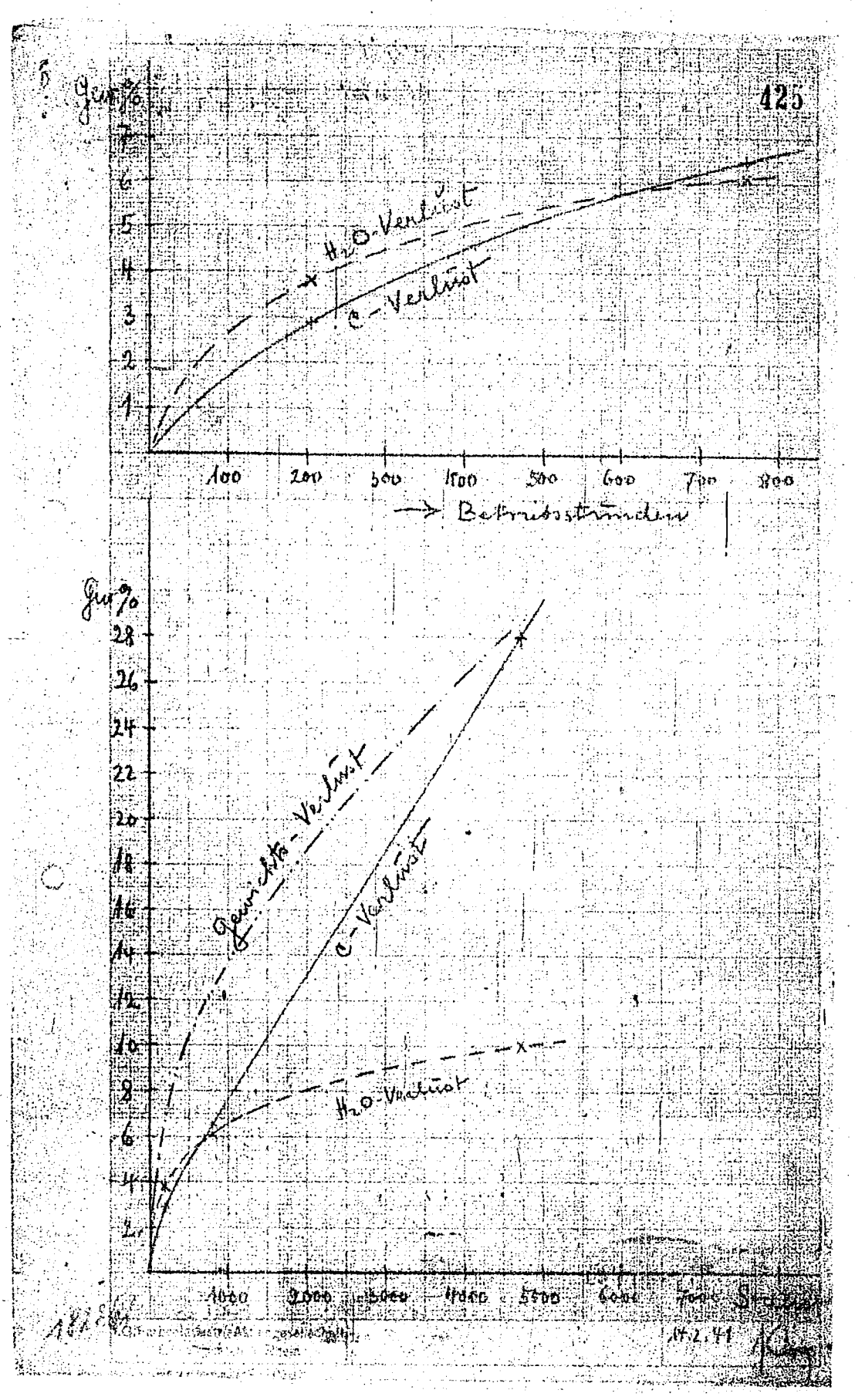
Asche im Einbaukontakt 365 x 20,4 = 74,5 g

Asche im Ausbaukontakt:

ganze Pillen	280 x 22 = 61,6 g
halbe Pillen	30 x 26,1= 7,83 g
Staub	10 x 72,4= 7,24 g
	76,67 g.

Die Aschebilanz fällt somit um 2,16 g(= 2,9 %)im Ausbau zu hoch aus und lässt keinen Schluss über die Höhe der mechanischen Verluste an Kontakt zu.

Vanadinverlust ist in den Pillen des ausgebauten Kontaktes nicht vorhanden, da das Vanadin-Chrom-Verhältnis unverändert geblieben ist.



TITLE PAGE

37. Nocheinmal zur Frage 300/600 atü.
Once more the problem 300 versus 600 atü.

Frame nos. 426 - 427

Hochdruckversuche
Lu 558

2. Januar 1941. Pa/Pf

(20)

Nocheinmal zur Frage 300/600 atü.

1.) Eine zwingende Notwendigkeit zum Einsatz der 600 atü Gasphase besteht z. B. (insbesondere für die II. Ausbaustufe in Schlesien) nicht.

2.) Losgelöst von der Frage, ob gleichzeitig das DHD-Verfahren zur Anwendung kommen soll, kann z. Zt. - wenn das Fabrikationsprogramm Hochleistungskraftstoff vorsieht - eine 600 atü Gasphase nicht empfohlen werden, weil nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse das 600 at-Gasphase-Verfahren noch nicht soweit entwickelt ist, daß man aus Steinkohle Verflüssigungsmittelöl durch Aromatisierung mit guter Leistung und niedriger Vergasung einen Kraftstoff mit 50 Vol.% Aromaten bei Endpunkt 160° erhält. Insbesondere bleibt dann noch die Frage offen, was mit dem bei der Sumpfphase-Fahrweise auf Heizöl besonders hohen Anteil an Sumpfphasebenzin zu geschehen hat.

3.) Wird neben der Hochdruckhydrierung auch das DHD-Verfahren angewandt, so genügt eine 300 at-Anlage allen derzeitigen Anforderungen für Auto und Fliegerbenzin. Verschiedene, insbesondere die unter 2.) genannten Bedenken gegen den Einsatz der 600 at Gasphase kommen aber bei gleichzeitigem Einsatz des DHD in Fortfall.

4.) Wenn man nicht den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse bei der Beantwortung der Frage zugrundelegt, sondern die Entwicklungsmöglichkeiten in Betracht zieht, so wäre der Bau einer 600 atü Gasphaseanlage m. E. aus verschiedenen Gründen sehr erwünscht.

17958

Da unsere Versuche bei 600 atü in den letzten 2 Jahren zugunsten der Absicht bei 300 atü durch Kontaktentwicklung bezw. andere Verfahren bei niedrigem Druck (DHD) dasselbe zu erreichen, wie man aus Pechverflüssigung bei 600 at erzielt, vernachlässigt worden ist, liegen z. Zt. noch keine brauchbaren Unterlagen für den Einsatz der 600 at - Gasphase auf Basis Steinkohleverflüssigung vor.

Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß man kontaktmäßig sowohl hinsichtlich der Aromatisierung als auch bezüglich der Benzinierung für 600 atü in verhältnismäßig kurzer Zeit brauchbare Versuchsunterlagen wird beschaffen können.

Es ist zu erwarten, daß man bei 600 at bei der Benzinierung, sei es in einer, sei es in 2 Stufen wahrscheinlich eine Verminderung der C_1 bis C_3 - Vergasung gegenüber 300 at, eine geringe Erhöhung der Gesamt - C_4 - Ausbeute und eine gewisse Erhöhung der Leistung erzielen wird.

Bei der Aromatisierung gibt der Aktivkohlekontakt bei 600 at höhere Leistung als bei 300 bei nicht sehr verschiedener Benzinqualität. Es besteht aber kein Zweifel, daß es bald gelingen muß, auch einen kohlefreien Aromatisierungskontakt zu entwickeln, der bei 600 at allen Anforderungen genügt.

Der Bau einer 600 atü-Anlage hätte u.a. auch den Vorteil, daß man der Schwerölverarbeitung über fest angeordnetem Kontakt mehr Aufmerksamkeit schenken könnte, und daß man hinsichtlich der Sparmetalle bei der Kontaktentwicklung mehr Spielraum hätte.

gez. Peters

TITLE PAGE

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

TITLE PAGE

38. Über die Abhangigkeit der Mischoktanzahl vom Grundbenzin.
The dependence of the mixture octane number on the starting gasoline.

Frame Nos. 427/A - 427/D

Hochdruckversuche
Lu 558

Über die Abhängigkeit der Mischoktanzahl vom Grundbenzin.

Weil die Oktanzahl von Gemischen sich nicht linear verhält, hat man den Begriff Mischoktanzahl eingeführt. Infolge eben dieser Nichtlinearität ändert sich die Mischoktanzahl mit der Konzentration.

Es wird nun gezeigt, daß aus der Konzentrationsabhängigkeit der Mischoktanzahl auch eine Abhängigkeit vom Grundbenzin folgt. Es wird versucht, gewisse Gesetzmäßigkeiten aufzustellen. An einem Beispiel Olefin-Paraffin-Isoparaffin wird die Mischoktanzahl von Isooktan bezogen auf ein Olefinhaltiges Grundbenzin abgeleitet. Der bekannte Abfall der Mischoktanzahl von Olefin (inparaffinischen Grundbenzin) bewirkt daß Isooktan in olefinhaltigem Grundbenzin bei kleinen Konzentrationen nur den Mischwert 90 hat, und erst bei höheren Konzentrationen auf 100 ansteigt.

Auf Grund des Gleichheitssatzes, nämlich der Hypothese, daß " zwei Benzine von gleicher Oktanzahl ein Mischbenzin von gleicher Oktanzahl ergeben", kann aus dem bekannten Verhalten der Zweiergemische

a) Heptan-Isooktan

b) Heptan-Olefin

das Verhalten entsprechen der Dreiergemische abgeleitet werden. In Fig. I. sind diese Zweiergemische dargestellt. Das Gemisch a) Heptan-Isooktan verhält sich definitionsgemäß linear, das Gemisch b) Heptan-Olefin ist schematisiert, indem ein gleichmäßiger Abfall der Mischoktanzahl des Olefins von 140 auf 80 angenommen ist.

427B ~~424~~

Die Oktanzahl von Dreiergemischen ergibt sich nun mit Hilfe des Gleichheitsgesetzes, indem man nach Fig. 2. das Dreiergemisch in zwei Zweiergemische von gleicher Oktanzahl zerlegt denkt.

Beispielsweise kann das Dreiergemisch

40 % Isooktan, 19 % Olefin, Rest= 41% Heptan(Punkt 0 Fig.2) zerlegt werden in die Gemische

Olefin-Heptan 56:44 und

Isooktan-Heptan 60:40 (Punkte ☒)

die beide O.Z. 60 haben, womit die O.Z. des Dreiergemisches zu 60 berechnet ist.

Auf diese Weise wurde das Verhalten von Isooktan und Olefin gegen ein paraffinisches Grundbenzin von O.Z. 80 einerseits und gegen ein olefinisches Grundbenzin von O.Z. anderseits berechnet und aufgetragen (Fig. 3.u.4.).

Bei paraffinischem Grundbenzin (Fig.3) verhält sich Isooktan unverändert (Misch-Oktanzahl = 100), während das Olefin jetzt bei kleinen Konzentrationen eine Mischoktanzahl von 120 statt sonst 140 hat.

Bei olefinischem Grundbenzin (Fig.4.) ist auch Isooktan verändert. Es hat bis ca 40 % nur Mischoktanzahl 90 und steigt erst bei höheren Konzentrationen auf seinen sonstigen Wert 100. Das Olefin hat bei kleinen Zusätzen Misch.-O.Z. 103 gegen sonst 120 bezw. 140.

Es ergibt sich, daß das "Gleichheitsgesetz" geeignet ist, Zusammenhänge bei komplizierteren Mischungen (mehr als 2 Komponenten zu klären, sodaß es von Interesse wäre, seinen Gültigkeitsbereich zu überprüfen.

gez. Schneider

2 Figurenblätter.

Fig 1. Grundkurven 427C

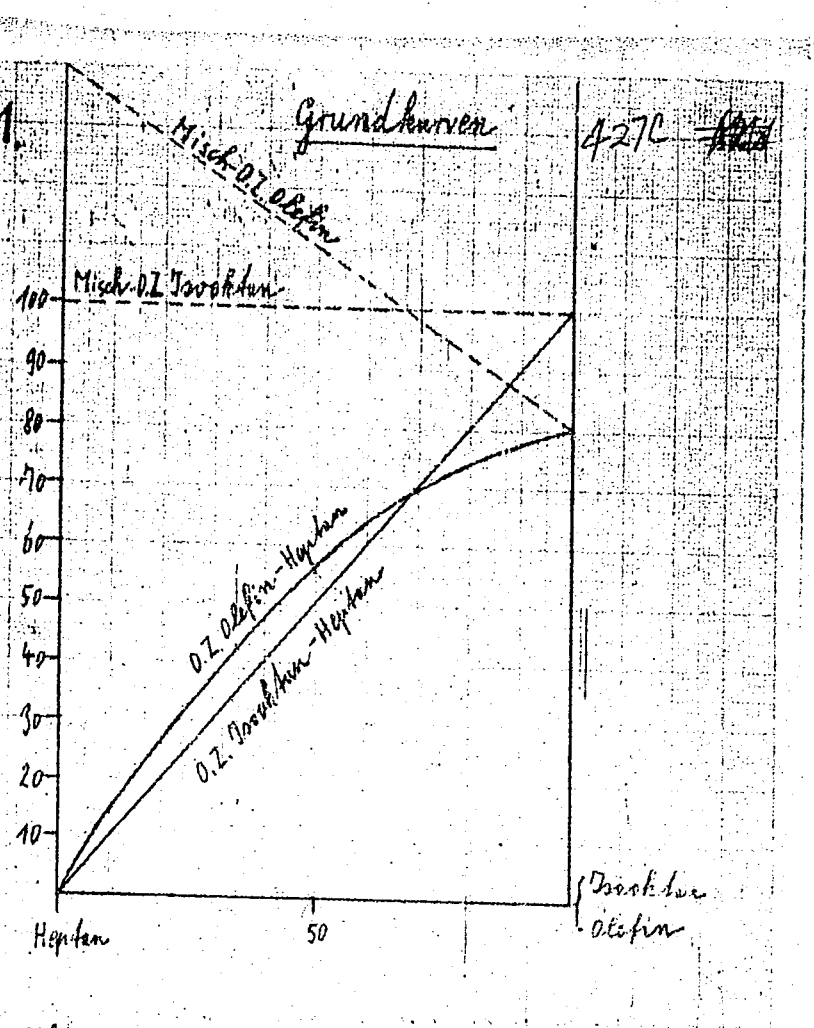


Fig. 2.

Diagramm für Dreistoffgemische

Das Dreistoffgemisch ⊕ besteht aus

Olefin – Heptan 56 : 44 } beide
und Isooktan – Heptan 60 : 40 } O.Z. 60

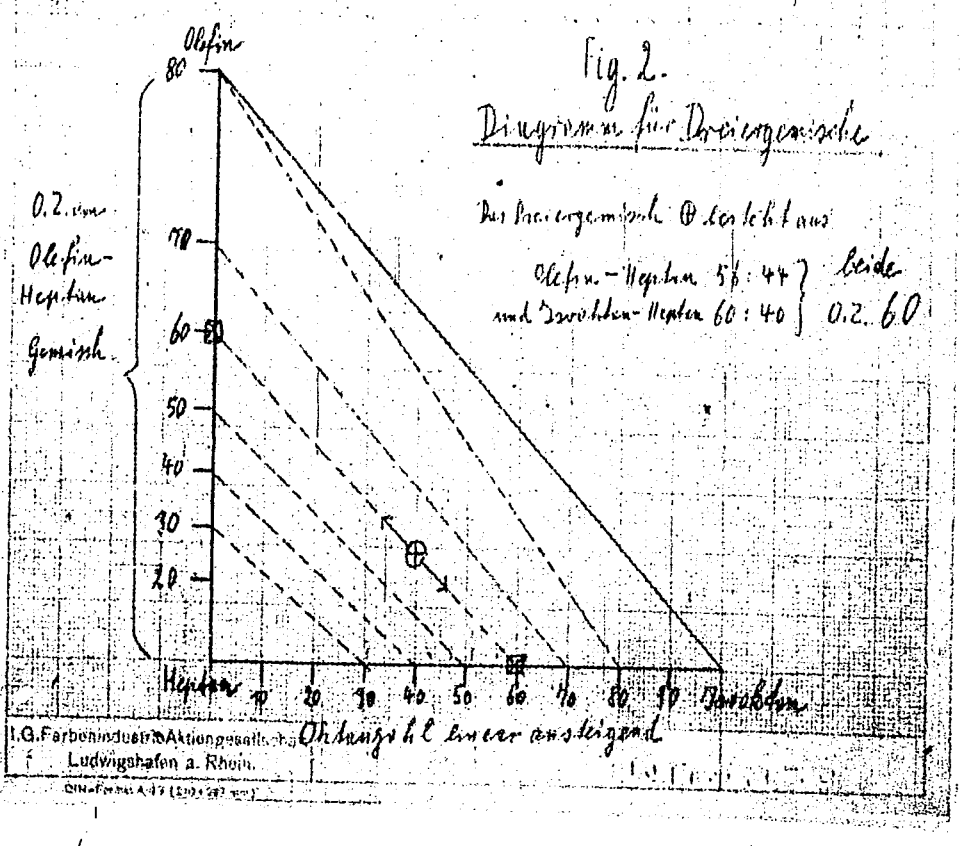


Fig 3. Paraffinisches Grundbenzin von O.Z. 50. 427D

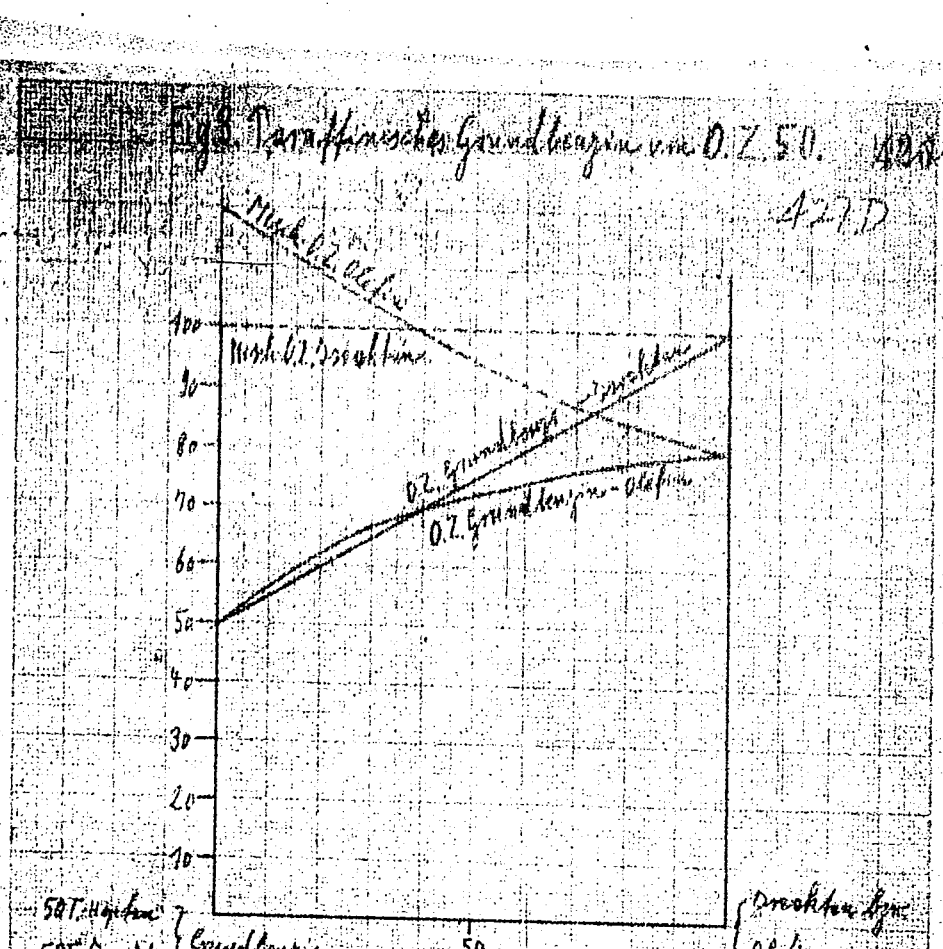
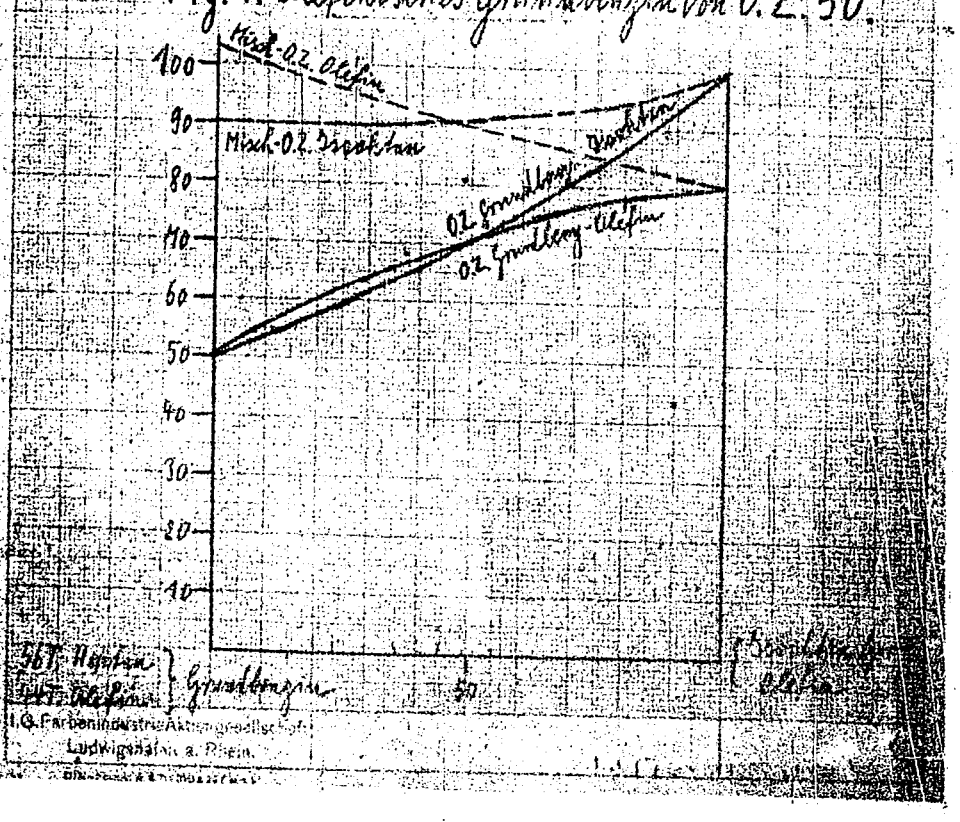


Fig. 4. Olefinisches Grundbenzin von O.Z. 50.



TITLE PAGE

39. Oktanzahlen der Paraffine.
Octane numbers of the paraffines.

Frame nos. 427E - 436

1 Durchschlag

427/E. 12. 40. Tl/Pf.

(2) Oktanzahlen der Paraffine.

Wie aus Kurvenblatt I ersichtlich, nimmt mit steigendem Atomgewicht die Oktanzahl im allgemeinen ab. Eine Ausnahme macht der Übergang vom 2,2-Dimethylpropan C-C(C)(C)-C zum 2,2-Dimethylbutan C-C(C)(C)-C-C, wo die Oktanzahl steigt. Die Oktanzahlen für Paraffine mit verzweigten Ketten liegen höher als die der Paraffine mit geraden Ketten bei gleicher Anzahl der C-Atome (Kurvenblätter Ie und If):

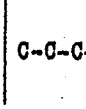
	C_4 Mot.	Res.	Misch-OZ.
C-C(C)-C	100	99	—
C-C-C-C	90	92	60

	C_5 Mot.	Res.	Misch-OZ.
C-C(C)-C	—	83	116
C-C(C)-C-C	90	90	92
C-C-C-C-C	70	64	—

	C_6 Mot.	Res.	Misch-OZ.
C-C(C)-C-C	—	95	101
C-C(C)-C(C)-C	—	95	124
C-C(C)-C-C-C	—	—	84
C-C-C-C-C-C	33	59	29

	C_7 Mot.	Res.	Misch-OZ.
C-C(C)-C-C-C	—	93	80
C-C(C)-C(C)-C-C	—	85	94
C-C(C)-C-C-C-C	—	64	55
C-C-C-C-C-C-C	0	0	0

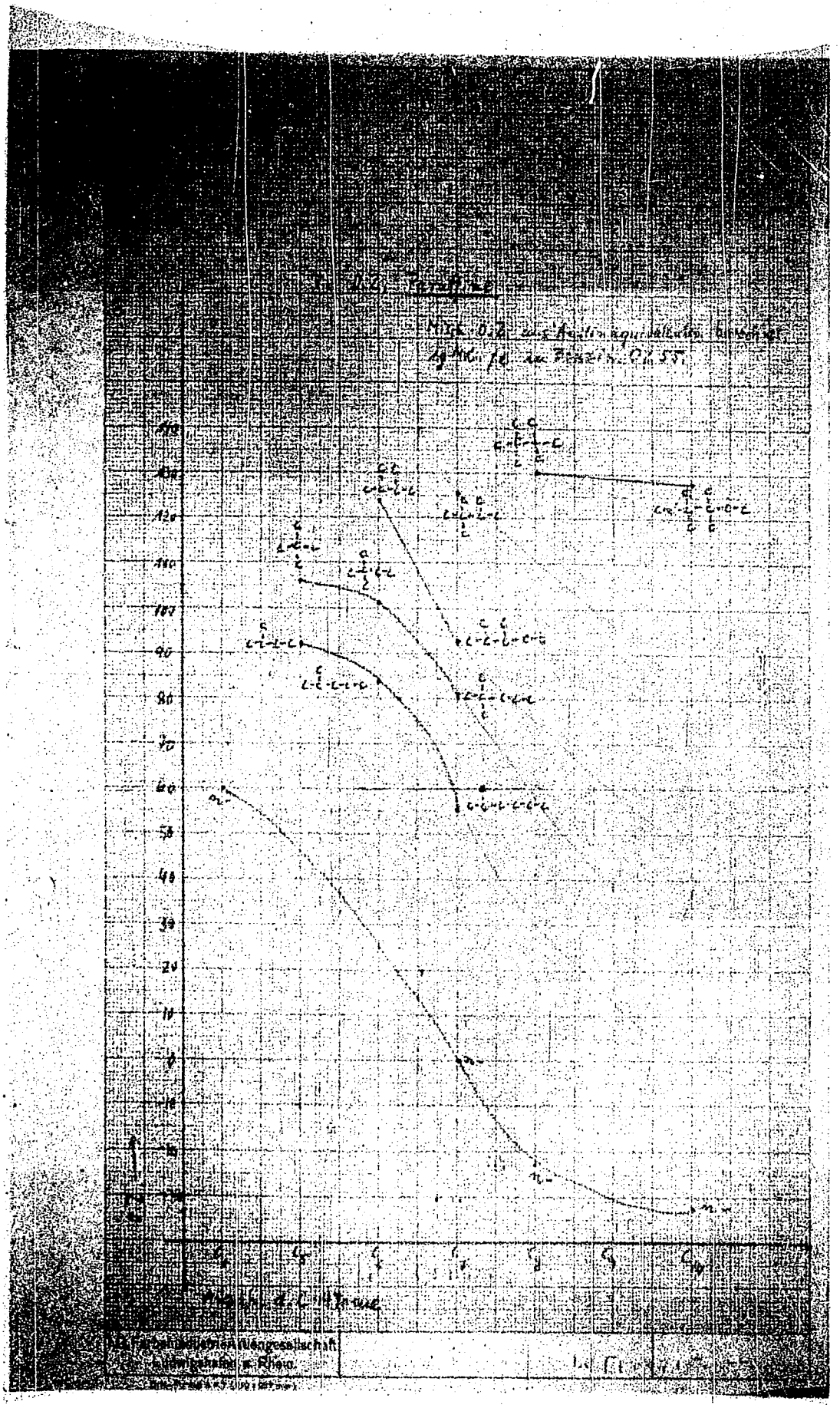
1824

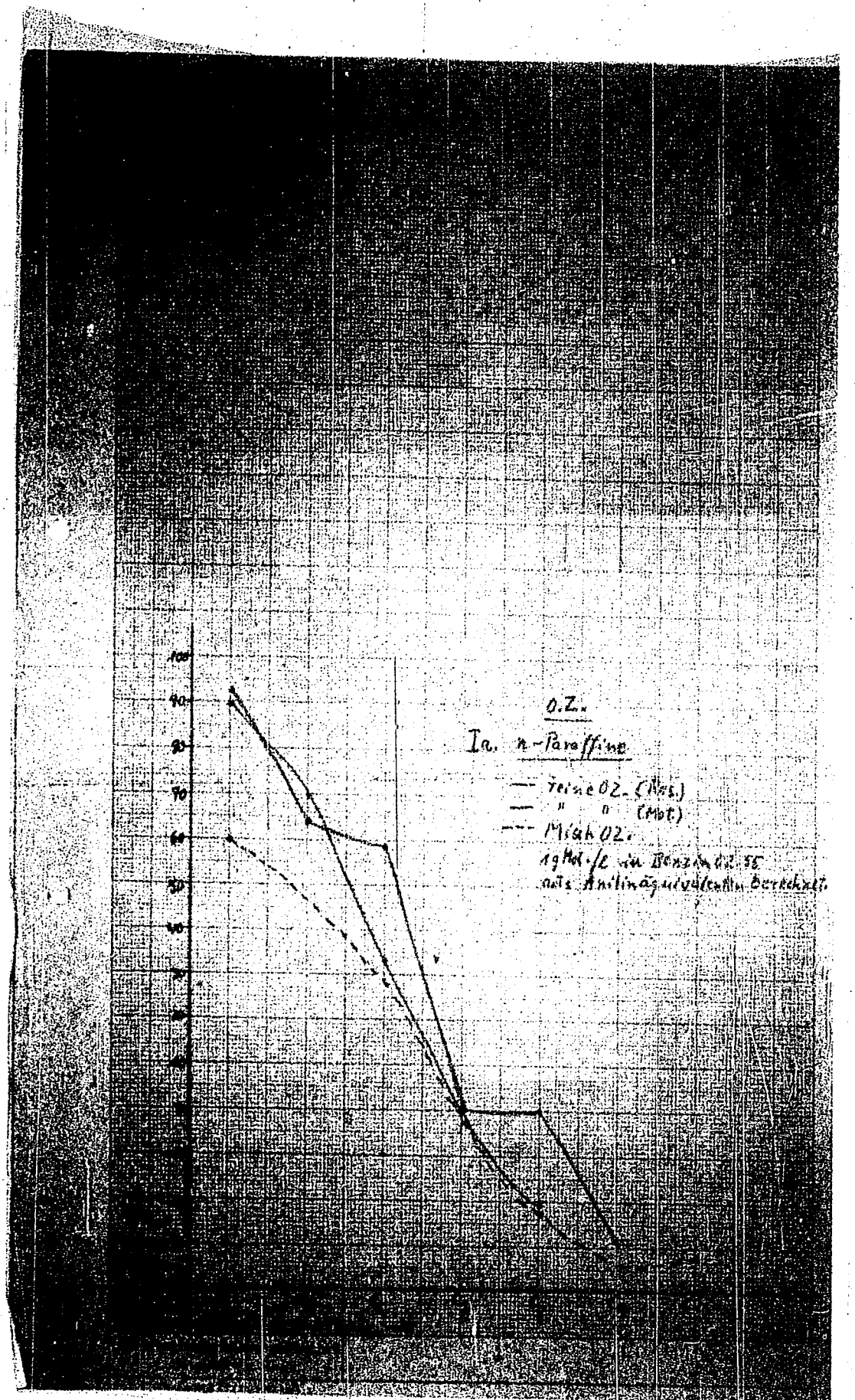
	C8		
	Mot.	Res.	Misch-OZ.
	100	100	--
	-20	0	- 22

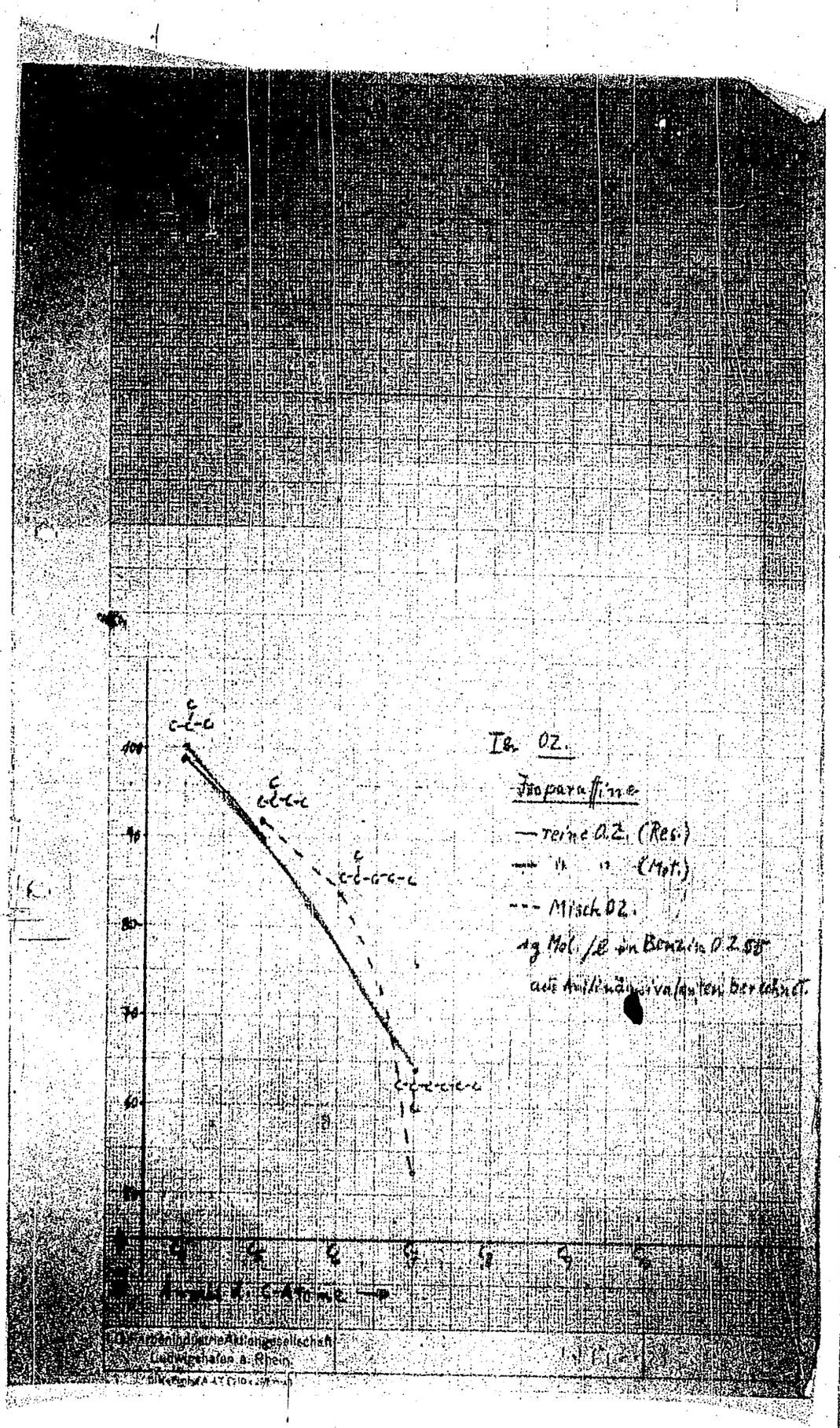
Auf den Kurvenblättern Ia - Id sind außer den reinen Oktanzahlen für die Paraffine auch die Mischoktanzahlen eingetragen.

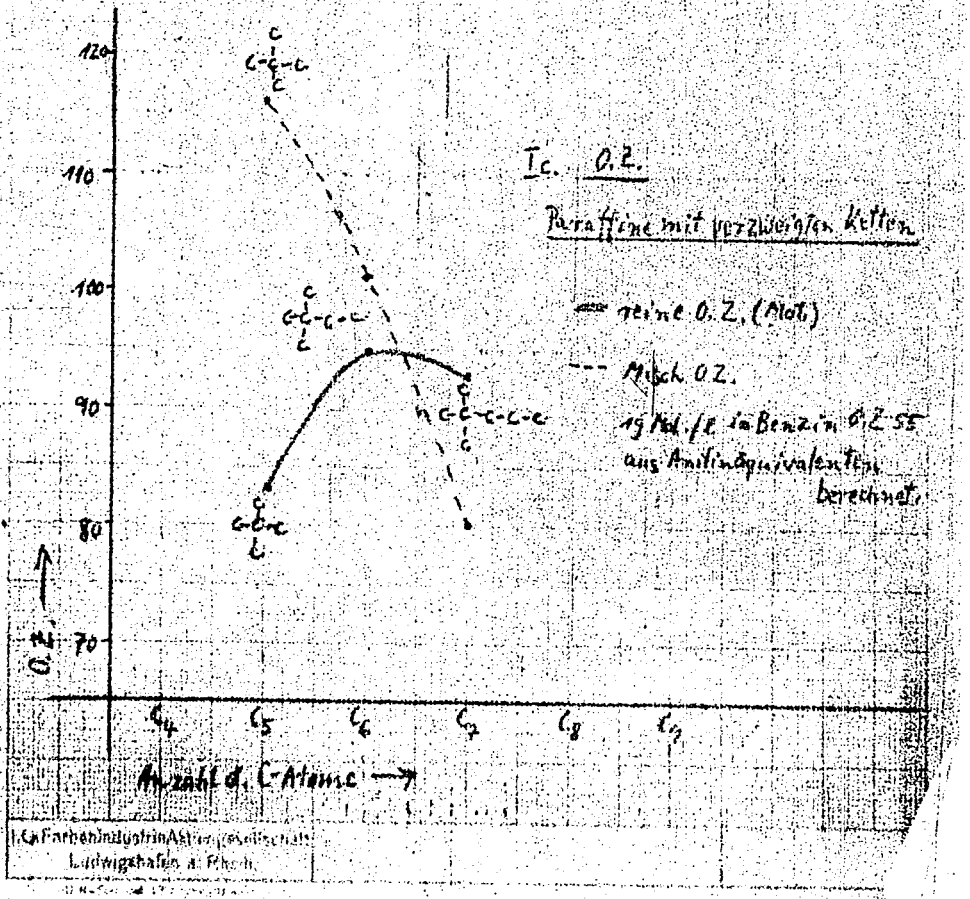
Außer bei den n-Paraffinen liegen die Mischoktanzahlen bei den niederen Gliedern oberhalb der reinen Oktanzahlen; jedoch fallen sie mit zunehmendem Molekulargewicht stärker ab als die reinen Oktanzahlen, so daß die Mischoktanzahlen bei den höheren Homologen weit unterhalb der reinen Oktanzahlen liegen und zwar ist das um so mehr der Fall je verzweigter die Kette ist. Dasselbe geht auch aus Kurvenblatt I g hervor, auf dem die Oktanzahl gegen die Mischoktanzahl aufgetragen ist. Der Abfall der Linie für 2,2-Dimethyl-propan und 2,2-Dimethylbutan kommt durch das obenerwähnte Ansteigen der reinen Oktanzahl für diese beiden Stoffe zustande.

Lit. Science of Petroleum.
Egloff, Brennstoffchem. 18, 115
I.C.I.-Bericht Nr. 115 747
Dr. Pier, Vortrag Luftfahrtforschung.




O.Z.
Ia. n-Paraffine
— reine O2- (Mus.)
— " " (Mot.)
--- Misch O2.
1 g Mol·/ℓ in Benzin O.Z. 55
aus Anilingleichgewichts-Berechnung


C
C-C-C
C
C-C-C-C
C
C-C-C-C-C
C-C-C-C-C-C
Ig. OZ.
Isoparaffine
— reine O.Z. (Res.)
— " " (Mot.)
--- Misch OZ.
1g Mol./l in Benzin O.Z. 58
aus Antiklopfäquivalenten berechnet.
Anzahl der C-Atome
Ludwigshafen a. Rhein



Tc. O.Z.

Paraffine mit verzweigten Ketten

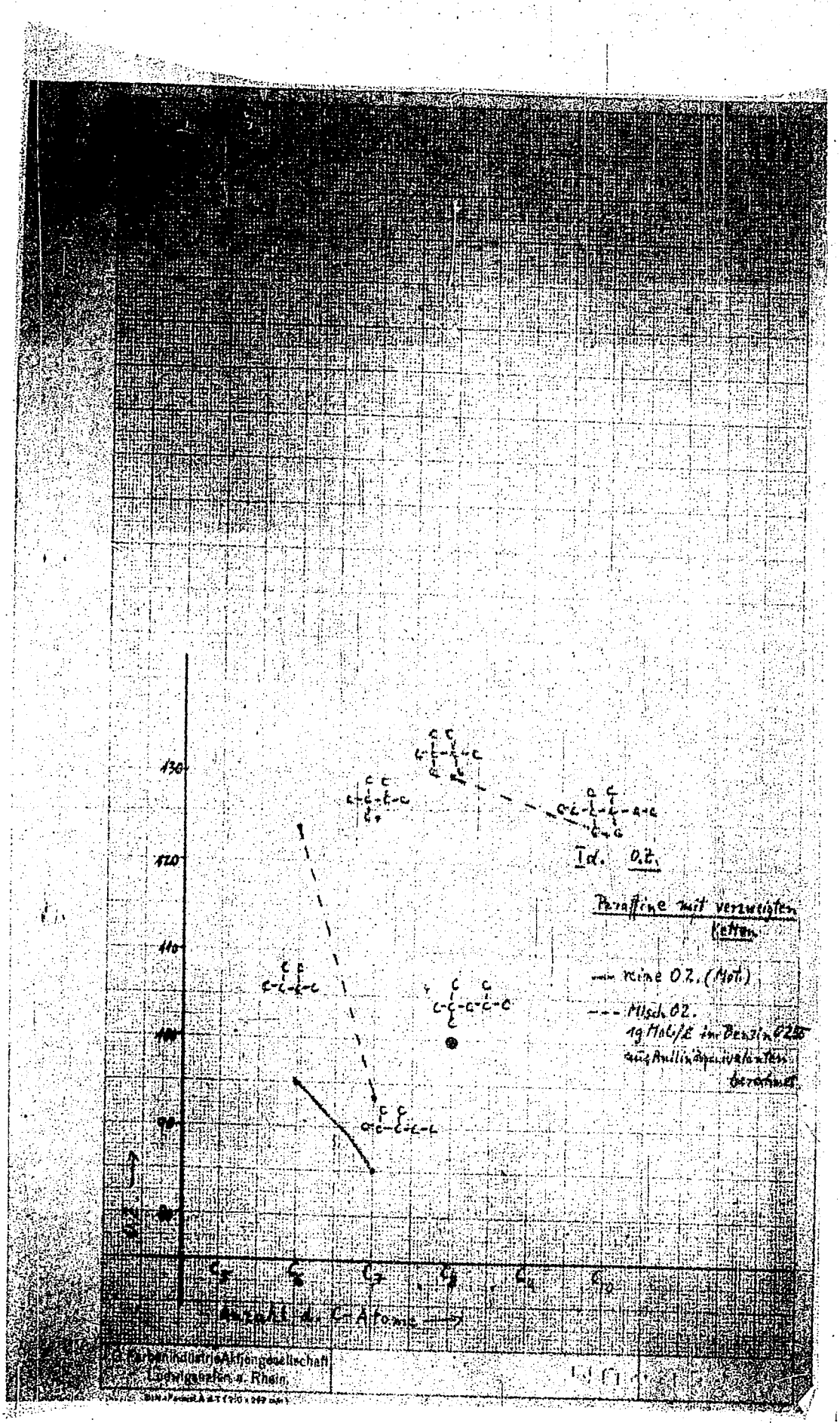
— reine O.Z. (Mol%)

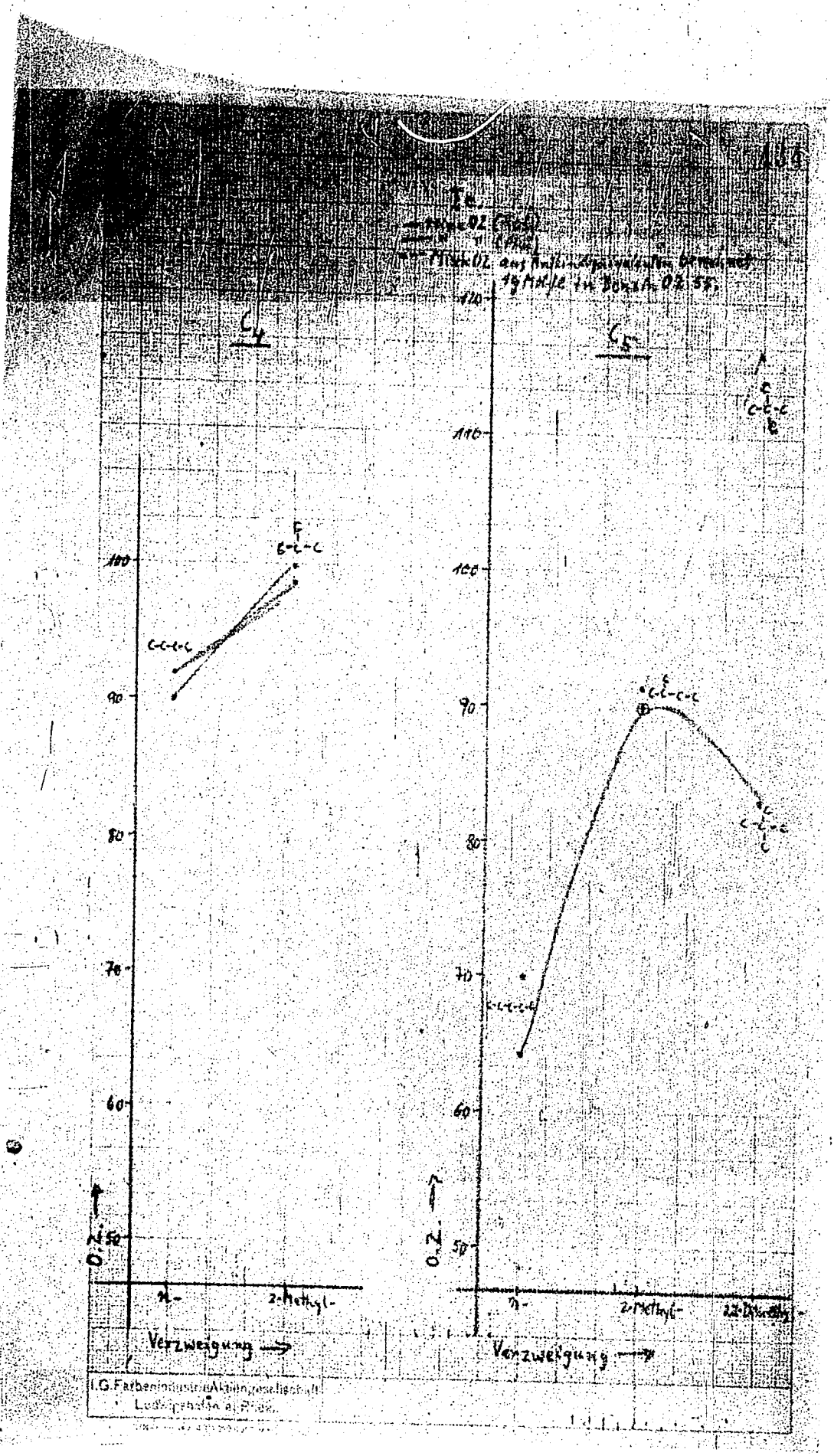
--- Misch O.Z.

1g Mol/l in Benzin O.Z. 55

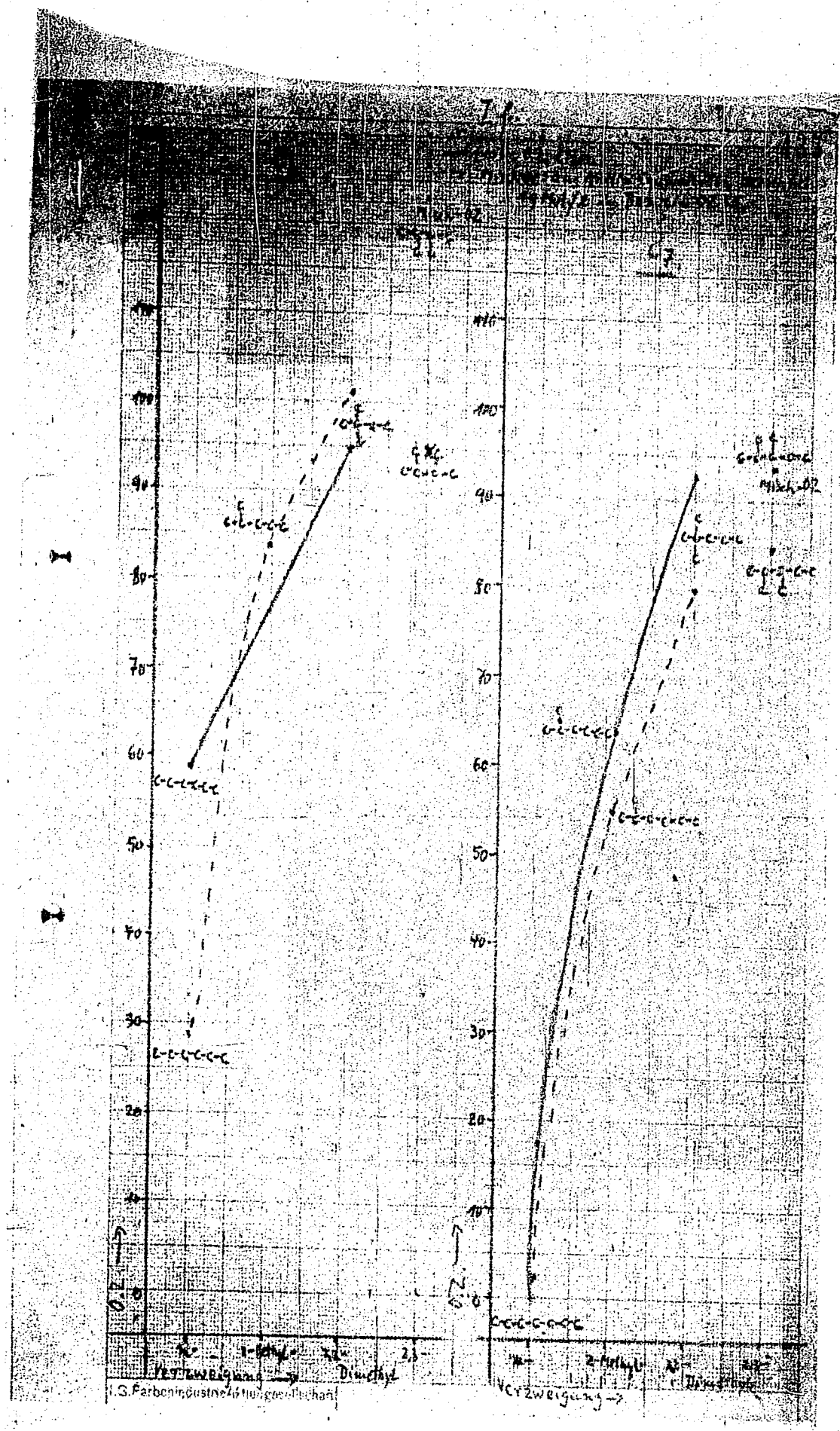
aus Antiäquivalenten berechnet.

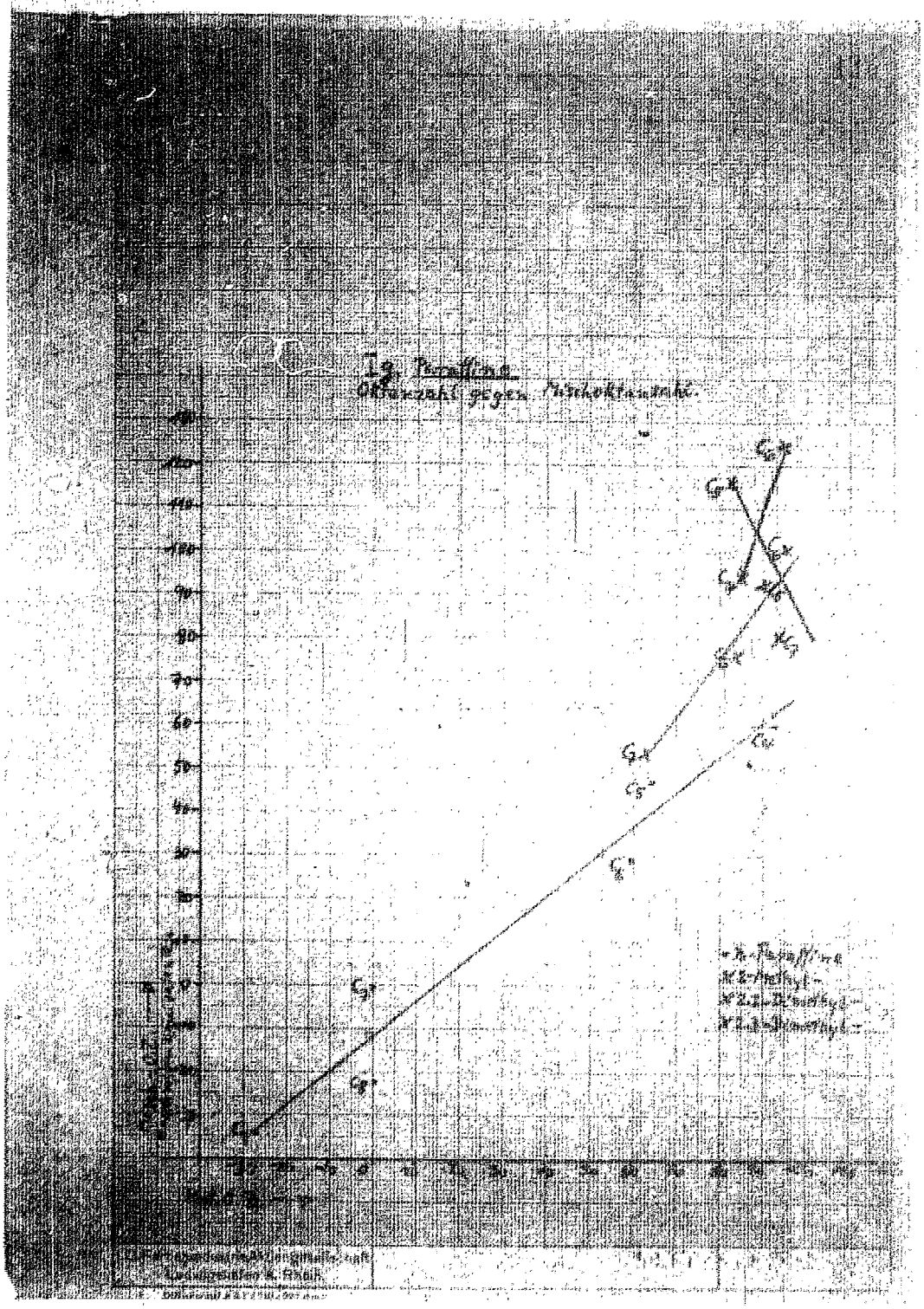
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein


130
120
110
100
90
80
C5
C6
C7
C8
C9
C10
Anzahl der C-Atome
Id. O.Z.
Paraffine mit verzweigten Ketten.
— reine O.Z. (Mott)
--- Misch. O.Z.
1g HCl/E im Benzol x 6228
aus Anilinäquivalenten bestimmt
C. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein


Verzweigung →
Dimethyl
Verzweigung →



TITLE PAGE

40. Oktanzahlen von Aromaten.
Octane numbers of aromatics.

Frame Nos. 437 - 446

Hochdruckversuche
Lu 558

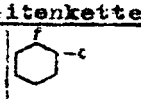
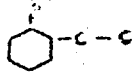
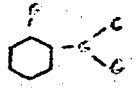
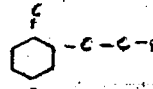
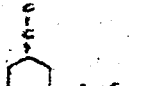
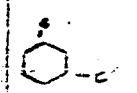
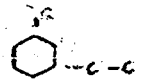
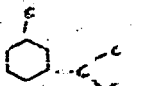
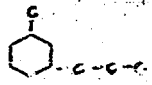
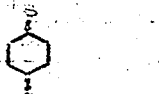
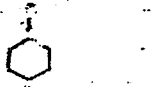
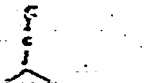
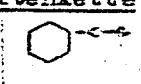
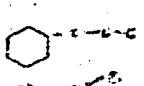
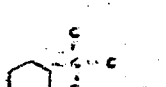
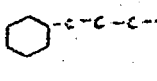
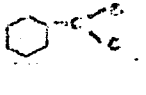
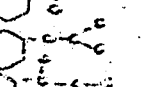
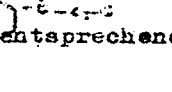
5.Dezember 1940 Ha/H.

(3) **Oktanzahlen von Aromaten.**

Wie aus den Kurvenblättern II-IIe hervorgeht, nimmt die Oktanzahl der Benzolhomologe mit steigendem Atomgewicht zu, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder stark ab. Dabei ist die Anzahl der Seitenketten und die Art der Verzweigung von bedeutendem Einfluß. Mit zunehmender Anzahl von Seitenketten steigt die Oktanzahl an, sie fällt aber mit wachsender Kettenlänge, spätestens vom Propylbenzol ab und zwar die der n-Homologen stärker als die der iso-Verbindungen. Die Mischoktanzahlen liegen höher als die reinen Oktanzahlen und zwar umsomehr je größer die Oktanzahl ist.

Betrachtet man Kohlenwasserstoff mit gleicher Anzahl von C-Atomen unter Berücksichtigung der Stellung der Seitenketten am Benzolkern (Kurvenblätter IIc-IIg), so ergibt sich, daß die Oktanzahl beim Übergang von der o-über die m-zur p-Stellung zunimmt. Bei drei Seitenketten hat die symmetrische 1.3.5-Stellung einen besseren Oktanwert als die 1.2.4-Stellung. Je mehr C-Atome eine der Seitenketten enthält, desto tiefer liegen die Werte für die o-, m-und p-Stellungen, wobei auch hier die unverzweigten Ketten wieder tiefere Werte geben als die verzweigten; eine Ausnahme macht nur der Übergang vom Isopropylbenzol zum n-Propylbenzol. Sind bei zwei Seitenketten die C-Atome gleichmäßig auf beide Ketten verteilt, dann ist die Oktanzahl besser als bei verschieden langen Ketten. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Mischoktanzahlen (aus Anilinäquivalenten berechnet)[1]:

[1] molare Lösung

	C_8	C_9	C_{10}		
	Misch-OZ	Misch-OZ	Misch-OZ	Misch-OZ	Misch-OZ
2 Seitenketten					
ir		 144 (140)	 117 (113)	 152 (148)	 145 (141)
sek-	 144 (140)	 130 (126)	 131 (127)	 139 (135)	
p	 137 (133)	 147 (143)	 134 (130)	 130 (126)	 158 (154)
3 Seitenkette					
n	 128 (124)	 136 (132)	 130 (126)	 115 (111)	
sek-		 128 (124)	 119 (115)		
			 115 (111)		

1) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die entsprechenden gesättigten Naphthene.

Lit.: Lovell, Campbell, Boyd, Ind Eng-Chem 26,475
ICI-Bericht Nr. 115 747
Dr. Pier, Vortrag "Aromatenkraftstoff"
Dr. Bütefisch, Vortrag "Luftfahrtforschung"
Egloff, Brennstoffchem. 18, 115
Thiemann, Brennstoff,-u. Wärmewirtschaft 22, 146

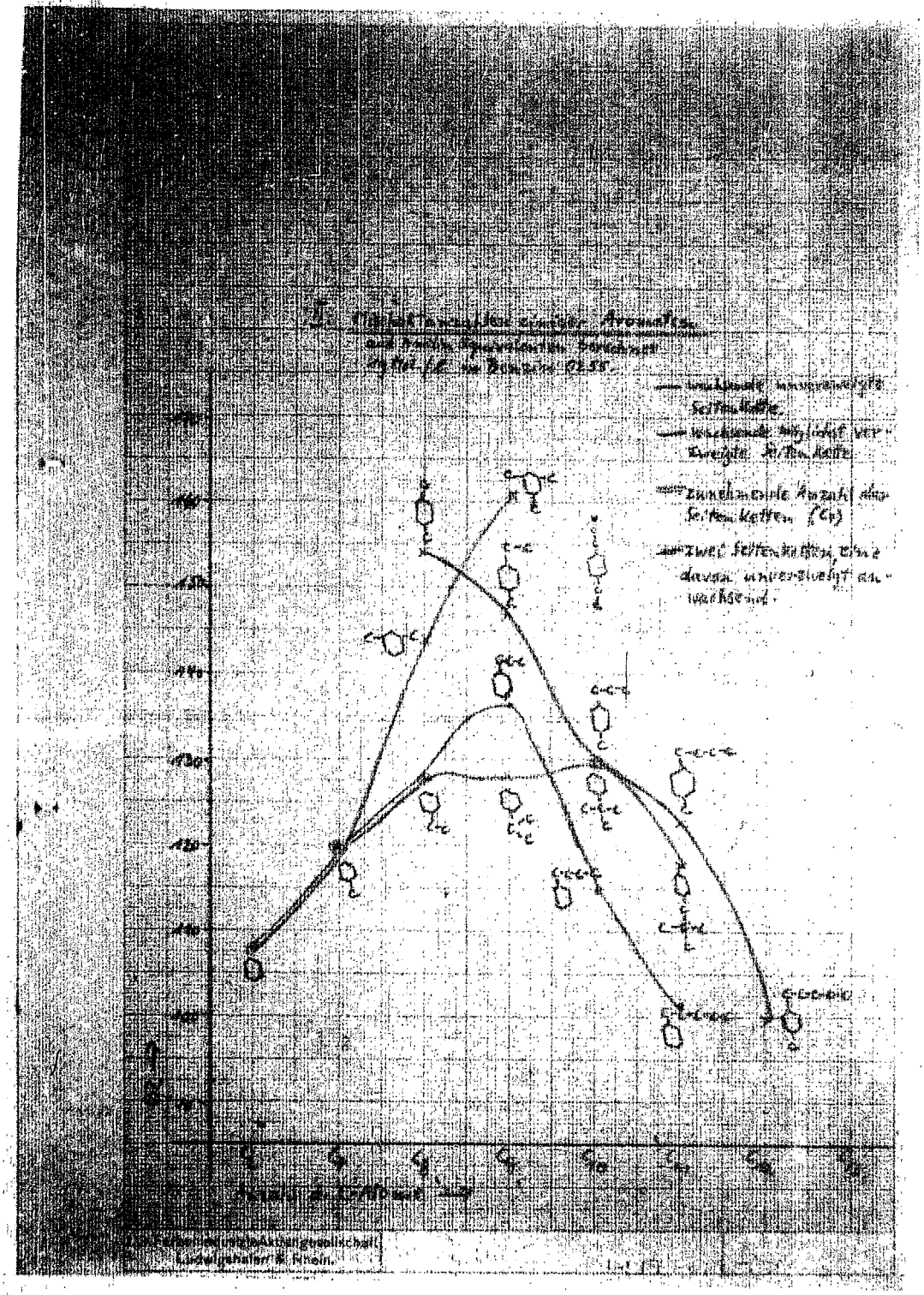
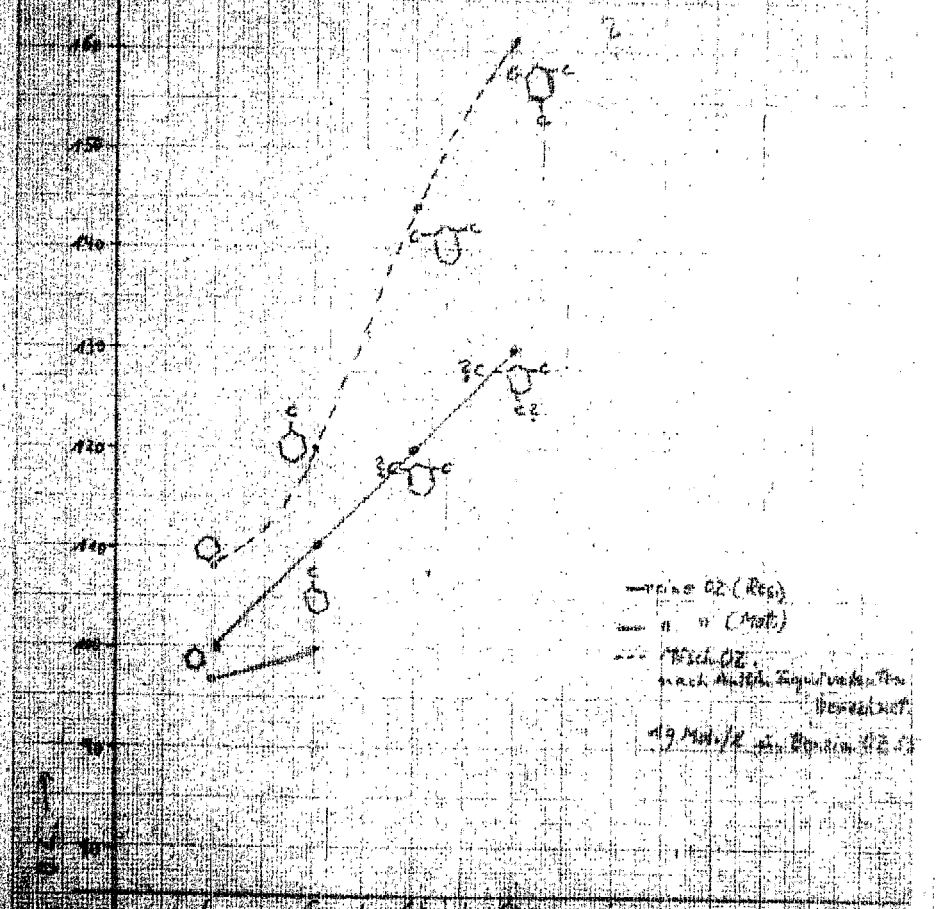

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Fig. 4. O.Z.

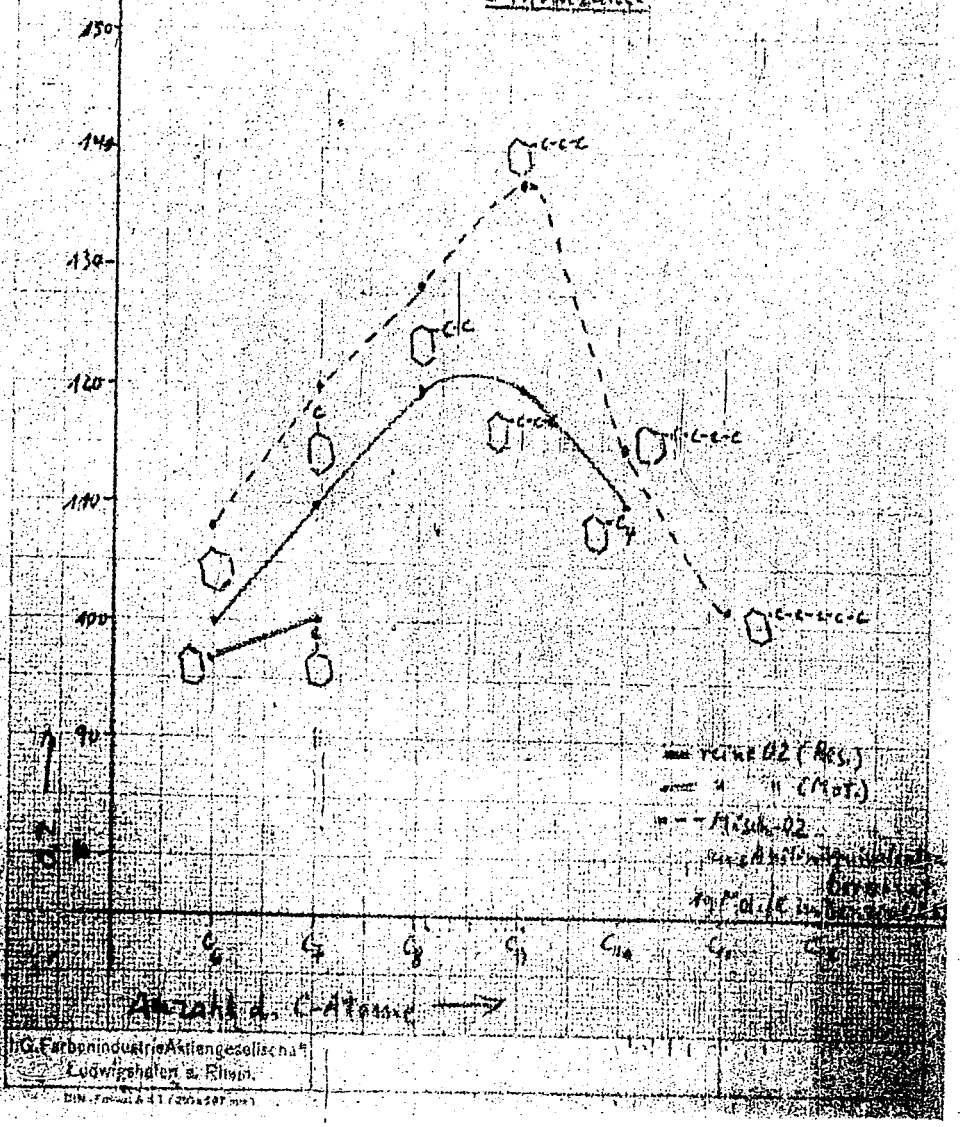
Aromaten mit mehreren Seitenketten von mind. 4 C-Atom...



—— reine OZ (Reg.)
— " " (Mat.)
--- Mech. OZ.
nach Abzug Equivalente...
berechnet
19 Mg KOH/g ... Phenol (12 C)

Nr. 6. OZ.

Aromaten mit 1 unverzweigten Seitenkette von wachsender C-Atomzahl

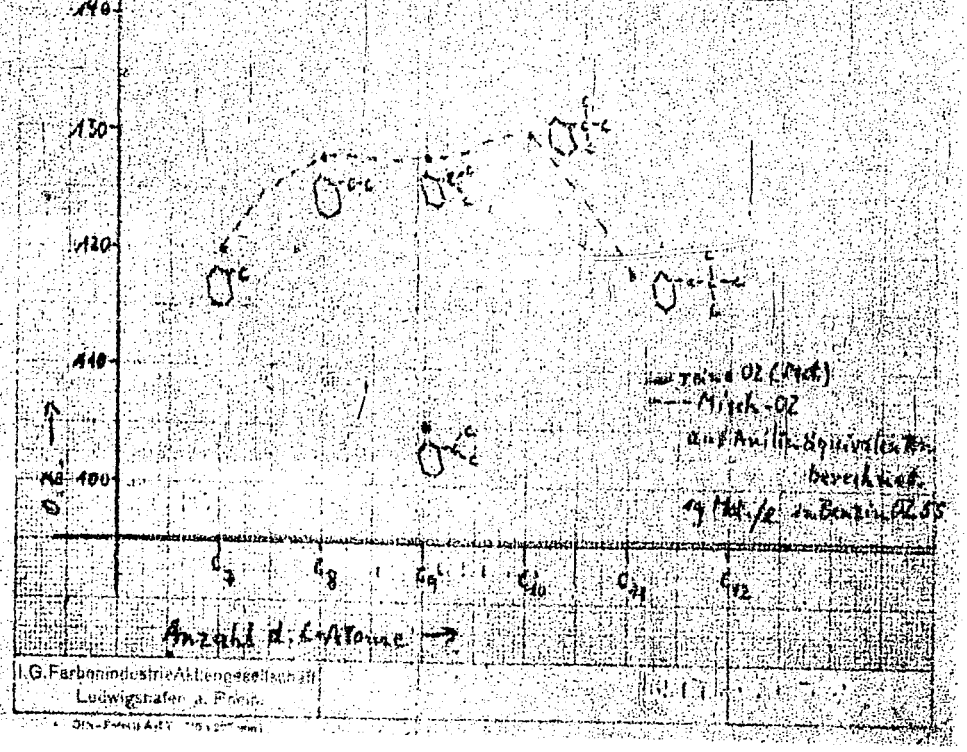


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Fig. 4

O.Z.

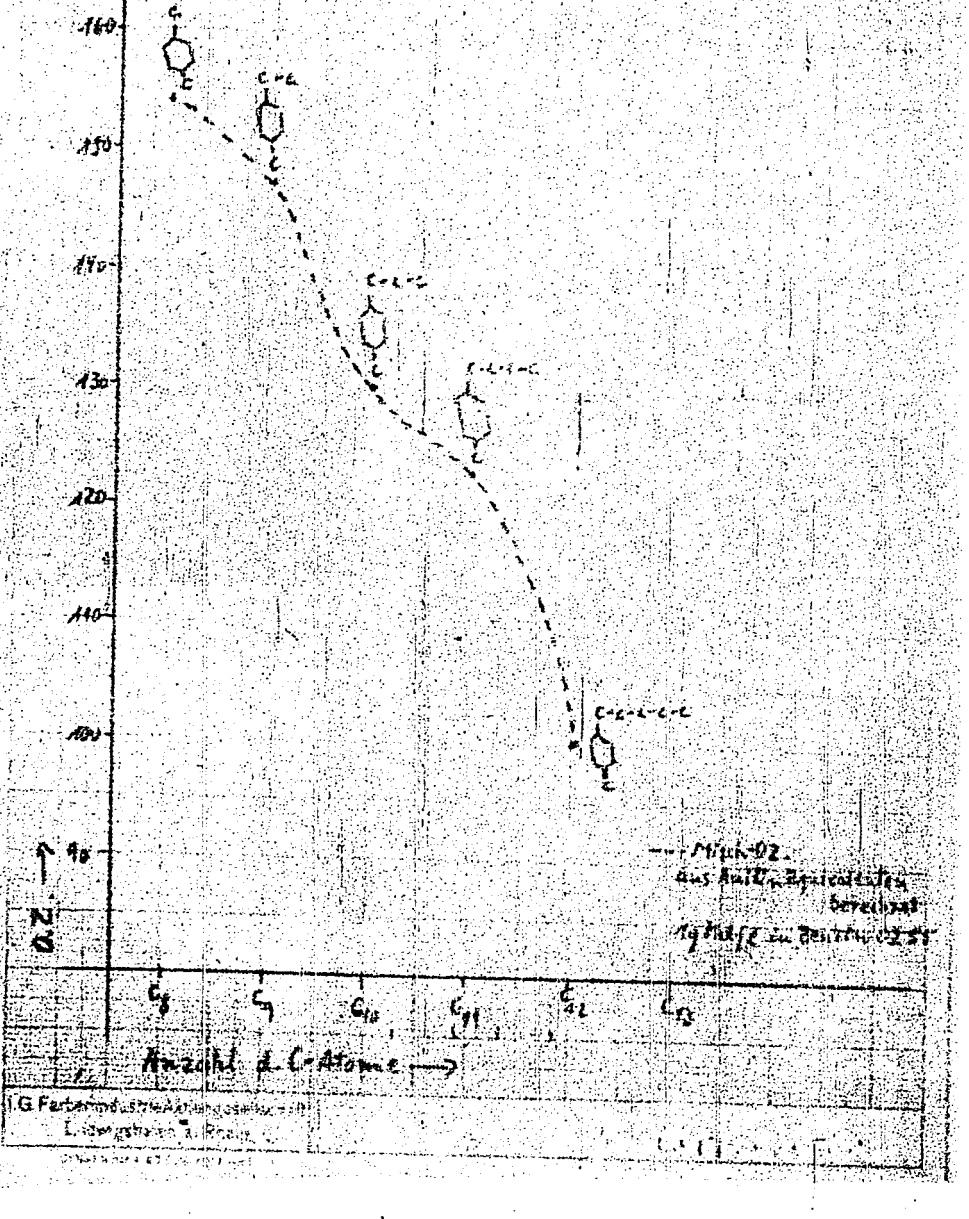
Aromaten mit 1 Seitenkette unter größtmöglicher Verzweigung bei wachsender C-Anzahl



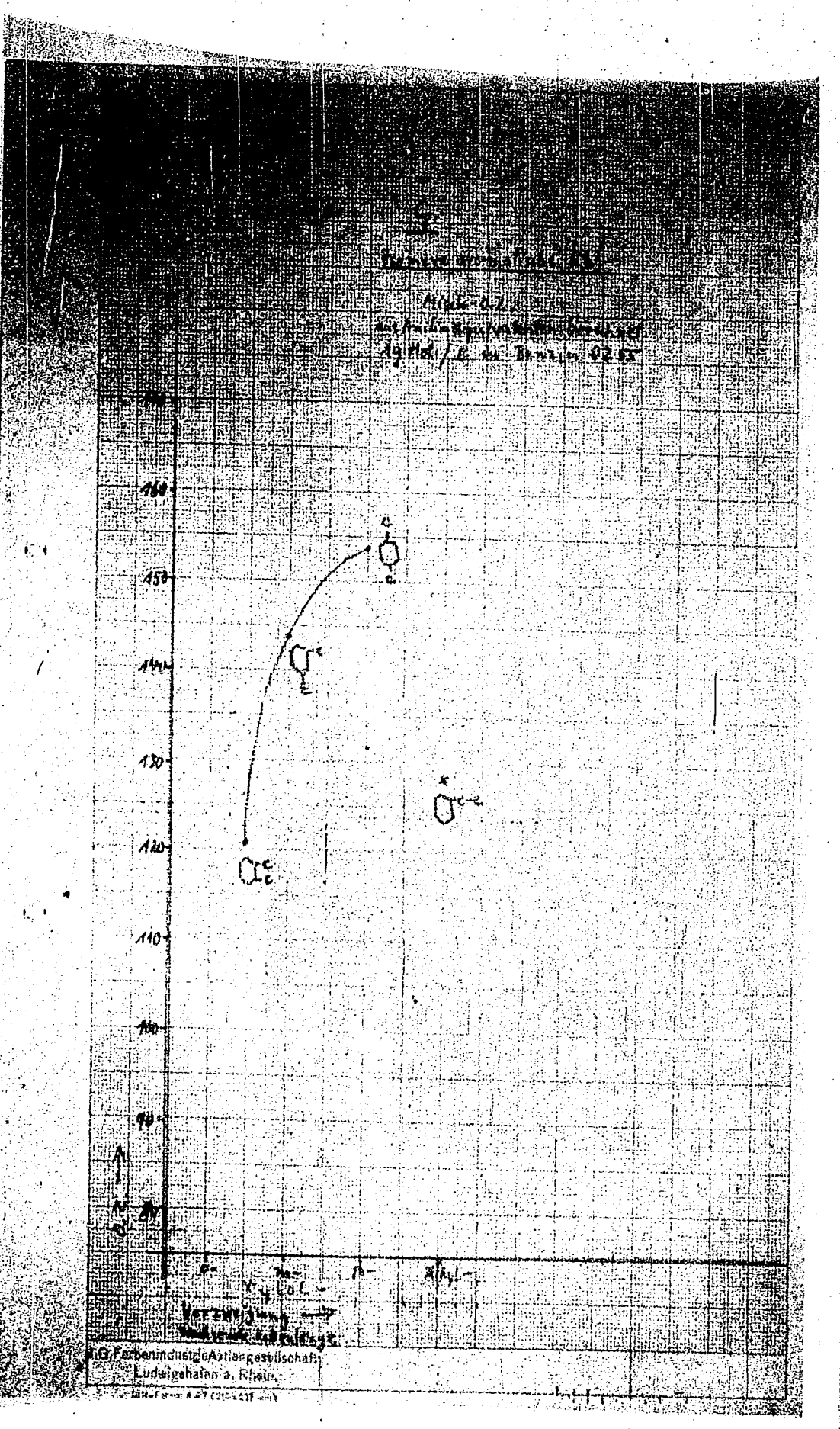
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

II d.) 6.2.

Aromaten mit 2 Seitenketten: 1. Methyl-!
2. gerade Kette,
wachsende C-Anzahl



--- Mittel-02.
aus Anilin-Zyklohexylen berechnet
1g Mol/g zu Dichte 0,85


Mittel = 0,2
Verzweigung →
Wachsende Kettenlänge
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

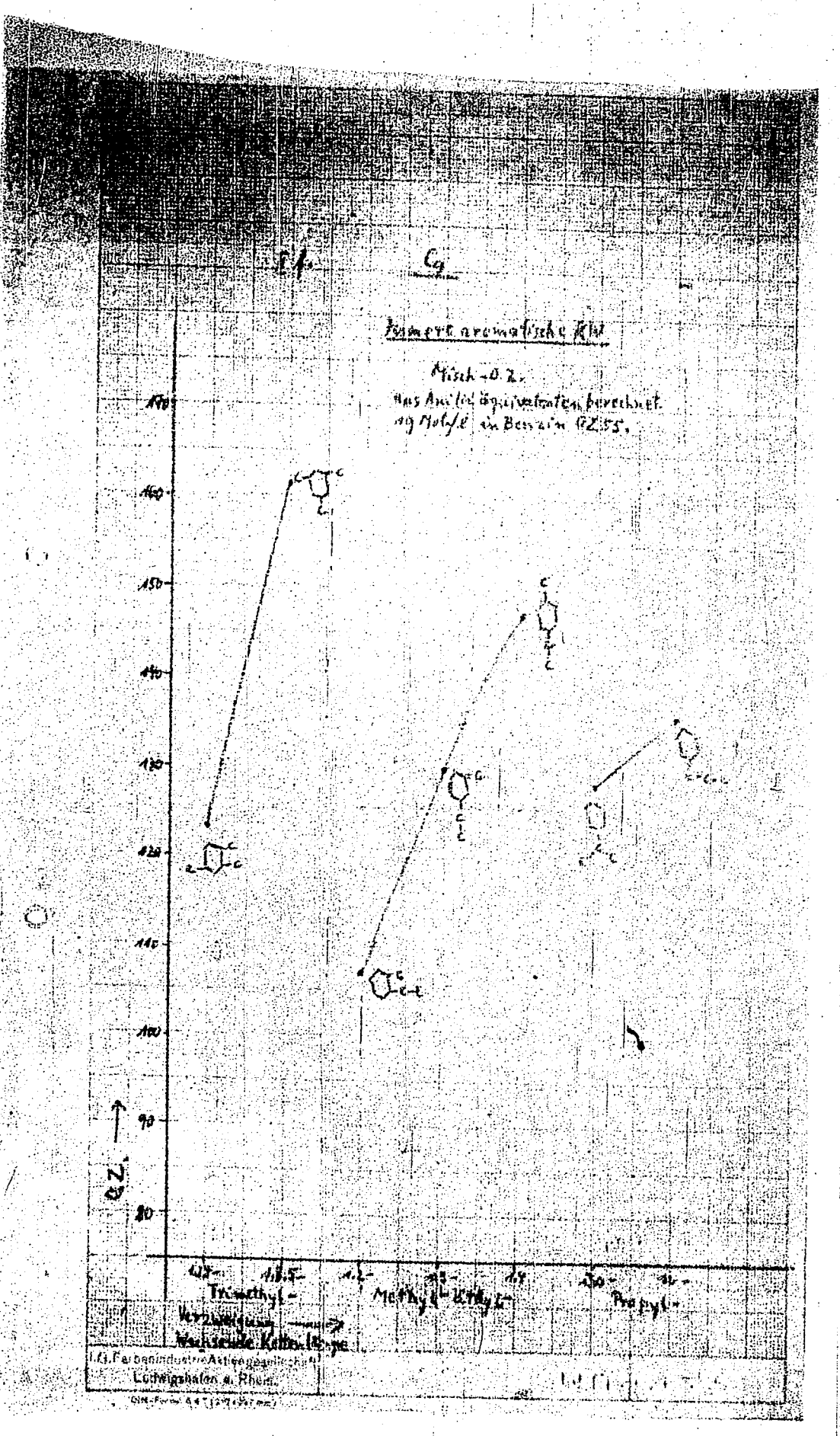

Mittel = 0,2
Verzweigung →
Wachsende Kettenlänge
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

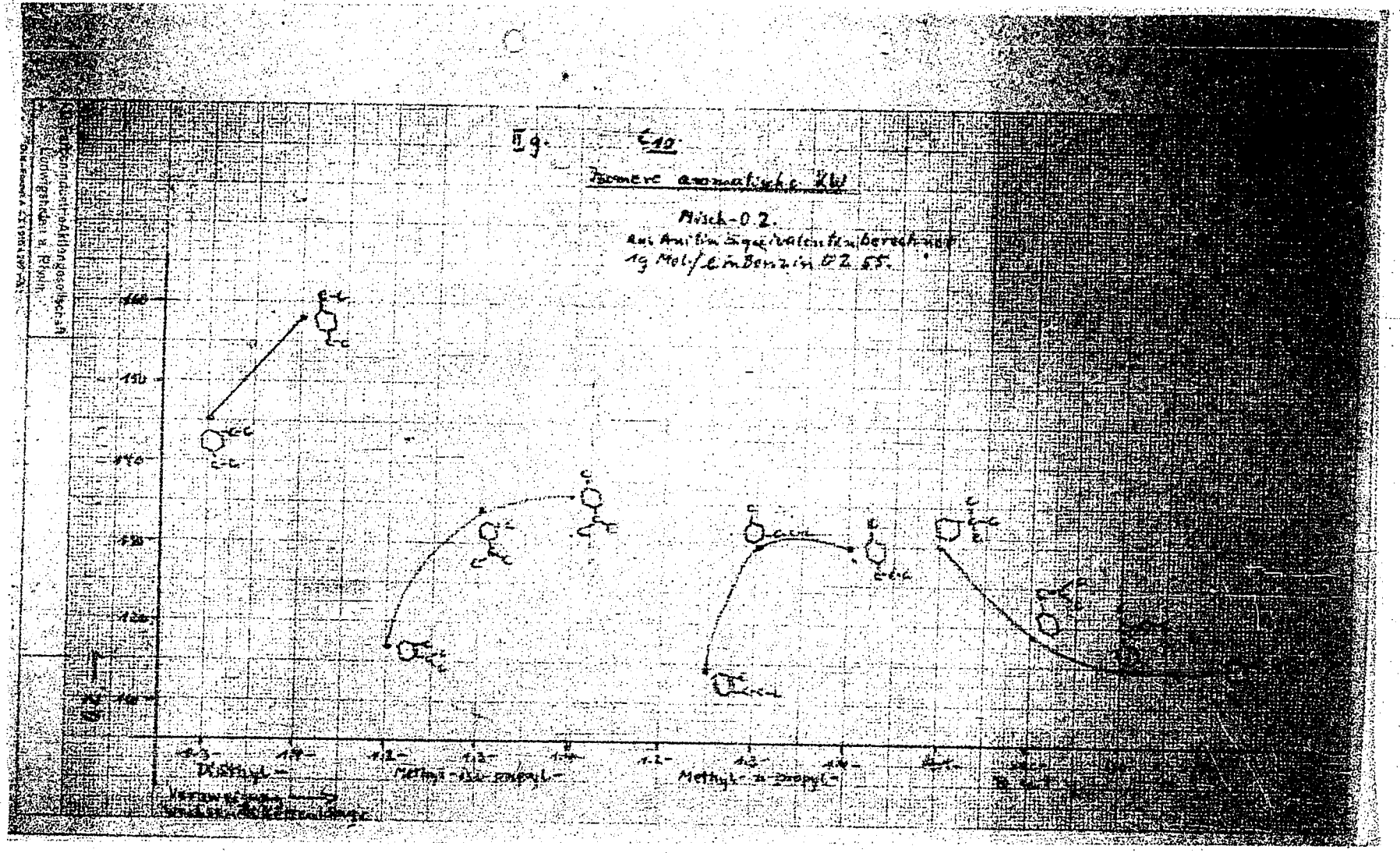
Fig. C_{10}

Isomere aromatische KW

Mittel-0.2.

aus Anilin Äquivalentzahl berechnet

1g Mol/L in Benzin ⌀ 2.55.



TITLE PAGE

41. Oktanzahlen der Naphtene.
Octane numbers of naphthenes.

Frame Nos. 447 - 460

Hochdruckversuche
Lu 558

5.Dezember 1940. Hs/W.

(4) Oktanzahlen der Naphthene.

Betrachtet man die Naphthene in der Reihe ihres zunehmenden Molekulargewichts, Kurvenblätter III - IIIf, so zeigt sich, daß mit wachsender Ringgröße die Mischoktanzahl der Naphthene stark abnimmt. Bei einer unverzweigten Seitenkette fällt die Oktanzahl sowohl bei den 5-Ring-wie bei den 6-Ringnaphtanen; bei den Verbindungen gleicher C-Anzahl liegen daher die 6-Ringe höher als die 5-Ringe. Bei größter Verzweigung der Seitenkette steigt die Oktanzhal zunächst bis zum tert.-Butylbenzol und fällt dann wieder ab. Dies Verhalten ist analog dem der Aromaten. Der Übergang von einer zu zwei und drei Seitenketten bringt im Gegensatz zu den Aromaten keine Steigerung, sondern einen Abfall der Oktanzahl.

Geht man zur Betrachtung von Naphthenen gleichen Molekulargewichts über(Kurvenblatt IIIg-IIIi), so ergibt sich, daß trotz der letztgenannten Tatsache analog den Aromaten die Werte für Verbindungen mit einer größeren Anzahl kurzer Ketten höher als bei solchen mit einer geringeren Anzahl längerer Ketten sind. Im Gegensatz zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen tritt bei gleicher Verteilung der C-Atome auf die Seitenketten gegenüber einer ungleichmäßigen keine Oktanzahlsteigerung auf.

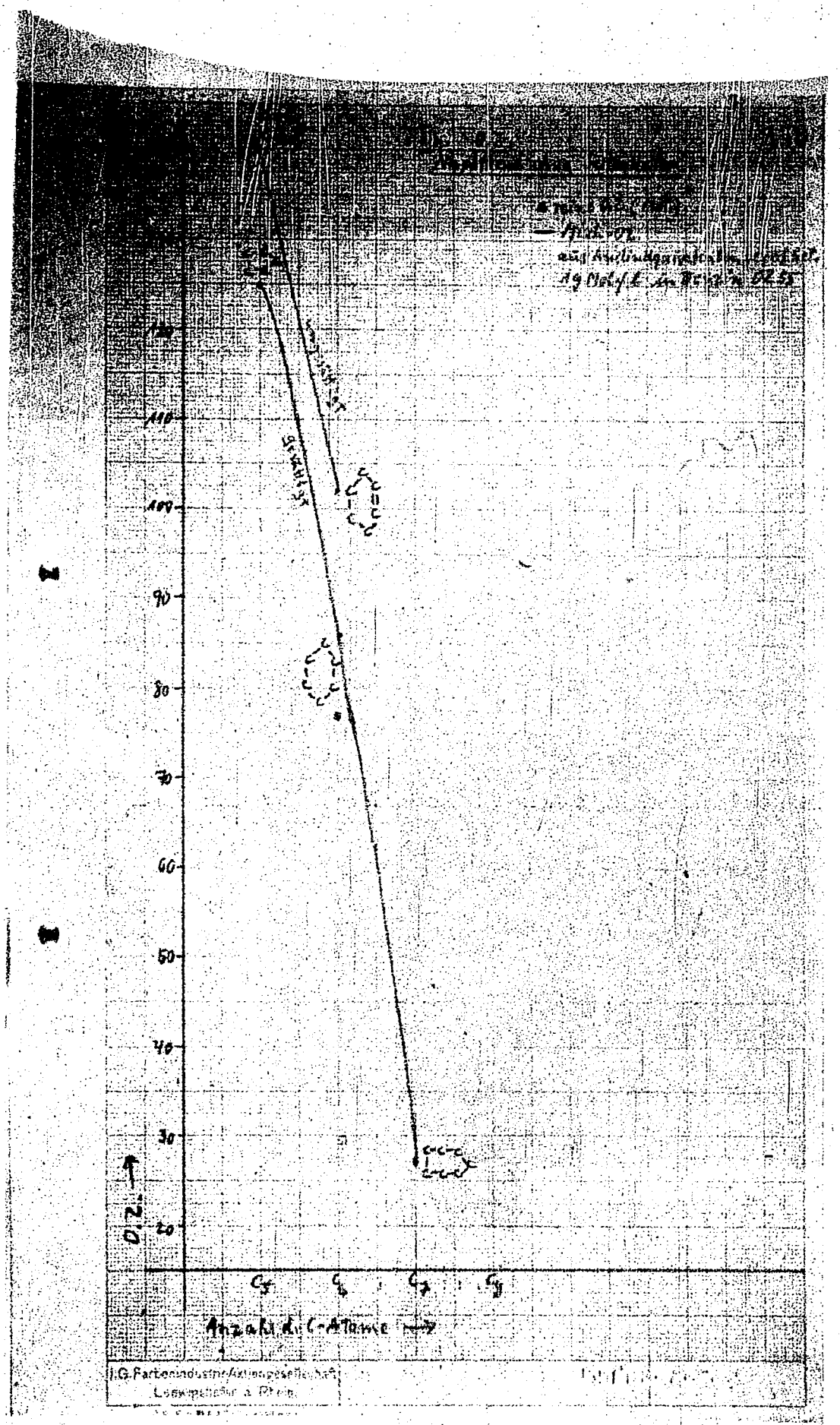
Beim Übergang von der o-über die m-zur p-Stellung ist im allgemeinen ein Sinken der Oktanzahl festzustellen, während sie bei den Aromaten im gleichen Fall steigt. Eine Ausnahme macht nur das 1.4-Dimethyl-cyklohexan, dessen Oktan-

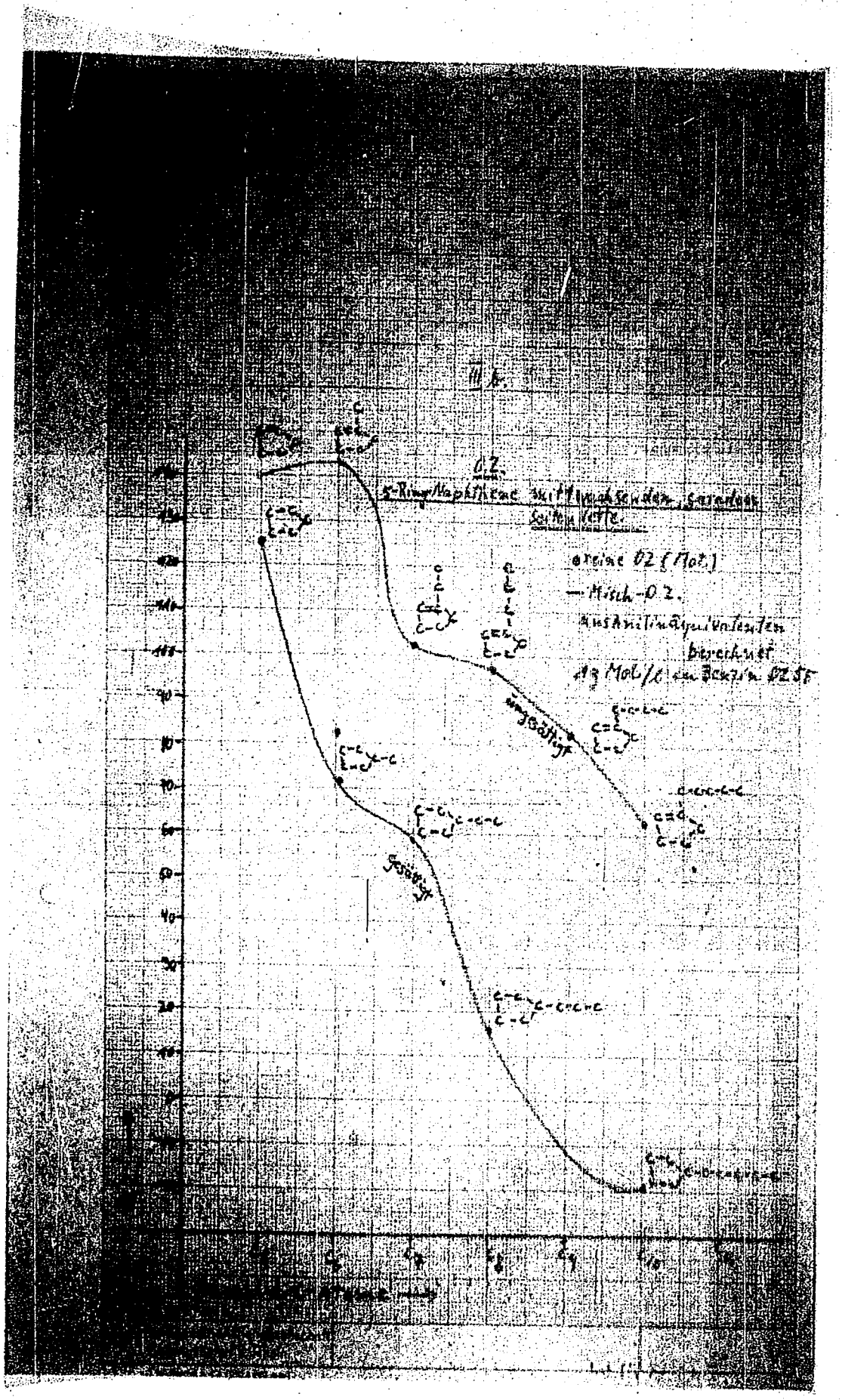
zahl höher liegt als die der 1.3-Verbindung. Je mehr C-Atome eine der Seitenketten enthält, desto tiefer liegen die Oktanzahlen, wie es auch bei den Aromaten der Fall ist.
Die Oktanzahlen für die ungesättigten Naphthene liegen höher als die der gesättigten, die Aromaten mit Ausnahme von Toluol aber noch höher, wie aus Kurvenblatt IV hervorgeht.
Die Wirkung der Veränderung in den Seitenketten auf die Oktanzahl der Aromaten und Naphthene gibt folgende Übersicht:

Veränderung	Aromaten	Naphthene
Zunahme der Anzahl der Seitenketten.	Verbesserung	Verschlechterung
Zunahme d. Verzweigung der Seitenkette	Verbesserung	Verbesserung
Zunahme der Länge der Seitenkette unabhängig von der Verzweigung	Verbesserung bis C_3 bzw. C_4 dann Verschlechterung	bei geraden Ketten Verschlechterung, bei verzweigten Ketten verschieden.
Gleichmässige Verteilung der C-Atome auf die Seitenketten.	Verbesserung	keine Verbesserung
Übergang von o-zu m-und p-Stellung	Verbesserung	Verschlechterung

Lit.: Lovell, Campbell, Boyd
Ind. Eng. Chem., 26, 475

gez. Henkels


120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
Anzahl d. C-Atome

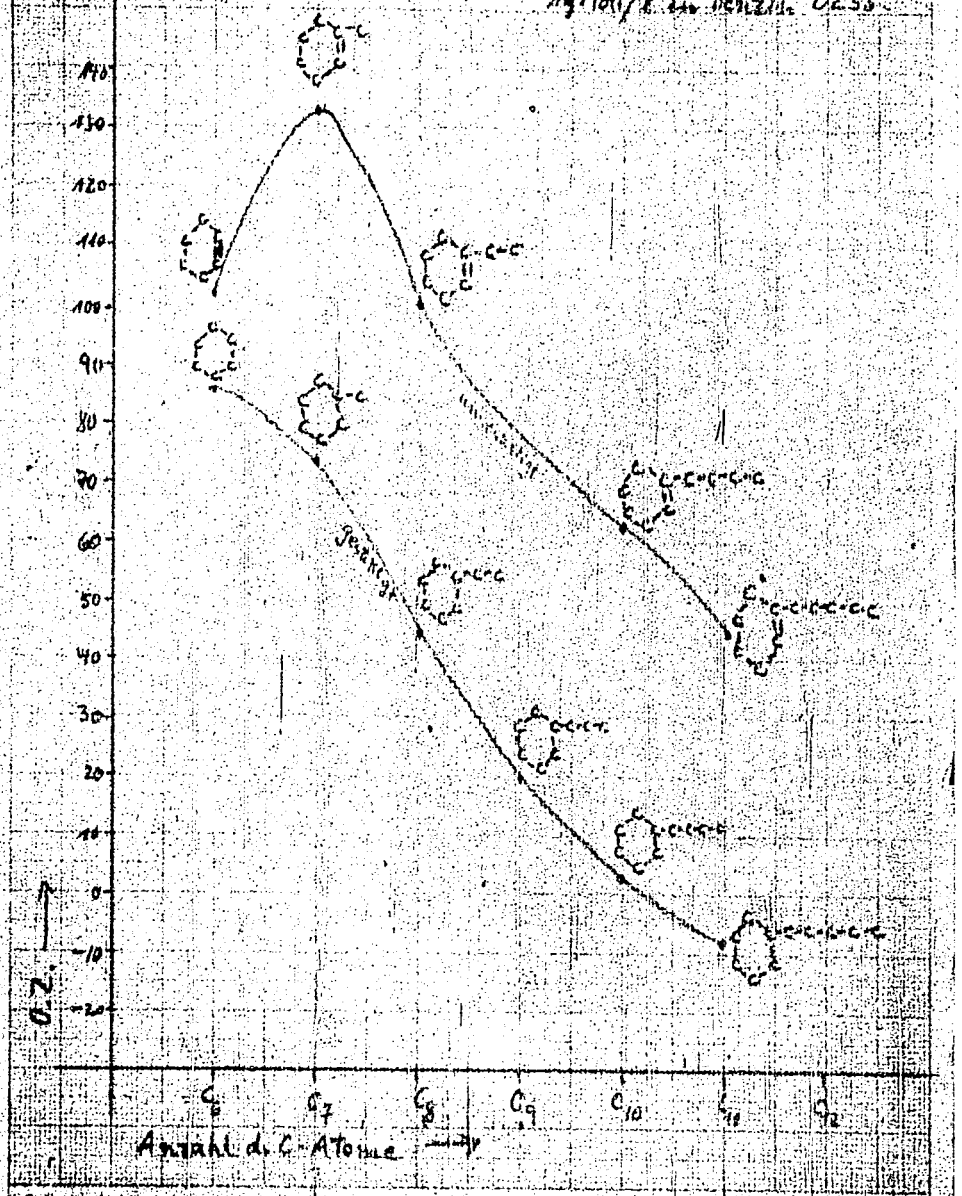

III b.
0.2.
5-Ring-Naphthene mit Imidazolen, Carbolen
Seitenketten.
reine 02 (Mol.)
— Misch-02.
Äquivalenten
berechnet
mg Mol/l
negativ
positiv

III c. O.Z.

6-Ring-Naphthene mit 1 wachsender gerader Seitenkette

Mittl.-OZ aus Anilinäquivalenten berechnet

1 g Mol/l in Benzin: 0255



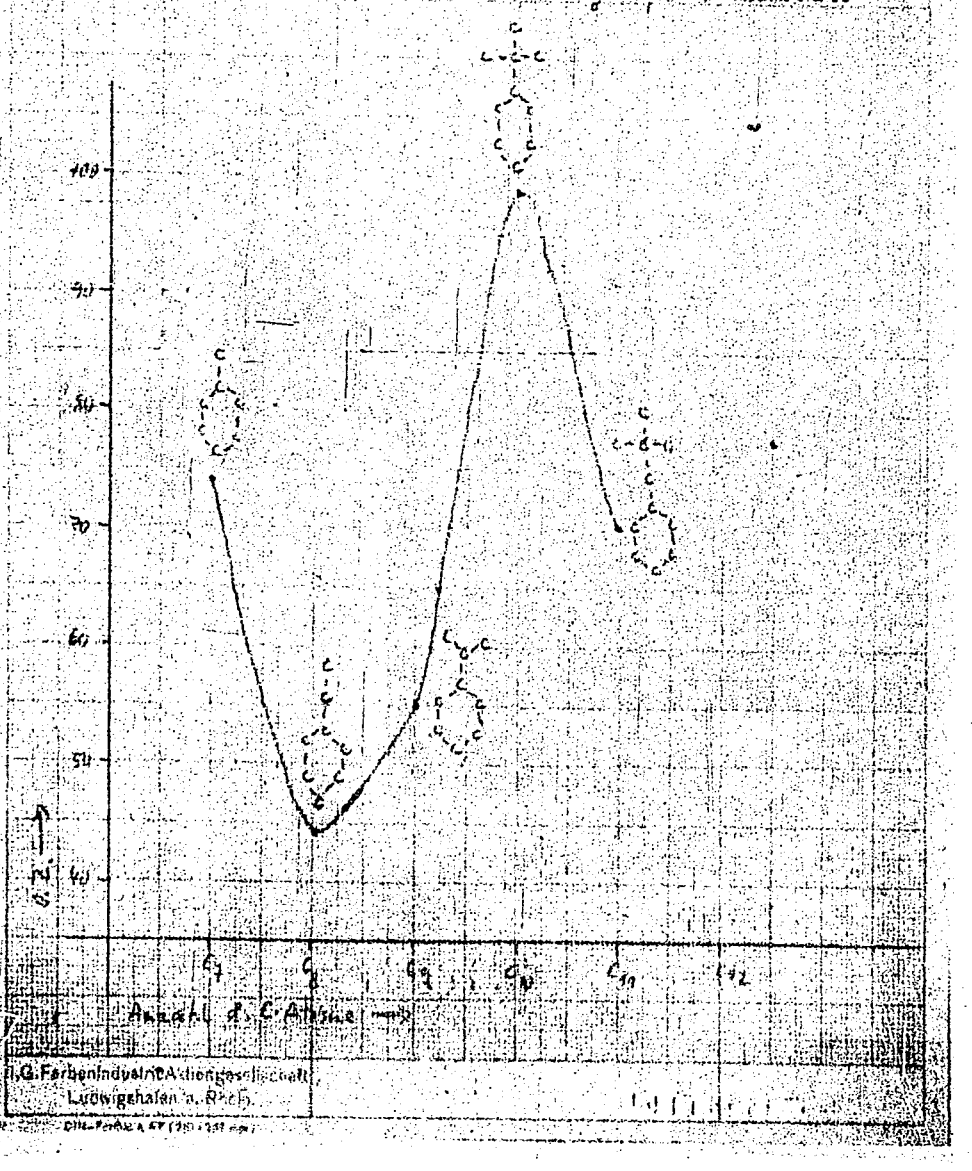
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

III d. 0.2

6-Ring-Naphthene mit 1 Seitenkette, deren größtmögliche Verzweigung bei wachsender C-Anzahl.

Misch-0.2. aus Anilinpunkten berechnet

1g Mol/l in Benzin 0.2 55

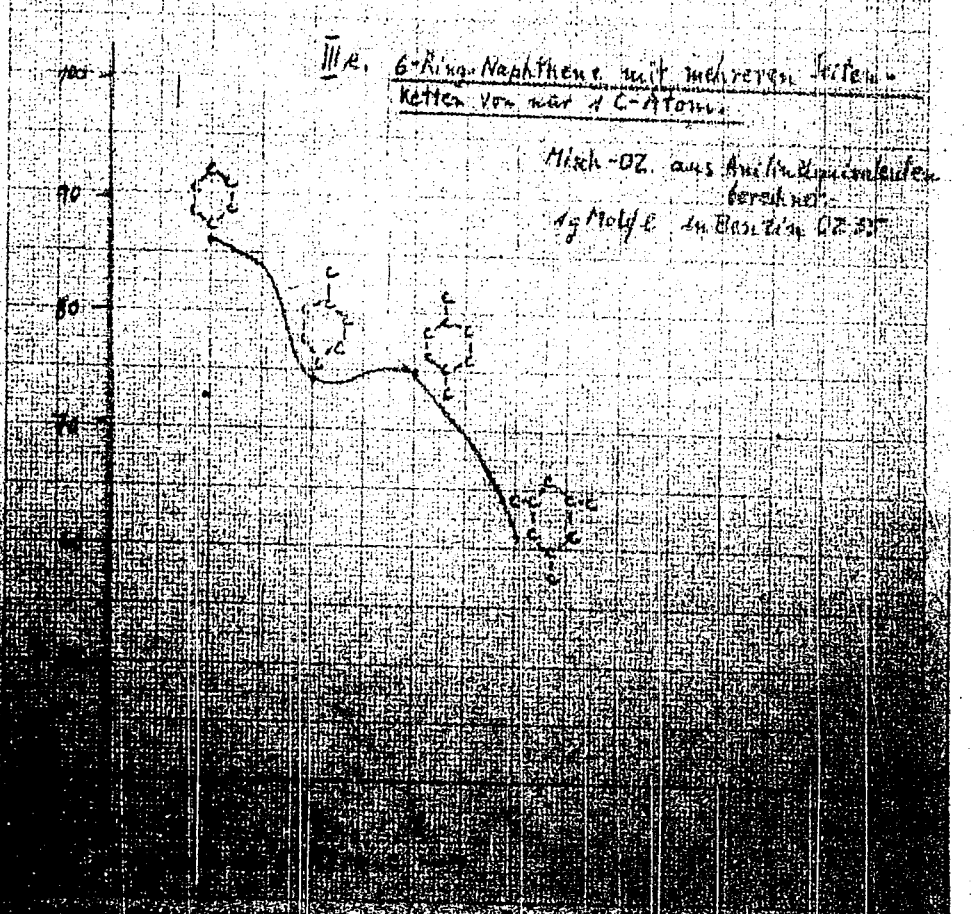


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

III e. 6-Ring-Naphthene mit mehreren Seitenketten von nur 1 C-Atom.

Misch-0Z. aus Anilinpunkten berechnet.

1g Mol/l in Benzin 0.2 55



Fr. 0.2

6-Ring-Naphthene mit 2 Seitenketten: 1 Methyl- + 2 gerade Ketten, wachsende Entfernung

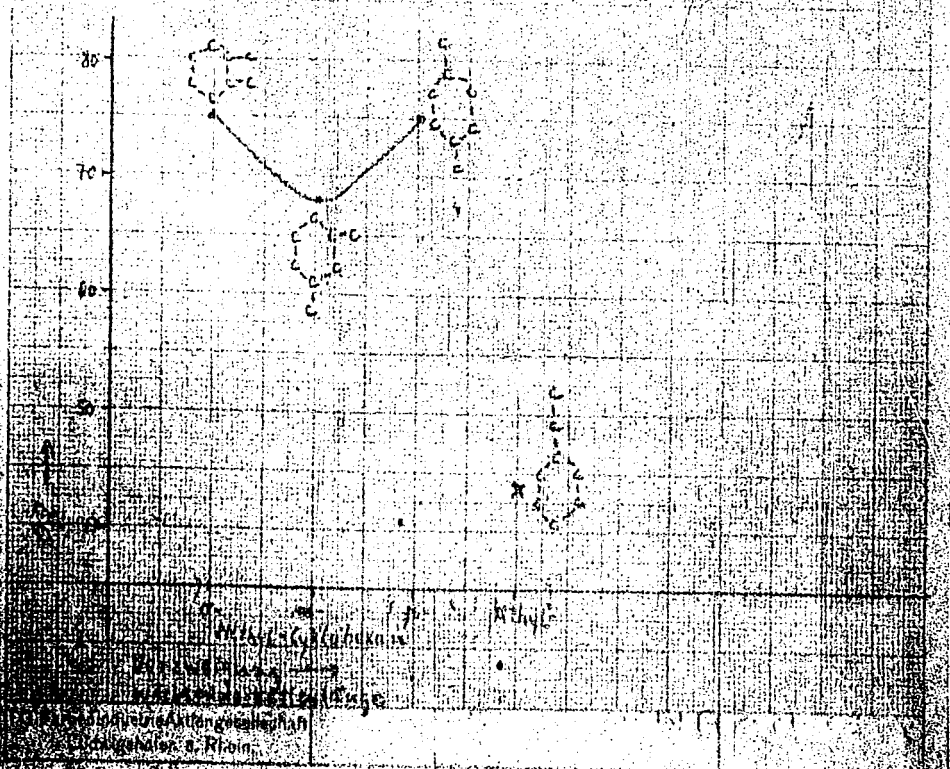
Mittl. 0.2 aus Ähnlichen Äquivalenten Berechnet, 1g Mol/l in Benzin (Kp 55°)

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10

Fig. C_8

Isomere 6-Ring-Naphthene

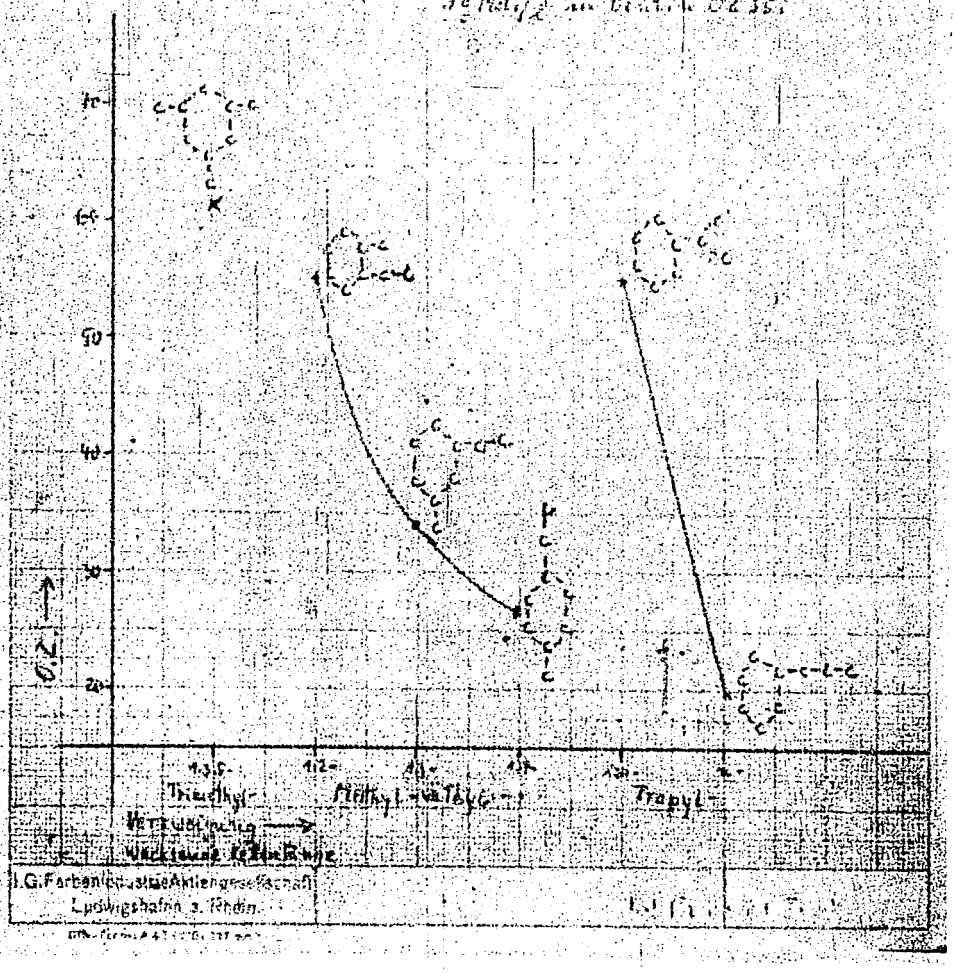
Misch-OZ aus Anschlußgleichungen berechnet.
19 Mol.% in Benzin 62/95



III h. Cg.

Isomere 6-Ring-Naphthene

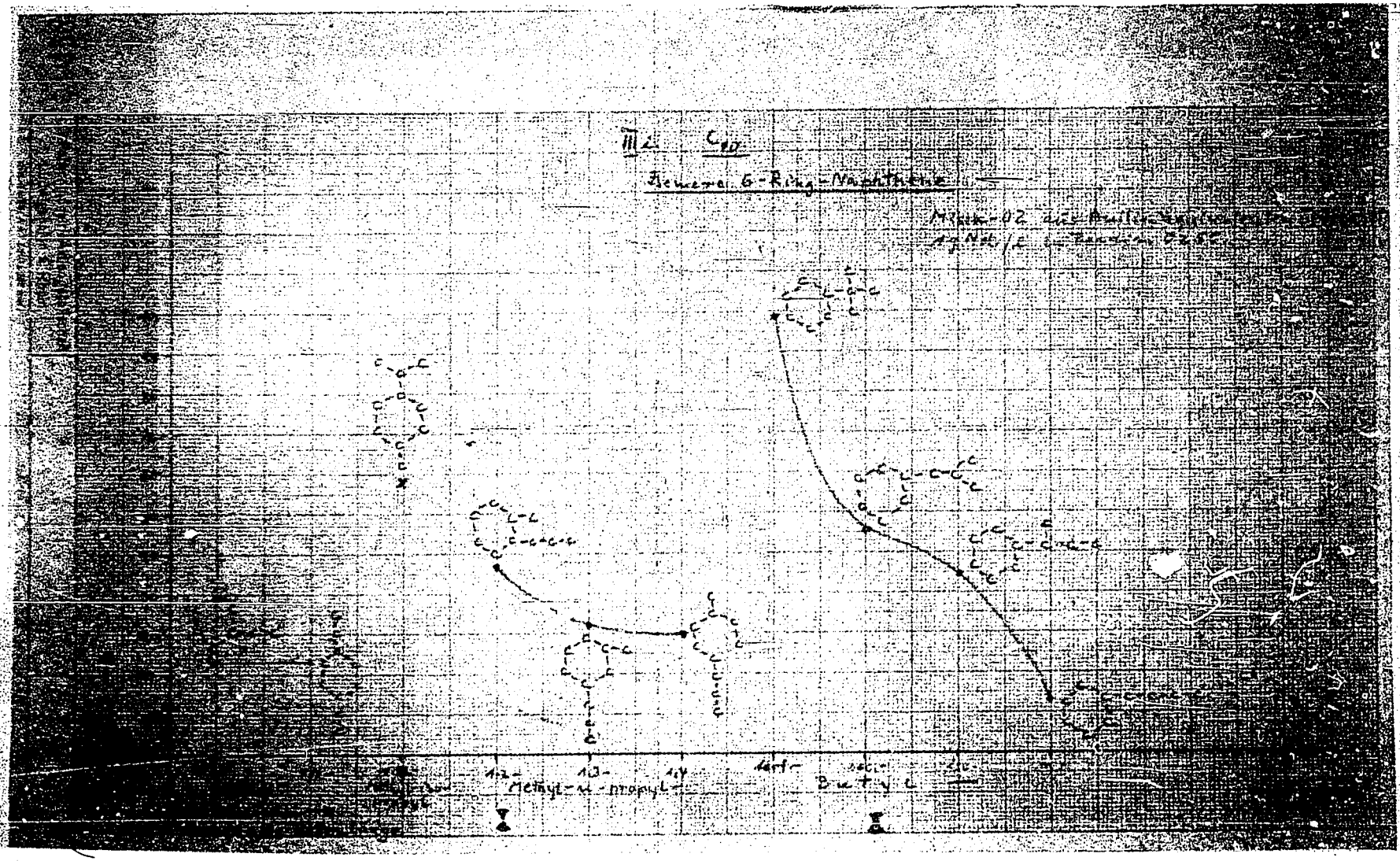
Mittel-Ø aus Analysenäquivalenten berechnet
1 g Mol/l in Benzin Ø 2,55

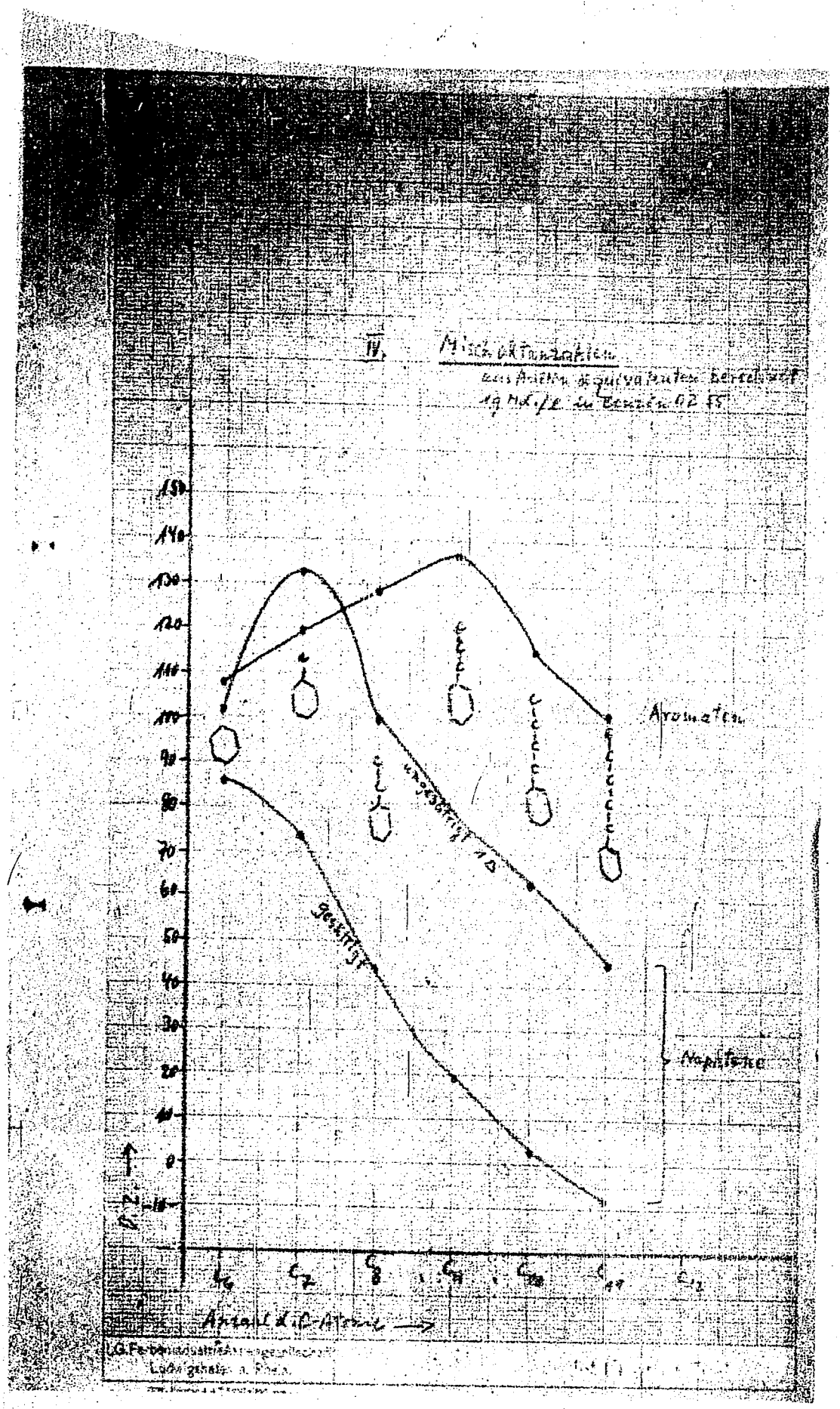


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

III. C_{10}

Benzene 6-Ring-Naphthene




IV. Mischkristallreaktion
von Anilin äquivalenten Betrag
19 Mol/l in Benzin 62 Fr
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
Aromaten
Naphtene
Anzahl der C-Atome

Hochdruckversuche
Lu 558

Dezember [illegible]/F

Klopfverhalten von Mischungen.

Der Einfluss auf die Oktanzahl beim Mischen von reinen Kohlenwasserstoffen ist verhältnismässig wenig untersucht. Es kann aber festgestellt werden, dass die Klopffestigkeit von binären Gemischen keine additive Funktion der Klopffestigkeiten der Einzelkomponenten ist und nicht von der Mischungsregel abgeleitet werden kann. So wurde festgestellt, dass, obgleich reines Benzol sehr klopffest ist, seine Mischungen weniger klopffest sind als die von Isooktan oder Dicyklopentadien, ausser wenn man zu Benzolkonzentrationen von ca 80 % übergeht.

Sehr gute Mischungseigenschaften hat das Dicyklopentadien (Mischoktanzahl 283 aus Anilinäquivalenten berechnet; 1 g Mol/l/tr in Benzin O.Z. 55). Bei Zusatz von 20 % zu Isooktan ist die Klopffestigkeit so gross wie die des reinen Dicyklopentadiens.

Die Paraffine verhalten sich in reinem Zustand anders als in Lösung. So haben 2,2,3- und 2,2,4 - Isooktan, die sehr ähnlich gebaut sind, in reinem Zustand verschiedene Oktanzahlen, in molarer Lösung aber die gleiche.

Die gesättigten Naphthene sind in Mischungen den Paraffinen vergleichbar. Die ungesättigten Naphthene haben in reinem Zustand eine sehr kleine Oktanzahl, in Mischungen dagegen steigt die Oktanzahl um das 3-4fache, wofür oben schon das Dicyklopentadien als Beispiel angeführt ist.

Die Benzolkohlenwasserstoffe haben nicht so ausgesprochene Mischungseigenschaften wie die Paraffine und Naphthene.

(La Revue Pétrolifère 17.3.1939) gez Henkels

TITLE PAGE

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

Frame Nos. 461 - 468

Hochdruckversuche
Lu 458

9. 8. 1940. We/Pf.

Rechnerische Ermittelung der Oktan-Zahlen von Benzinen.

(5)

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

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

$$1.)\quad \text{Oktan-Zahl}_{\text{R-Bi}} = \frac{100\ \text{O.Z.} - \text{K.\,Ar.}}{100 - \text{Ar.}}$$

wobei: Ar = % Gehalt der Aromaten

K = mittlere O.Z. der Aromaten

Für K können angenommen werden für O.Z. R. K = 113 für O.Z. Mot. K = 94. Diese O.Z. des Restbenzins kann auch noch auf einem anderen Wege berechnet werden, wenn der i-Butangehalt im Gesamt-Butan des Gases bei der Hydrierung aus der Podbielniak-Analyse bekannt ist.

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

berechnen

$$(2)\quad X = 28 + 1{,}11\,y$$

Wo : x = % iso-Paraffine von den Gesamtparaffinen

y = % iso-Butan vom Gesamtbutan.

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

$$(3)\quad OZ._{R\text{-}Bi} = 0{,}01\,(K_1 N' + K_2 P_n' + K_3 P_i')$$

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

P_n' = % " n- " " "

N' = % " Naphtene " " [1])

K_1 = mittlere O.Z. der Naphtene

K_2 = " " " " n-Paraffine

K_3 = " " " " i- " .

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

Für KZ = 100° können sie angenommen werden

K_1 = ca. 63 für O.Z. Mot.

K_2 = ca. 0 " " "

K_3 = ca. 100 " " " .

In diesem Falle erhalten wir

$$(4)\quad O.Z.\ M_{Re\text{-}Bi} = 0{,}01\,(P_i' + 0{,}63\,N')$$

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

[1]) incl. evtl. vorhandener kleiner Mengen Olefine

zins zu berechnen nach der Formel

(5) O.Z. M. = 0,01 (94 Ar + 63 N + 100 Pi) [1])

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

(6) Pi = O.Z.M. - 0,94 Ar - 0,63 N [1])

Das experimentelle und rechnerische Zahlenmaterial ist in der beigefügten Tabelle gebracht. Wir ersehen daraus:

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

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

[1]) vergl. Fussnote auf Seite 4

Konstanten von der mittleren Siedetemperatur festzulegen [1]).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Siehe Tabelle 2

Wahrscheinlich beruht dieses in der Hauptsache auf einem Anstieg der OZ. der Restnaphtene mit fortschreitender Dehydrierung. [1]

Zusammenfassend kann man somit zunächst sagen, daß unter Benutzung obiger Formeln die O.Z. des ursprünglichen Benzins des Restbenzins wie so der i-Paraffingehalt sich rechnerisch zur schnellen Orientierung genügend genau erfassen lassen müßten, wenn sicheres experimentelles Material vorliegt. Andererseits können derartige Berechnungen auch umgekehrt zur Kontrolle des experimentellen Materials herangezogen werden. (Siehe auch beigefügte Diagramme).

gez. E. Wehm

---

[1]) Die höher siedenden Naphthene lassen sich meist leichter dehydrieren als die niedrigsiedenden.

Verb. mit bei Dehydrierungsversuchen

Tabelle 1.

Oktan-Zahlen und Zusammen[illegible]

(berechnet und experimen[illegible]ell

Fall	1	2	3	4	5	
Ofenblatt	2994	2920	3080	2925	3125	
Datum	28.12.39	28.11.39	20.2.40	30.11.39	12.340	29
Kontakt	7501	7493		49[illegible]		
Produkt	P 1271 red.	P 1271 red.	Verfl.	P 1271 red.	Pech	P
% Aromaten im Benzin gefunden	17	32	39	48	48	
" Naphtene " " "	52	51	43	34	40	
" i-Paraffine im Benzin ber. (2)	25	12	11	11	7	
" n-Paraff. im Benzin aus Δ	6	5	7	8	5	
O.Z. Res. gefunden	78	79	83	94	91	
O.Z. Mot. gefunden	73	72	75	78	80	
O.Z. Mot. berechn. n.(5)	73	74	75	77	77	
Δ	± 0	2	± 0	- 1	- 3	±
O.Z. R. R.Bi gefunden	71	64	62	69	72	
O.Z. R. R.Bi. berechn. n.(1)	71	63	64	77	71	
Δ	± 0	-1	+ 2	+ 8	- 1	+
O.Z. M. R.Bi. gefunden	68	66	61	69	68	
O.Z. M. R.Bi. berechn. n. (1)	69	62	63	64	67	59
Δ	+ 1	- 4	+ 2	- 5	- 1	± 0
O.Z. M. R.Bi. berechn. n.(2)(4)	70	65	62	61	62	
Δ n. gef.	+ 2	-1	+ 1	- 8	-6	±
O.Z. M. Mittel berechn. R.Bi. n.(2)(4)	69	64	62	63	65	
Δ n. gef.	+ 1	+ 2	+ 1	- 6	- 3	±
% i-C_4 in C_4 gef.	48	38	29	27	28	
% i-Paraff. in Paraff. ber. (2)	81	70	60	58	59	
% i-Paraff. in R.Bi ber.	30	17,5	18	20,3	13,6	
% Paraff. in R.Bi ber.	37	25	30	35	23	
% Naphthene in R.Bi gef.	63	75	70	65	77	
% Re-Bi. ber.	83	58	61	53	52	

O.Z. Mot. für SO_2-Extrakt (Aromaten) gef. 94,5 (Of.-Bl. 3038).

Tabelle 1.

[redacted]n a e i s e t z u n g v o n B e n z i n e n

[redacted]rinen [redacted]ll bestimmt).

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2925	3125	3346	Stand	3165	3163	Zus.	Zus.	Of. 410	Of.410
30.11.39	12.340	29.5.40	1.12.39	19.3.40	25.2.40	12.6.40	12.7.40	4.-13. 4.40	18.-29. 4.40
40		7723	7019	7019	7019	7360	7360	7360	7360
P 1271 red.	Pech	P 1271	P 127. red.	Verfl.	Pech	P 1400	OV_{2n}	P 1347	P 1431 red.
48	48	49	50	52	56	60,0	68	69	70
34	40	40	35	34	37	17	23	11	9
11	7	5	6	6	2	14	6	12	13
8	5	6	9	8	5	9	3	8	8
94	91	92	90	86	91	—	99	97	99
78	80	76	77	73	78	85	85	84	85
77	77	76	75	76	78	81	85	84	85
- 1	- 3	± 0	- 2	+ 3	± 0	- 2	+ 0	+ 0	± 0
69	72	62	59	53	67	—	53	--	--
[redacted]	[redacted]	72	66	56	84	—	58	--	--
[redacted]	[redacted]	+ 10	+ 7	+ 3	- 3	—	+ 1	--	--
[redacted]	[redacted]	59	59	52	64	74	69	55	64
4	67	59	65	60	68	68	66	60	64
- 5	- 1	± 0	± 0	- 2	- 6	- 6	- 3	- 5	- 6
61	62	59	56	56	58	64	62	61	63
- 8	-6	± 0	- 3	+ 4	- 6	-10	- 7	- 4	- 6
63	65	59	58	53	58	65	64	61	64
- 6	- 3	± 0	- 1	+ 4	- 6	- 8	- 3	- 4	- 6
27	28	15	10	12	8	30	36	30 ?	30 ?
58	59	45	39	41	35	51	65	61	61
20,3	13,6	9,9	11	12,3	5,6	--	--	--	--
35	23	22	30	29	16	--	--	--	--
65	77	78	70	71	84	86	65	29	18,6
53	52	51	60	46	44	40	13	51	30

[redacted]l. 303&).

Tabelle 2

Oktan-Zahlen und Zusam

(berechnet und experi

Fall	1	2	3	4
Ofenblatt	2954	2920	3080	2925
Datum	28.12.38	28.11.39	20.2.40	30.11.39
Kontakt	7561	7493		7493
Produkt	P 1271 red.	P 1271 red.	Verfl.	P 1271 red.
% Aromaten im Benzin gefunden	17	32	39	47
% Naphthene " " "	52	51	43	34
% i-Paraffine im Benzin ber. 2)	25	12	11	11
% n.-Paraff. im Benzin aus Δ	6	5	7	8
O.Z. Res. gefunden	78	79	83	88
O.Z. Mot. gefunden	73	72	75	78
O.Z. Mot. berechn. n. (5)	73	74	75	77
Δ	± 0	+ 2	± 0	- 1
O.Z. R.Bi. gefunden	71	64	62	69
O.Z. R.Bi. berechnet n. (1)	71	63	64	66
Δ	± 1	- 1	+ 2	- 3
O.Z. M. R.Bi gefunden	68	66	62	69
O.Z. M. R.Bi berechn. n. (1)	69	64	65	67
Δ	+ 1	- 2	+ 4	- 2
O.Z. berechn. n. (2)(4)	70	66	64	64
Δ n. gef.	+ 2	0	+ 3	- 5
O.Z. M. Mittel R.Bi. berechn. n.(2)(4)	69	65	64	69
Δ n. gef.	+ 1	-1	+ 3	- 3
% i-C_4 in C_4 gef.	48	38	29	27
%-Paraff. in Paraff. ber. (2)	81	70	60	58
% i-Paraff. in R.Bi ber.	30	17,5	18	20,3
% Paraff. in R.Bi ber.	37	25	30	35
% Naphthene in R. Bi gef.	63	75	70	65
% Re-Bi. ber.	83	68	61	53

Tabelle 2 (korrigiert).

467

Zusammensetzung von Benzinen

met und experimentell bestimmt).

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
3080	2925	3125	3346	Stand	3165	3163	Zus.	Zus.	Of. 410	Of. 410
20.2.40	30.11.39	12.3.40	29.5.40	1.12.39	19.3.40	25.2.40	12.6.40	12.7.40	4.-13.4.40	18.-29.4.40
	7493	7725	7019	7019	7019	7019	7360	7360	7360	7360
Verfl.	P 1271 red.	Pech	P 1271	P1271 red.	Verfl.	Pech	P 1400	0V2a	P 1347	P 1431 red.
39	47	48	49	50	52	56	60	68	69	70
43	34	40	40	35	34	37	17	23	11	9
11	11	7	5	6	6	2	11	6	12	13
	8	5	6	9	8	5	9	3	8	8
88	88	91	87	88	86	94	—	99	97	99
	80	76	77	73	78	83	85	84	85	
	77	76	75	76	78	83	85	84	85	
	3	± 0	- 2	+ 3	± 0	- 2	± 0	± 0	± 0	
62	69	72	62	59	53	67	--	68	—	--
64	66	71	62	63	56	64	--	69	--	--
+ 2	- 3	- 1	± 0	+ 4	+ 3	- 3	—	+ 1	—	--
61	69	68	59	59	52	64	74	69	65	70
	67	70	62	64	54	62	73	71	65	69
	- 2	+ 2	+ 3	+ 5	+ 2	- 2	- 1	+ 2	± 0	- 1
64	64	65	62	60	60	62	69	67	66	68
+ 3	- 5	- 3	+ 3	+ 1	+ 8	- 2	- 3	- 2	+ 1	- 2
64	65	68	62	62	5	62	71	69	65	69
+ 3	- 3	± 0	+ 3	+ 3	+ 5	- 2	- 3	± 0	± 0	- 1
29	27	28	15	10	12	6	30	34	30 ?	30 ?
60	58	59	45	39	41	35	61	65	61	61
18	20,3	13,6	9,9	11,7	12,3	5,6	—	—	—	—
30	35	23	27	30	30	16	—	—	—	—
70	65	77	78	70	70	84	39	65	27	18,5
		52	51	50	48	44	40	32	31	30

TITLE PAGE

43. Aromatisierungskontakte bei 250 und 600 atm.
Aromatization catalysts at 250 and 600 atm.

Frame Nos. 469 - 483

Hochdruckversuche
Lu 558

23 Nov 1940 Pa/Py

(6) Aromatisierungskontakte bei 250 und 600 atü.
(mit Steinkohleverflüssigungsmitteldl)

Bei allen Kontakten bringt höherer Druck (600 atü gegenüber 250 at) sehr viel in der Spaltung. Gleichzeitig wird die Vergasung bei dem höheren Druck zurückgedrängt. Der Isobutangehalt im Gesamt-Butan und die Qualität der Restbenzine ist bei 600 atü besser als bei 250 atü. Ungünstig beeinflusst werden durch hohen Druck die Aromaten im Benzin.

Das geht soweit, dass bei Terrana- und Tonerde-Kontakten selbst wenn sie nur sehr geringe Mengen oder gar keine aktiven Metalle (z.B. Mo) als Zusatz enthalten, eine Aromatenkonzentration über 50 % aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei 300-310°C kaum zu erreichen ist. Hohe Aromatenkonzentrationen sind bei 600 at mit solchen Kontakten nur aus Steinkohlenteer oder Pechprodukten leicht zu erhalten. Eine Ausnahme bildet der A-Kohlekontakt 7019, der auch bei 600 atü hohe Aromatenkonzentrationen aus Steinkohleverflüssigung gibt.

Die Güte der Restbenzine und der iso-Butangehalt im Butan nehmen von Terrana- über Tonerde- zu den Kohle-Kontakten ab. Terrana-Kontakte geben mehr Leichtsiedende als A-Kohle, neigen aber auch zu hoher Vergasung.

Die Aromatenverteilung im Benzin zeigt bei Terrana-Kontakten nur bei 600 at eine stetige Zunahme der Aromatenkonzentration nach den höheren Fraktionen. Die bisher untersuchten Benzine von Terrana-Kontakten bei 250 at zeigen im Gebiet von 120-180°C keine Zunahme der Aromaten.

Bei Aktivkohle-Kontakten ist in der Benzinfraktion 140-180°C eine starke Abnahme der Aromaten zu verzeichnen. Bei Tonerde-Kontakten sind die Anilinpunktskurven ähnlich wie bei A-Kohle. Bei zwei Tonerde-Kontakten mit 10 Zn + 2 Mo bezw. Akt. Ton + 10 Cr ist aber eine stetige Abnahme des Anilinpunktes auch in den Benzinfraktionen von 120-200°C beobachtet worden. Hinsichtlich der Leistung waren diese Kontakte noch nicht befriedigend. Es erscheint

- 2 -

durchaus möglich, Tonerde-Kontakte, die die erwünschte Aromatenverteilung bei der Aromatisierung geben, auf Grund der vorliegenden Erfahrungen zu entwickeln.

Die Erfahrungen mit Aromatisierungskontakten sind in den Anlagen tabellarisch zusammengestellt. In den Tabellen sind zur Kennzeichnung der Spaltaktivität die Benzinkonzentrationen -180°, für die Aromatisierungsaktivität die Gewichtsprozente Aromaten im Benzin angegeben.

Anlage I: Terrana-Kontakte.

Alle Terrana-Kontakte zeigen bei 250 at mehr oder weniger starkes Abklingen. Die Aromatenkonzentration von 50% wird erreicht. Die Produkte sind dabei aber immer gelbgrün.

Günstig scheinen Zusätze von ZnS bei Molybdän-haltigen Kontakten zu sein. Bei Magnesium-Wolframat-Kontakt war im Gegensatz zu Wolframsulfid-Zusatz die Spaltspitze nicht so hoch, das Abklingen aber geringer. Die Phenolreduktion ist bei Terrana-Kontakten auch bei 600 at nicht so gut wie beim A-Kohle-Kontakt bei 250 at.

Anlage II: Tonerde-Kontakte.

Bei Tonerde-Kontakten steigt die Spaltleistung etwa proportional mit einem Zusatz von Molybdän. Gleichzeitig sinkt aber damit die Aromatenkonzentration. Die Phenolreduktion ist bei Tonerde-Kontakten sehr gut. Die Kontakte klingen nicht ab, auch wenn höhere Produktpartialdrucke angewandt werden.

Die Spaltleistung ist bei einem Kontakt mit 10 ZnO, 20 Cr_2O_3 + 4 Mo mit 0,6 wesentlich besser als bei 7019, die Aromatenkonzentration mit 45 % aber noch zu niedrig. Die Vergasung ist mit 13-15 % auf 180°-Benzin gegenüber Terrana-Kontakten wesentlich, gegenüber Kohle-Kontakten etwas niedriger. Das Restbenzin bei zinkhaltigen Tonerde-Kontakten ist wesentlich besser als beim Kohle-Kontakt.

Von sehr grossem Einfluss auf Spaltung und Aromaten ist bei diesen Kontakten die Herstellungsart der aktiven Tonerde.

- 3 -

Anlage III: Verschiedene Träger.

Die Tabelle zeigt, dass mit anderen Trägern als Kohle, Tonerde oder Terrana schlechtere Ergebnisse erhalten wurden. Unter denngeprüften Trägern sind Bauxit, TiO_2, ZrO_2, Magnesit und synthetische Silikate zu erwähnen.

Anlage IV: Kontakte ohne Träger.

Kontakte ohne Träger sind den Träger-Kontakten in allen untersuchten Fällen entweder in Spaltung oder in Aromaten stark unterlegen. Mit der Prüfung der Kontakte 617 (Zink-Chrom), 2500 (Mg-Wolframat) und 3510 (Mg-Zn-Molybdat) wurde der Anschluss an die früheren Aromatisierungsversuche hergestellt.

Anlage V: Einfluss des Produktpartialdruckes.

Bei drei Tonerde-Kontakten mit Zink und Molybdän bezw. Zn, Cr und Mo wurde durch Erhöhung der Produktpartialdrucken von 15 auf 30 atü die Spaltleistung um 10-15 %, die Aromatenkonzentration im Benzin von 33 auf 45 % erhöht. Näheres siehe Tabelle.

Anlage VI: Einfluss von Kontaktkomponenten bei der Aromatisierung.

In einer Tabelle sind alle allgemeinen Erfahrungen mit Kontakten bei 250 atü zusammengestellt.

gez. Peters
Günther
Grassl
Trofimow

Gemeinsam mit
Dr. v. Füner
H. Lejus

6 Anlagen

Anlage II.

Tonerdekontakte für Aromatisierung.

	250 atm	600 atm
Aktiver Ton	Spaltet ohne Molybdänzusatz schlecht	Vergleichsversuche mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl liegen nicht vor. Aus Versuchen mit Teermittelöl ist zu schließen, daß ebenso wie bei Terramm- und Aktivkohlekontakten die Spaltung bei 600 atm fast doppelt so hoch sein wird wie bei 300 atm. Die Aromaten im Benzin werden entsprechend viel niedriger liegen.
Aktiver Ton + Molybdän	Bis 6 % Mo, steigende Spaltung (max. 63 %), 10 % Mo wieder schlechter, Aromaten bei 6 % Mo = 38, bei 10% Mo = 26.	
Aktiver Ton + Molybdän + Lanthan	Lanthanzusatz bremst die Spaltwirkung, verbessert aber nicht die Aromaten	
Aktiver Ton + Molybdän + MgO	MgO-Zusatz vermindert bei 6 Mo die Spaltung um ca. 20 % und verschlechtert die Aromaten. Bei 10 % Mo kein Einfluß.	
Aktiver Ton + Molybdän + Zinnoxyd	1 % SnO-Zusatz bei 10 % Mo: Spaltung etwas besser als ohne Sn (50 %); Aromaten ebenfalls besser (3<)	
Aktiver Ton + 10 ZnO + 2 Molybdän	In Spaltung (39 %) und Aromaten (44) wesentlich besser als ohne Zn; Mankzusatz verbessert das Restbenzin	
Aktiver Ton + 10 ZnO + 4 Mo	In Spaltung (36 %) und Aromaten (36) wie Tonerde 6%	

Aktiver Ton + Chrom	Spaltung schlecht (28 %), etwa wie bei aktivem Ton + 2 % Mo. Aromaten 50, also wesentlich besser als mit Molybdän. Phenole gut. 10 % und 30 % fast kein Unterschied.
Aktiver Ton + Molybdän + Chrom	Spaltung (max. 60 %) und Aromaten (max. 41 bei 5 Mo, 20 Cr; 33 % bei 6 Mo, 15 Cr) nicht viel anders als bei Kontakten ohne Chrom. Bei Kontakten mit wenig Mo bringt Chromzusatz eine geringe Verbesserung der Spaltung.
Aktiver Ton 10 % Zink Chrom Molybdän	Bei kleinen Mo-Gehalten (ca. %) scheint der zinkoxydhaltige Kontakt eine etwas bessere Spaltung und etwa 2 % mehr Aromaten zu geben als ohne ZnO. Bei höheren Mo-Konzentrationen kein Unterschied. Wesentlich besser sind a... bei den ZnO-haltigen Kontakten die Oktanzahlen der Benzine, z. B. Oktanzah... 89, Research, gegenüber 85 ohne ZnO. Besonders aussichtsreich erscheinen zur Zeit die Kontakte T335 = Aktiver Ton, 10 ZnO, 20 Cr_2O_3, 4 Mo und 7914 = Aktiver Ton, 10 ZnO, 10 Cr_2O_3, 3 Mo, die besonders bei höheren Produktpartialdrucken gute Spaltung (65 %) bei allerdings noch nicht ganz ausreichender Aromatenkonzentration geben (46 %).

Anlage IV.

Aromatisierung mit verschiedenen Kontakten ohne Träger.

Kontakt	300 atm	600 atm
80 WO_3 20 MgO (3900)	Spaltung ungenügend, Aromaten ungenügend (28 %, 33 Arom.)	
3510 Zn Mg Mo	Spaltung besser als 7019 (42 %) weniger als 30 % Aromaten	
3510 mit Al statt Mg	ebenso wie 3510, Aromaten etwas besser	
3510 mit nur 1/5 Mo	Spaltung wie 7019 (40%) nur 33 Aromaten	
3510 mit MoCrV statt Mo	Spaltung ungenügend (25%) Aromaten gut (52)	
617 (12 ZnO 1 Cr_2O_3)	Spaltung ungenügend (20%) Aromaten fast gut (47)	
617 + 5 % MoO_3	ebenso wie 617	
Zn-Cr-Mn-Mo	Spaltung etwas schlechter als 7019 (30%) Aromaten ungenügend (32)	
80 Zn + 18 Terrana + 2 MgO + 1 Mo	Spaltung ca. 75 % von 7019 (30%) Aromaten fast genügend (47)	
Zn Cr Mo	Spaltung schlecht (28) Aromaten gut (50)	Spaltung immer noch schlecht (35) Aromaten ungenügend (40)

Anlage III.

Aromatisierung mit Kontakten mit verschiedenen Trägern (ohne Kohle, Terrana, aktive Tonerde).

Kontakt	300 atm
Silikate (Al, Mg) mit Zusätzen von Cr, V, Fe, Mn, Cu, Al, Mg	Alle ungenügende Spaltung bei 50 oder knapp 50 Aromaten
dto. mit Mo	Spaltung steigt sprunghaft, Aromaten gehen stark zurück (27 %)
Bauxit mit V Cr Zn Mo	Spaltung und Aromaten ungenügend
TiO_2 bezw. Titanate mit CrV, bezw. Mo	Spaltung in allen Fällen ganz schlecht, Aromaten bei CrV 35-45, bei Mo nur 30 %
Magnesit + 10% WS_2	Spaltung und Aromaten schlecht
ZrO_2 + 20 % WO_3	Aromaten gut, Spaltung ca. 80 % von 7019 ? rutscht.
Zinnhaltige Rückstände von Boch und Co + CrV	Aromaten gut, Spaltung ungenügend

Aktiver Ton+ 10 % ZnO Chrom Molybdän Vanadin	5 bis 10 % Vanadinzusatz bringen bei Tonerde-Zink-Chrom-Molybdänkontakten keine erkennbare Verbesserung. Molybdänfreie Tonerde-Chrom-Vanadin-Kontakte sind nicht gut in der Spaltung (28 %), in den Aromaten aber besser (48) als Mo-haltige Kontakte.
Aktiver Ton + Mg-Wolframat	Spaltung gut (40 %), aber nicht so gut wie bei Tonerde-Mo. Aromaten 45, also besser als bei Tonerde-Mo. Das Mg : W - Verhältnis scheint die Spaltaktivität insofern stark zu beeinflussen, als ein Mg-Überschuß über Molverhältnis 1 : 1 die Spaltwirkung vermindert.

Anlage V.

Einfluss des Produktpartialdruckes.

Einspritzprodukt	Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven P 1271						
Spez.Gewicht	0,958						
Anilinpunkt	-12,5°C						
Siedegrenzen	145-322°C						
Phenolgehalt	21,0 %						
Kontakt	7876		7894		7899		
Gesamtdruck atm	250		250		250		
Temperatur °C	27	27,0	27,0	27,0	26,5	27,0	27,0
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Prod.Partialdruck at	15	30	15	30	15	30	30
Spez.Gewicht	0,832	0,830	0,840	0,838	0,842	0,824	0,828
Benzinkonzentration %	56	65	52	62	47	67	160:57
Leistung	0,51	0,58	0,48	0,52	045	0,59	160:48
% Vergasung/B+V	13,6	14,0	15,0	15,5	11,6	-	-
Benzin: Spez.Gewicht	0,794	0,799	0,794	0,804	0,798	0,796	0,790
A.P. I/II	+9/47	+3/47	+12/47	+2/47	+8/47	+2/47	0/47
Siedebeginn °C	54	53	56	55	56	58	56
% - 70°C	3	3	4	3	3	2	3
% -100°C	24	28	26	20	20	36	42
% -150°C	74	78	78	71	70	82	91
% -180°C	94,5	96	94	94	94	96	-
Endpunkt °C	186	186	183	187	187	183	172
Zusetzung:							
%Paraffine	14,0	13,0	15,5	13,0	14,5	13,5	12,5
%Naphthene	48,0	43,0	50,0	42,0	47,0	43,0	41,0
%Aromaten	35,5	42,0	34,0	43,0	37,0	42,0	45,0
% Ungesätt.	2,5	2,0	1,5	2,0	1,5	1,5	1,5
Oktanzahl:							
Hesearch	79,0	84,0	80,0	82,0	80,0	-	-
Motor	71,0	74,5	73,5	75,5	71,0	76,3	-
Motor+0,12 Pb	85,0	-	84,5	88,0	83,0	-	-
Mittelöl: Spez.Gewicht	0,894	0,910	0,892	0,912	0,892	0,905	0,903
A.P.	-3,0	-15,0	-4,0	-18,0	+1,0	-14,5	-15
Siede-E.P. °C	298	298	308	308	293	295	298
Ofen/Datum	14		21		14		
Betriebsstunden	250	600	250	600	240	370	450
Ofenblatt	3589		3627		3645		
Zusammensetzung des Kontaktes:	akt.Ton 10 ZnO 4 MoO_3		akt.Ton 10 ZnO 10 Cr_2O_3 4 MoO_3		akt.Ton 10 ZnO 20 Cr_2O_3 4 MoO_3		

Hochdruckversuche
Lu 558

23. Nov. 1940. Pe/Pf.

Anlage VI.

Einfluß von Kontakt-Komponenten bei der Aromatisierung.

Vgl. Zusammenstellung 159611/0th. 8.II.40.

In der anliegenden Tabelle sind (vgl. Zus.-Stllg. 159611 0th.) die Vorgänge bei der Aromatisierung in 6 thermodynamisch wahrscheinliche Reaktionen zergliedert und der Einfluß der einzelnen Kontaktbestandteile auf diese Teilreaktionen angeführt.

1.) Phenol- und N-Raffination
2.) Spaltung von C-C-Bindungen
3.) Olefin-Hydrierung
4.) Aromaten-Hydrierung
5.) Einstellung eines bestimmten Isomerisierungsgrades
6.) Polymerisation usw.

Inwieweit diese Reaktionen stattfinden, ist eine Frage der Reaktionskinetik und durch Kontaktwahl zu beeinflussen.

Der „Ideal-Kontakt" soll durchführen die Reaktionen 1, 2, 3, nicht aber die Reaktionen 4 und 6. Betreffend Reaktion 5 soll er so spalten, daß ungenügend verzweigte Ketten entstehen.

In den einzelnen wagerechten Tabellenspalten bedeuten die eingeklammerten Zahlen:

Spalte	Teil-Reaktion	Bedeutung der Zahl in Klammern
1.)	Entfernung von O und N aus dem Produkt	Phenolgehalt im Mittelöl über 180°
2.)	Spaltung von C-C-Bindungen	Leistung an 100°-Benzin
3.)	Olefin-Hydrierung	J.Z.
4.)	Aromaten-Hydrierung	% Aromaten in 100°-Benzin
5.)	Einstellung des Verzweigungsgrades der Paraffine	% iso-C_4 im Gesamt-C_4
6.)	Polymerisationen, Kondensationen usw.	Siedeendpunkt des B-Mittelöls und Farbe

Anlage VI. (Tabelle)

Einfluß von Träger und Zusätzen bei der 250 stm - Aromatisierung.

Träger bezw. Zusatz	I N- und O-Reduktion	II Spaltung	III Olefin-Hydrierung	IV Aromaten	V Iso-Paraffine	VI Kondensationen
	Phenole im B-M'Öl 180	Benzin-Leistg. - 180°C	Jod-Zahl	% Aromaten im Benzin-180	% iso C_4 im Gesamt C_4	Mittelöl Endpunkt u. Farbe
Der für die Aromatisierung gewünschte Ideal-Kontakt müßte leisten:	völlig (0,02)	möglichst hohe Spaltleistung (über 0,50)	völlig möglichst 0 bis 4 ist genügend	möglichst hoch 50 ist genügend	möglichst starke Verzweigung der Ketten	keine Kondensa M'Öl Endpunkt tiefer als Ausgangsprodukt B'M'Öl farblos und klar
A-Kohle allein	nicht ganz genügend (0,2)	nicht genügend (0,25)	(?)	gut (50)	viel zu wenig Verzweigung (10)	gut E.P. 275° farblos klar
Chromzusatz zur A-Kohle	nicht ganz genügend (0,2)	genügend (0,35-0,38)	vermutlich nicht ganz genügend (?)	gut (50)	kein Einfluß (10)	gut E.P. 275° farblos klar
Vanadinzusatz zur A-Kohle	gut (0,02)	nicht genügend (0,25)	(?)	gut (50)	kein Einfluß (?) (10)	gut E.P. 275° farblos klar
Vanadin + Chrom-Zusatz zur A-Kohle (7019)	gut (0,02)	genügend (0,38)	nicht ganz genügend (4-8)	gut (50)	wenig Isoparaffine (10)	gut E.P. 275° farblos klar
Molybdän als Zusatz zu Kohle oder zu 7019	immer sehr gut (0,02)	gut (0,35-0,40)	(?)	zu wenig (25-40)	zu wenig Isoparaffine (10)	keine Kondensationen E.P. 275° farblos klar
Terrana als Träger allein	ungenügend (1,0)	anfangs genügend. Klingt ab wegen I (0,38-0,20)	(?) wahrscheinlich ungenügend	fast genügend (45-50	genügende Verzweigung (30-70)	viel Kondensation E.P. > 350 grün, trüb
Wenig Molybdän als Zusatz zur Terrana (z.B. Welheim-Kontakt)	ungenügend (1,0 und mehr)	anfangs genügend klingt ab wegen I (→0,20)	? wahrscheinl. ungenügend	zu wenig, nach Abklingen besser	genügende Zerzweigung (30-70)	Kondensationen E.P. > 350 grün, trüb
Akt. Tonerde als Träger allein	ganz schlecht (weit über 1,0)	ungenügend (unter 0,20	?	gut	?	?
Chromzusatz zur akt. Tonerde	gut (0,02)	bleibt ungenügend (0,25	?	gut (50)	wenig Verzweigung (30)	[illegible] liche Kondensa- [illegible] tion (300-350)

W Molyb[illegible] zu [illegible]errana [illegible] ko[illegible]	ungenü[illegible] ,0 un[illegible] mehr)	[illegible]nge g[illegible]end klingt ab wegen I (→0,20)	? wahrsc[illegible]nl ungenügend	[illegible] gi[illegible]	genügend Verzweigung (30-70)	ondensationen [illegible].P. > 350 grün, trüb
Akt. Tonerde als [illegible] allein	ganz schlecht (weit über 1,0)	ungenügend (unter 0,20	?	[illegible]	?	?
Chromzusatz zur akt. Tonerde	gut (0,02)	bleibt ungenügend(0,25)	?	gut (50)	wenig Verzweigung (20)	[illegible]liche Kondensation (300-325) fbls-grünlich
Vanadinzusatz zu akt. Tonerde + Cr	gut (0,02)	bleibt ungenügend(0,25)	?	gut (50)	wenig Verzweigung (20)	dto.
Zink-Zusatz zu akt. Tonerde + Cr + V	gut (ca.0,02)	bleibt ungenügend (0,25)	?	bringt mehr Aromaten (53)	verbessert nicht i-C_4 (20 %) Bi O.Z. aber besser	dtop
Wenig Mo-Zusatz zu akt. Tonerde + Cr + V + Zn	gut (0,02)	bleibt noch ungenügend (0,30)	?	bleibt noch genügend (50)	vermutlich kein Einfluß gemessen (20) ist eine Verschlechterung d.Verzweigung (14)	dto. farblos
2-6 % Mo-Zusatz zu akt. Tonerde od. a.Ton + Cr oder a-Ton + Zn od.a.Ton+Cr+Zn	gut (0,02)	wird gut bis sehr gut (0,45-0,60)	gut (1,5)	ungenügend (35)	wenig Verzweigung (23)	dto. farblos
Chrom-Zusatz zu akt. Tonerde + Mo + Zn	gut (0,02)	bringt noch etwas in Spaltung (0,50-0,55)	?	bleibt ungenügend (35)	vermutlich keine Änderung, wenig Verzweigung (21)	dto. farblos
Zink-Zusatz zu akt. Tonerde + Mo oder akt. Tonerde + Mo + Cr	gut (0,02)	kein Einfluß gut (0,45-0,55)	?	bringt mehr Aromaten. Wird fast gut (0,40 bis 0,45)	i-C_4 kein Effekt (21) Oktanzahlverbesserung	dto. farblos
Wolfram-Zusatz zu akt. Tonerde oder akt. Tonerde + Mg oder Cr oder Zn oder Fe	gut (0,02)	gut (33 - 40) schwankend	?	zu wenig Aromaten (34-45)	zu wenig Verzweigung (25)	schwache Kondensation. Farbe grünlich

480

Anlage I.

Terrana-Kontakte für Aromatisierung.

	250 at	600 at
Terrana HF	Spaltung selbst bei raffinierten Produkten mässig (ca.20), Phenole sehr schlecht, Aromaten gut. Starkes Abklingen. Regenerierbar.	Spaltung auch bei nicht raffinierten Produkten gut (40 %), Raffination schlecht, Aromaten 43. In den höheren Fraktionen besser. Kein Kontaktabklingen. Gute Isomerisierung.
Terrana HF + 10 MgO	Als Träger für Aromatisierungskontakte besser als ohne MgO	Spaltet etwas besser als ohne MgO (44 %). Phenole ebenfalls besser, Aromaten 43.
Terrana HF + 10 FeS	Spaltet etwas besser als ohne FeS (30 %). Phenole schlecht. Aromaten 40.	
Terrana HF + 10 Chrom		Spaltung nicht besser als ohne Chrom (40 %) Aromaten höher (55)
Terrana HF 1 % Mo	Spaltung etwa wie bei 10 % FeS-Zusatz (30 %), Phenole deutlich bessor, Aromaten 37.	Spaltung wesentlich besser als ohne Mo (67 %) Aromaten nur 20. Phenole fast gut. Isomerisierung gut.
Terrana HF + 12 ZnO	Gegenüber Terrana ohne ZnO keine Verbesserung. Spaltung 20 %.	
Terrana HF + 20 ZnS	Spaltung besser als ohne ZnS (30 %) Aromaten 42. Phenole mässig.	Spaltung besser als ohne ZnS (etwa 50 %). Aromaten besser (45). Phenole fast gut.
Terrana HF 20 ZnS 1 MoS	Für Benzinierung ebensogut wie 6434. Für Aromatisierung Spaltung besser als ohne ZnS (37 %). Aromaten 50. Phenole ebenso wie ohne ZnS.	

	250 at	600 at
Terrana + 1,5 ZnO 2 Mo (Welheim)	Spaltung schlecht (25 %). Phenole schlecht. Aromaten (40).	Spaltung etwas besser als Terrana HF. Aber weniger gut als Terrana HF 1 % Mo (52 %). Aromaten 40, kommt langsam auf Aromatenleistung. Phenole nicht gut. Isomerisierung wie bei Terrana HF
Terrana HF + 15 Cr 5 V	Spaltung ebenso wie bei Terrana HF 1 % Mo (33 %). Phenole nicht so gut. Aromaten 43. Terrana und Vanadin verträgt sich nicht (Verschlackung).	Spaltung nicht viel besser als ohne CrV (42 %), aber wesentlich schlechter als Terrana HF 1 % Mo. Phenole schlecht. Aromaten 35.
Terrana 10 MgO 15 Cr 5 V	Spaltung etwas besser als ohne MgO (38 %). Phenole deutlich besser. Aromaten kein Einfluss des MgO (43 %). Isomerisierung mäßig (15-20% iso-C_4).	Spaltung besser als ohne MgO (70 %). Phenole gut. Aromaten 33. Isomerisierung wesentlich besser als bei 300 at (40 % iso-C_4).
Terrana HF 10 MgO 4 Cr 1 V		Spaltung ebensogut wie mit 15 Cr 5 V (70 %). Aromaten nicht besser (33). Phenole ebenso.
Terrana + 10 MgO 20 Mg Wolframat	Spaltung besser als mit 15 Cr 5 V (45 %). Aromaten 48 %. Phenole gut.	
Terrana + 1,5 ZnO + 3,5 FeO 6,0 MoO_3	Spaltung besser als bei Welheimkontakt (34 %). Aromaten etwas besser (45), Phenole besser.	
Terrana 1,5 ZnO 3,5 FeO 10,0 MoO_3	Spaltung etwas besser als bei 6 MoO_3 (38 %). Aromaten eher geringer (43) Phenole fast gut.	

482

Aromatisierung mit magnesiumhaltigen Terranakontakten bei 250 atm.

Terrana HF	Spaltung selbst bei raffinierten Produkten mässig (ca. 20 %). Phenole sehr schlecht. Aromaten gut. Starkes Abklingen. Regenerierbar.
Terrana HF + 10 MgO	Als Träger für Aromatisierungskontakt besser als ohne MgO.
Terrana HF + 10 MgO + 15 Cr_2O_3	Spaltung mässig (ca. 29 %). Aromaten (40 %). Phenole schlecht.
Terrana HF 10 MgO + 15 Cr_2O_3 + 5 V_2O_5	Spaltung besser als ohne Vanadin (38 %). Aromaten etwa gleich (43 %). Phenole besser. Vermutlich ist Abklingen geringer, weil durch Vanadinzusatz die Phenole besser reduziert werden.
Terrana HF 10 MgO + 15 Cr_2O_3 5 V_2O_5 + 2 % MoO_3	Spaltung besser als ohne MoO_3 (40 %). Aromaten etwa gleich (43 %). Phenole gut.
Terrana HF 10 MgO + 15 Cr_2O_3 5 V_2O_5 + 5 NiO	Spaltung nicht besser als ohne Ni-Zusatz, Aromaten etwas höher (48), Phenole wie ohne Ni.
Terrana HF 10 MgO + 10 MoS_2	Spaltung besser als mit Cr-V (ca. 45), Aromaten etwa gleich (42), Phenole etwas besser. Hohe Anfangsspitze.
Terrana HF 10 MgO + 10 WS_2	Spaltung etwa wie bei 10 MoS_2 (ca. 46 %), Aromaten etwas geringer 40, Phenole gut. Hohe Anfangsspitze.
Terrana HF 10 MgO + 12 FeS + 8 WS_2	Spaltung wenig geringer als bei 10 WS_2 allein (43 %), Aromaten wenig geringer (38) Phenolreduktion gut; Spaltspitze nicht so hoch wie bei WS_2 allein.
Terrana HF 10 MgO + 20 Mg-Wolframat.	Spaltung besser als mit 15 Cr 5 V (45 %); Aromaten (48%) höher als bei 10 WS_2, Phenole gut, Spitze nicht so hoch, Abklingen geringer. Anteile unter 100° höher

TITLE PAGE

44. Bemerkung über Aromatisierung bei 250 and 600 atü.
Note on the aromatization at 250 and 600 atm.

Frame Nos. 484 - 491

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 559

20. November 1940 Pa/Pa

(7) Bemerkungen über die Aromatisierung bei 250 und 600 atü.

Die Spaltwirkung von A-Kohle-Cr-V-Kontakt wird bei den bisherigen Terrana-Kontakten bei 250 atü nicht erreicht, bei den Tonerde-Zn-Cr-Mo-Kontakten aber wesentlich übertroffen. Terranakontakte neigen nur Polymerisation der Spaltprodukte. Sie äußert sich in der gelbgrün fluoreszierenden Farbe der Produkte und einer Erhöhung des Siedeendpunktes der b-Mittelöle und kann bei 600 atü durch geringe Mengen hydrierender Zusätze soweit unterdrückt werden, daß kein Kontaktabklingen stattfindet. Diese Zusätze bewirken aber gleichzeitig schon eine gewisse Aufhydrierung der Benzine, sodaß die Aromatenkonzentration nicht die Höhe erreicht, wie mit Aktivkohle-Kontakten bei 250 atü. Bei Weglassen der hydrierenden Zusätze nur Terrana ist auch bei 600 atü die Raffinationswirkung der Kontakte mangelhaft. Bei allen Terranakontakten war bisher infolgedessen bei 250 atü und ca. 19 at Produktpartialdruck Kontaktabklingen zu beobachten (vgl. Spalte 3).

Welheimkontakt gibt z. B. bei 250 at sehr schlecht aussehende Produkte, kleine Leistung und schnelles Kontaktabklingen. Bei 600 atü erreicht der Welheimkontakt nur sehr langsam die endgültige Aromatenkonzentration. Bei einem Versuch im 1-ltr-Ofen (Dr. Donath) war die Aromatenkonzentration 47 % gegenüber 38,5 % bei dem in vorliegender Tabelle angeführten Versuch im 200-ccm-Ofen. Trotz des hohen Druckes war das Produkt gelbgrün gefärbt. (5)

Terrana-MgO-Kontakte (7 und 8) spalten bei 600 atü schon bei niedrigerer Temperatur wesentlich stärker als der Welheimkontakt. Um eine bessere Aromatenkonzentration zu erhalten, müßte die Menge der aktiven Metalle (Cr, V, Mo oder W) auf den Terrana-MgO-Träger stark vermindert werden. Ein Versuch mit Terrana + 10 % MgO ohne aktive Metalle gab maximal nur 42 %

Aromaten. Die Spaltleistung war aber mit 0,4 wesentlich geringer als bei den Kontakten mit OrV-Zusatz (Spalte 9).

Ein älterer Versuch mit 6434 bei 600 atü (11) ist in der Tabelle zum Vergleich angeführt. Er zeigt, daß mit 10 % Wolfram auf Terrana Steinkohleverflüssigungsmittelöl direkt verarbeitet werden kann. Die Aromatenkonzentration ist jedoch wegen der starken Hydrierwirkung des WS_2 gering und die Aufhydrierung des b-Mittelöls (auf Anilinpunkt +44°) sehr stark.

Bei Tonerdekontakten ist für die Spaltwirkung nach den bisherigen Erfahrungen ein Molybdänzusatz erforderlich. Mit anderen Metallen, wie z. B. Cr, sind ähnliche starke Aktivierungen der Spaltwirkung noch nicht erzielt worden. Da mit einer Erhöhung der Spaltwirkung der aktiven Tonerde durch Molybdän stets eine Zunahme der Hydrierwirkung Hand in Hand geht, wird die Aromatenkonzentration im Benzin umso kleiner, je höher die erzielte Leistung ist. Zinkzusatz wirkt sich bei diesen Kontakten günstig auf die Restbenzineigenschaften aus. Die bisher besten Werte mit Tonerdekontakten bei 250 atü liegen mit 0,53 180°-Benzinleistung wesentlich günstiger als bei Katalysator 7019 bei allerdings nur 43 % Aromaten im Benzin. Die für die Aromatisierung mit Tonerdekontakten beste Molybdänmenge scheint zwischen 2 und 3 % zu liegen, gegenüber 4 % bei dem in der Tabelle angeführten Versuch. Bei Tonerdekontakten ebenso wie bei Terranakontakten ist bei 250 atü zur Erzielung guter Leistungen eine Temperatur von 510° erforderlich, während der Aktivkohle-Kontakt schon bei 500°C gut arbeitet.

Tonerdekontakte mit ZnO, Cr und Mo lassen sich im Gegensatz zu Terranakontakten bei 250 atü ohne Abklingen fahren. Die Produkte sind farblos oder schwach grünlich und klar. Die Raffinationswirkung ist sehr gut, die Spaltung ausgezeichnet. Die maximale Aromatenkonzentration stellt sich wie bei allen molybdänhaltigen Kontakten erst nach 2 bis 3 Wochen ein. Auch bei höherem Produktpartialdruck (30 at) klingen die Kontakte nicht ab. Ein Kontakt mit 2 % Molybdän gab zu kleine Spaltung.

Zur Zeit läuft ein Versuch mit 3 % Molybdän statt 4 bezw. 2 %. Es wird erwartet, daß dieser Kontakt bei guter Spaltung höhere Aromatenkonzentration geben wird als Kontakt 7894.

Die Proben der 7019-Produktion gaben seit August 1940 etwas bessere Werte als die vorhergehenden 7019-Prüfungen. Die 160°-Benzinleistung lag im Mittel bei 0,34 gegenüber früher 0,30, die 180°-Benzinleistung bei 0,42 gegenüber früher 0,38. Die Aromatenkonzentration bei 57 % gegenüber 54 % bezw. 51 % früher. Zum Teil ist dafür die Kontaktherstellung verantwortlich, zum Teil ist dies aber auf eine andere Beschaffenheit des Scholvener Verflüssigungsmittelöles zurückzuführen.

Es zeigt sich auch hier die starke Abhängigkeit der Spaltleistung von den Eigenschaften des Einspritzproduktes.

Bei der Aromatisierung von Teermittelöl mit besonders hocharomatischen und daher thermisch besonders beständigen Bestandteilen in den oberen Fraktionen ist auch die Spaltleistung wesentlich geringer.

In solchen Fällen kann die Spaltleistung der Kontakte dadurch erhöht werden, daß durch schwache Aufhydrierung vor der Aromatisierung in den schwer spaltbaren höheren Aromaten einzelne Ringe zu Hydroaromaten aufhydriert und dadurch spaltbar gemacht werden. Das kann z. B. dadurch geschehen, daß das gesamte Teermittelöl einer schwachen Vorhydrierung unterworfen wird, oder besser (wie ein Versuch für Pölitz mit Lützkendorfer Teermittelöl gezeigt hat), indem man nur die höchsten Fraktionen z. B. von 275 bis 325° hydrierend vorbehandelt. Ein anderer Weg, der dieselbe Lösung bringt, ist die Anwendung höherer Drucke. Auch Kontakte mit höheren Konzentrationen an aktiven Metallen dürften bei 250 atü zum gleichen Ziele führen.

Die Beobachtung, daß der Träger beim 7019-Kontakt durch den Wasserstoff bei hohem Druck teilweise weghydriert wird, hat sich durch einen Versuch bei 600 atü, der mit Wasserstoff allein ausgeführt worden ist, bestätigt. Versuche, diesem Übelstand zu begegnen, sind im Gang.

Es hat sich aber außerdem gezeigt, daß aus diesem Kontakt unter Aromatisierungsbedingungen zum Teil das Vanadin verflüchtigt wird. Es wird zur Zeit versucht, das Vanadin durch Zusätze zu stabilisieren. Ob dies ohne Beeinträchtigung seiner Aktivität (Verhinderung des Valenzwechsels) in kurzer Zeit gelingen wird, ist fraglich.

Es wird deshalb zur Zeit geprüft, ob in 7019 die 5 % Vanadin nicht mit gleicher Wirkung durch weniger (2%) Molybdän ersetzt werden können. Die Zahlen der Tabelle geben erste Werte (2). Es wird erwartet, daß nach Abklingen der Hydrierspitze das Mo mit diesem Kontakt dieselben Werte wie mit 7019 (A-Kohle 15 % Cr, 5 % V) erhalten werden.

Erhöhung des Arbeitsdruckes verschiebt das thermodynamische Aromaten-Naphthen-Gleichgewicht stark nach der Seite der Naphthene. Während es z. B. bei 500° und 50 atü ganz auf der Seite der Aromaten liegt, liegt es bei 300 atü und 500°C schon weit, bei 600 atü und 500°C fast ganz auf der Seite der Naphthene.

Durch Erhöhung des Druckes bei gleichbleibendem Durchsatz und Gas- zu Produkt-Verhältnis wird die Verweilzeit verlängert und sowohl der Produkt- wie der Wasserstoffpartialdruck erhöht. Bei Betrachtung der durch Erhöhung des Druckes auf das Doppelte erzielten Wirkungen ist diesen Tatsachen Rechnung zu tragen.

Druckerhöhung von 250 auf 600 atü bewirkt bei allen Kontakten eine starke Erhöhung der Benzinleistung, eine Verminderung der Vergasung und eine Verminderung der Aromatenkonzentration im Benzin. Beim Aktivkohlekontakt ist aber die Abnahme der Aromatenkonzentration bei 600 atü gegenüber 250 atü nicht so stark wie bei Terranakontakten.

Ein Tippversuch zeigte, daß der Aktivkohle-CrV-Kontakt (6) bei 600 at sehr stark spaltet und offenbar noch wesentlich

höheren Durchsatz und höheren Produktpartialdruck verträgt als bisher angewandt wurde.

Gute Spaltwirkung scheint immer mit einer guten Raffinationswirkung parallel zu gehen. Gute Raffinationswirkung war bei Terrana- und Tonerdekontakten bisher nur auf Kosten der Aromatenkonzentration im Benzin, d. h. durch gleichzeitige mehr oder weniger starke Aufhydrierung der Aromaten zu erreichen.

Auch bei 600 atü zeigen Kontakte, die hohe Aromatenkonzentration im Benzin geben, keine gute Phenol- und Stickstoffreduktion.

Bei dem Aktivkohle-Kontakt ist der Reaktionsmechanismus offenbar etwas anders als bei Terrana- und Tonerde-Kontakten. Der Kontakt 7019 reduziert Stickstoff und Phenole hervorragend gut, ohne dabei gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe aufzuhydrieren. Die Aromaten bleiben erhalten, ja sogar die Olefine werden nicht vollständig aufhydriert, obwohl das thermodynamische Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Paraffine und weit auf der Seite der Naphthene liegt. Bei sehr gut raffinierten Produkten, z. B. dem eigenen b-Mittelöl zeigt aber auch der Kontakt 7019 eine gewisse Hydrierwirkung für die Aromaten.

Die Isomerisierung, oder richtiger die Bildung stark verzweigter Paraffine im Benzin bei der Spaltung, ist bei Terranakontakten besonders ausgeprägt. Die Terrana-Kontakte unterscheiden sich von den Tonerde- und Aktivkohle-Kontakten auch dadurch, daß sie ausgesprochene Polymerisationskontakte sind und - im Gegensatz zu Phosphorsäurekontakten z. B. auf A-Kohle als Träger - besonders stark verzweigte Polymerisationsprodukte liefern. (Das ist durch die gute Klopffestigkeit hydrierter Polymerbenzine aus Propylen und Butylen an Terranakontakten nachgewiesen.)

Damit scheint eine Beziehung zwischen dem Verzweigungsgrad im Paraffinanteil der Aromatisierungsbenzine und der Polymerisationsaktivität der Aromatisierungskontakte gegeben zu sein. Auch die Tatsache, daß bei 600 atü der Isobutangehalt im C_4 und die Qualität der Reatbenzine nach allen bisherigen Beobachtungen höher ist als bei 250 atü, scheint dafür zu sprechen, daß die Wechselwirkung von Polymerisation und Spaltung

bei der Aromatisierung wesentlich für den Verzweigungsgrad der Paraffine in den Aromatisierungsbenzinen ist.

Wenn wir bei den Hochdruckversuchen unter Aromatisierung verstehen, ist keine Aromatisierung im üblichen Sinne des Wortes, wonach unter Aromatisierung eine Umwandlung von Naphthenen oder Paraffinen in Aromaten verstanden wird. Es handelt sich bei unserer Aromatisierung vielmehr um eine spaltende Druckhydrierung aromatischer Ausgangsprodukte unter möglichst weitgehender Unterdrückung der Hydrierung.

Daß unsere Aromatisierungsbedingungen an hohe Temperaturen gebunden sind, steht in ursächlichem Zusammenhang mit der (im Verhältnis zu Paraffinen und Naphthenen) hohen thermischen Beständigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Spaltbarkeit der höheren Aromaten ist aber offenbar an eine gewisse im Reaktionsmechanismus vorhergehende, Aufhydrierung von Teilen der Ringsysteme gebunden. Durch katalytisches Kracken bei gewöhnlichen Drucken z. B. können aromatische Mittelöle überhaupt nicht gespaltet werden.

Die Eigenschaften der Aromatisierungsprodukte sind daher in sehr starkem Maße von der Natur des verwendeten Mittelöles abhängig. Reine Paraffine, z. B. Kogasin, geben unter Aromatisierungsbedingungen überhaupt keine Aromaten, während Mittelöle aus Pech sogar mit molybdänhaltigen Kontakten bei 600 atü noch hohe Aromatenkonzentrationen im Benzin geben.

Um bei einem Druck von 250 atü das Spiel der Kontaktwirkungen bei der Aromatisierung so zu beherrschen, daß aus verschiedenartigen Rohstoffen mit mehr oder weniger aromatischem Charakter und wechselndem Phenol- und Stickstoffgehalt hocharomatische Benzine mit guter Leistung erhalten werden, erscheint z. Zt. der aussichtsreichste Weg eine Vorraffination oder Vorhydrierung der Mittelöle, z. B. mit Tonerde-Molybdän. Dieser Weg erscheint auch für Aromatisierungskontakte auf Terrana-Basis, um deren Fähigkeit im Paraffinanteil der Benzine viel verzweigte Ketten zu bilden auszunutzen, erfolgversprechend.

In anliegender Tabelle sind einige im Text besprochene typische Versuche mit Aromatisierungskontakten auf Aktivkohle-, Terrana- und Tonerde-Basis bei 250 und 600 atü zusammen-

gestellt.

Von den Versuchen, den Aktivkohle-Kontakt 7019 für die Aromatisierung bei 250 atü durch einen anderen Kontakt zu ersetzen, erscheinen Versuche mit aktiver Tonerde als Träger und Zusätzen von Zink-Chrom und 2 bis 3 % Molybdän am aussichtsreichsten. Mit etwas molybdänreicheren Kontakten dieser Art können aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit sehr guter Leistung und ohne Kontaktabklingen sehr naphthenreiche Benzine hergestellt werden, die sich besonders gut für die Dehydrierung eignen dürften.

Versuche gemeinsam mit
Dr. von Füner
" Graßl
" Günther
Trofimow.

gez. Peters.

Aromatisierung bei 250 und 600

Einspritz-Produkt	Steinkohle-Verflüssigungs-Mi				
	7019 A-Kohle 15 Cr 5 V	7912 A-Kohle 15 Cr 2 Mo	7577 Terrana 10 MgO 15 Cr 5 V	7894 akt. Ton 10 ZnO 10 Cr 5 Mo	W K (
Druck	250 atm				
Temperatur °C	500	500	500	510	
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0	
Gas : Öl	2,0	2,0	2,0	1,0	
Spezifisches Gewicht	0,858	0,840	0,878	0,838	
Benzinkonzentration	48	48	35	62	
Leistung	0,42	0,42	0,32	0,53	
% Vergasung/Bi + Vergasung	15,5	ca. 16	20,9	15,5	
Farbe Anfallprodukt	farblos	farblos	gelbgrün	farblos	
Benzin Spez. Gewicht	0,816		0,803	0,800	
Anilinpunkt °C	-11/49		-4/50	+2/47	
Siedebeginn °C	51		52	55	
% - 70°	3		4	3	
100	16		25,5	20,0	
150	70		79,5	71,0	
180	95		96	94,0	
Endpunkt °C	186		185	187	
Zusammensetzung:					
% Paraffine	12,5		15,5	13	
Naphthene	29,0		32	42	
Aromaten	57,0	ca.50	51	43	
Ungesättigte	1,5		1,5	2,0	
Oktanzahlen: Research	90		89,5	82	
Motor	77		77	75,5	
" + 0,12 Pb	89		91	ca.88	
Mittelöl Spez. Gewicht	0,900		0,944	0,918	
Anilinpunkt °C	-15	-2	-33	-18	
Phenole	<0,02	<0,02	0,2	<0,02	
Ofen / Datum	Durchschn.	21	16	21	
Betriebsstunden	Produktion	72	350	600	
Ofenblatt	ab 4.8.40	3674	3105	3627	
Bemerkungen	kein Abklingen	Anfangs-werte	rutscht langsam	kein Abklingen	ru so
	1	2	3	4	

Raffinierung bei 250 und 600 atü mit A-Kohle- Terrana- und Tonerde-Kontakten.

Braunkohle-Verflüssigungs-Mittelöl Schwelwerk P 1271

7577 Terrana 10 MgO 15 Cr 5 V	7894 akt. Ton 10 ZnO 10 Cr 5 Mo	7495 Welhein-Kontakt (aus Me)	7019 A-Kohle 15 Cr 5 V	7577 Terrana 10 MgO 15 Cr 5 V	7591 Terrana 10 MgO 4 Cr 1 V	7621 Terrana 10 MgO	Welhein-Katalysator	6434 Terrana 10 WS_2
250 atm			600 atm					
[redacted]0		500	510	495	490	500	500	485
[redacted]0		1	1,0	1	1	1	0,8	
[redacted]0		2	2	2	2	1,0	1,0	
0,878	0,838	0,920	0,826	0,790	0,770	0,874	0,854	
35	62	28	80	70	81	44	49	67
0,32	0,53	0,24	0,50	0,56	0,65	0,41	0,34	0,50
20,9	15,5	ca. 11	19,7	12,8	13,7	13	14,7	6,0
gelbgrün	farblos	grün	farblos	farblos	farblos	gelbgrün	gelbgrün	
0,803	0,800		0,811	0,766	0,776	0,804	0,796	0,749
-4/50	+2/47	+20/51	-10/44	22/52	20/51	7/51	9/49	42
52	55		75	41	35	58	58	
4	3			11	8,5	2	2	
25,5	20,0	ca.20	27	41	34,5	21	22	
79,5	71,0		84	79,5	83	70	80	
96	94,0		97,5	97	96,5	94	96	
185	187	180	180	182	180	180	187	178
15,5	13			28	24	21	18	36
32	42			42	45	35	42	53
51	43	32	51	28	29	42,5	38,5	10
1,5	2,0			2	2	1,5	1,5	3
89,5	82			80,5	80	86,5	85	73
77	75,5			75,5	75	75	75	70,5
91	ca.88			88,5	87,5	86,5	90,5	-
0,944	0,918		0,890	0,882	0,892	0,930	0,916	0,843
[redacted]8		-21	-10	+6	-1	-25	-17	+44,5
[redacted]02		8	<0,02	0,1	0,2	2,0	0,8	<0,02
[redacted]		19	329	328	329	329	325	330
[redacted]0		75	100	175	150	600	1000	
[redacted]527		2942	3666	3127	3128	3153	3080	1330
[redacted]ht langsam	kein Abklingen	rutscht schnell	Tipp-Versuch	kein Abklingen	kein Abklingen	rutscht sehr langsam	kein Abklingen	kein Abklingen
3	4	5	6	7	8	9	10	11

TITLE PAGE

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

Frame Nos. 492 - 499

Hochdruckversuche
Lu 558

31.Okt.1940: Tro./H.

Anwendung von UO_2 bei Aromatisierungskontakten.

(8)

Zusammenfassung:

Es wurde ein Kontakt, Nr. 7810, mit der Zusammensetzung

aktive Kohle
15 Cr_2O_3
5 UO_2

als Aromatisierungskontakt mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl P 1271 (Scholven) bei 250 atm Gesamtdruck geprüft. Der Versuch ist 510 Stunden ohne Abklingen des Kontakts auf 180°Benzin gelaufen. Die 180°-Benzin-Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt: Die wesentlichsten Ergebnisse sind folgende:

	180°- Benzin
% Benzin im Anfall	47
Benzin-Leistung	0,43
Vergasung %	19,5
Oktanzahlen Research-Methode	83,0
" Motor -Methode	76,0
" Motor -Methode + 0,12 Blei	88,5
Anilinpunkt B-Mittelöl	- 16
Phenole Mittelöl	unter 0,02

Verglichen mit der 7019 Aromatisierung werden mit Kontakt 7810 bei derselben Temp. die gleichen Leistungen erhalten. Die Aromatenkonzentration im Benzin ist um einige Prozent niedriger, als bei 7019, desgleichen die Oktanzahl nach Research-Methode 83 gegen über 90.

Die Oktanzahlen des Restbenzins sind wesentlich höher und zwar im 180° -Benzin Oktanzahl Motor-Methode 61 gegen über 56 bei 7019. Diese bessere Klopffestigkeit dürfte im wesentlichen auf den höheren Anteil an Niedrigsiedenden im Restbenzin zurückzuführen sein. (30% gegenüber 21 % bis 100°) Die Vergasung ist höher als bei 7019, die entsprechenden Werte 19,5 und 15,5. Die Phenolreduktion ist gut.
Ein weiterer Versuch Kontakt 7821 mit UO_2 statt V_2O_3 beim Kontakt 7723 (akt.Tonerde, 10 Zn O, 10 Cr_2O_3, 5 V_2O_3, 2 MoO_3) brachte keine nennenswerten Unterschiede.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
Dr. Günther
Dr. Graßl
Dr. Reitz
Dr. v.Füner
Dr. Dehn
Dr. Fürst
Dr. Hirschberger
Dr. Meier.

gez. Trofimow.

Anlagen: 2 Kurvenblätter
2 Tabellen.

Versuchsbericht:

Der Versuch wurde bei 250 atm und 500°C mit Durchsatz 1,0 mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl und 7019-Rückführung über 160° aus dem Großversuch im Verhältnis 1:1 mit 0,75% Schwefelkohlenstoffzusatz angefahren und nach 160 Stunden auf eigene Rückführung über 180° umgestellt. Das Anfallprodukt war während des ganzen Versuchsverlaufes farblos.

Der Versuchsverlauf ist im Kurvenblatt 1 dargestellt; zum Vergleich ist ein Versuch mit Kontakt 7019 gestrichelt eingetragen. Man erkennt, daß die Benzinkonzentration und Benzinleistung gegenüber 7019 keinen Unterschied aufweisen; dagegen sind die Prozente bis 100° im Benzin etwas höher und die Aromatenkonzentration um 5 - 6 Einheiten niedriger als bei 7019. Der Anilinpunkt des B-Mittelöls ist während der Versuchsdauer konstant und gleich dem vom 7019.

Die Untersuchung vom 12.Betriebstag ist in Tabelle 1 den Ergebnissen eines Versuches mit Kontakt 7019 mit Steinkohleverflüssigung (P 1271) gegenübergestellt.

Die Siedekurve des Benzins weist gegenüber 7019-Benzin aus P 1271 keine nennenswerten Unterschiede auf. Die Research-Oktanzahl liegt bei 7810 mit 83,0 um 6 - 7 Einheiten niedriger, als beim 7019-Benzin. Die Motor-Oktanzahl und die Motor + 0,12 Pb Oktanzahl hat denselben Wert wie beim 7019 Benzin (88,5 resp.89,0)

In Tabelle 2 sind die Restbenzineigenschaften zusammengestellt. Aus den Zahlen ist zu entnehmen, daß das Restbenzin besser ist als das Restbenzin aus 701[illegible].

Im Kurvenblatt 2 sind die Anilinpunkte der Fraktionen zusammengestellt. Die Fraktionen bis 200° haben bei 7810 einen wesentlich höheren Anilinpunkt als bei 7019. Bemerkenswert ist, daß bei 7810 die Fraktion 160-180 mengenmäßig bedeutend mehr vertreten ist als bei 7019. (17 % gegenüber 7%.

Auf 160° Benzin ist nicht gefahren worden.

gez. Trofimow.

Tabelle 1

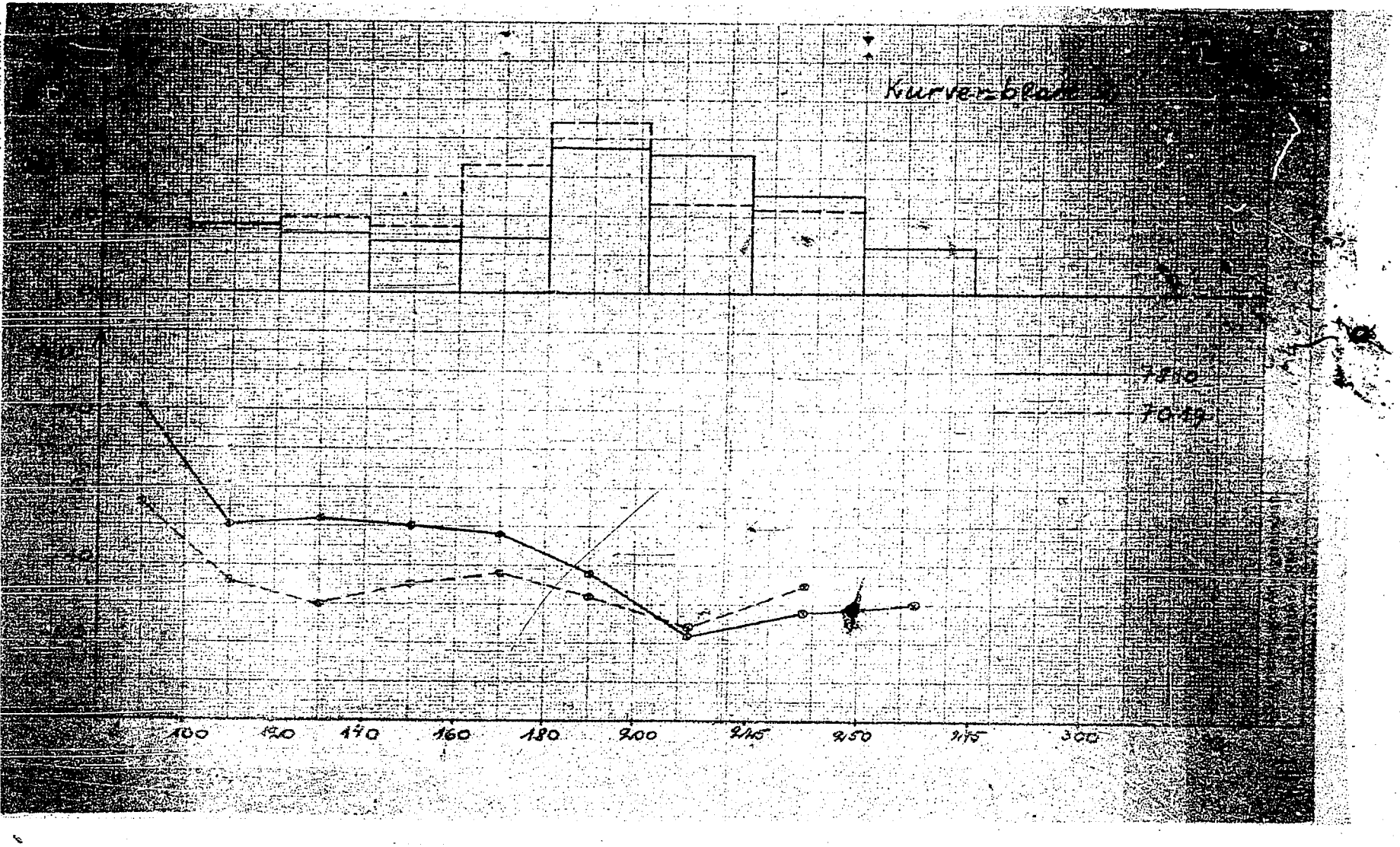
Gesamtanfall bis 185°C.

Einspritz-Produkt		Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven P 1271	
Spez.Gew.		0,958	
Anilinpunkt		- 14	
Siedegrenzen		160/324	
Phenolgehalt		18,10	
Kontakt		7819	7810
Druck		250	
Temperatur		501	
Durchsatz		1,0	
Gas : Öl		2,0	
Spez.Gewicht		0,858	0,850
Benzinkonzentration bis 180°		48	47
Leistung 180°C		0,42	0,43
% Vergasung / E + V		15,5	19,5
Benzin	Spez.Gewicht	0,816	0,812
	Anilinpunkt I/II	-11/49	-4/48
	Siedbeginn	51	50
	% - 70	3	2,5
	% - 200	16	16,5
	% -150	70	72
	% -180	95	95
	Endpunkt	186	185
Zusammensetzung			
	Paraffine	12,5	13,0
	Naphthene	29,0	36,0
	Aromaten	57,0	49,0
	Ungesättigte	1,5	2,0
O.Z.	Res.	90,0	83,0
	Mot.	77,0	78,0
	Mot.+ 0,12 Blei	89,0	88,5
Mittelöl	Spez.Gew.	0,900	0,904
	Anilinpunkt	-15	-16
	Phenole	0,02	< 0,02
	Ofen/Datum	Durch-	14/18.8.40
	Betriebsstunden	schnitts-	300
	Ofenblatt	werte	3472
Bemerkungen		nach dem 1.8.40.	

Tabelle 2

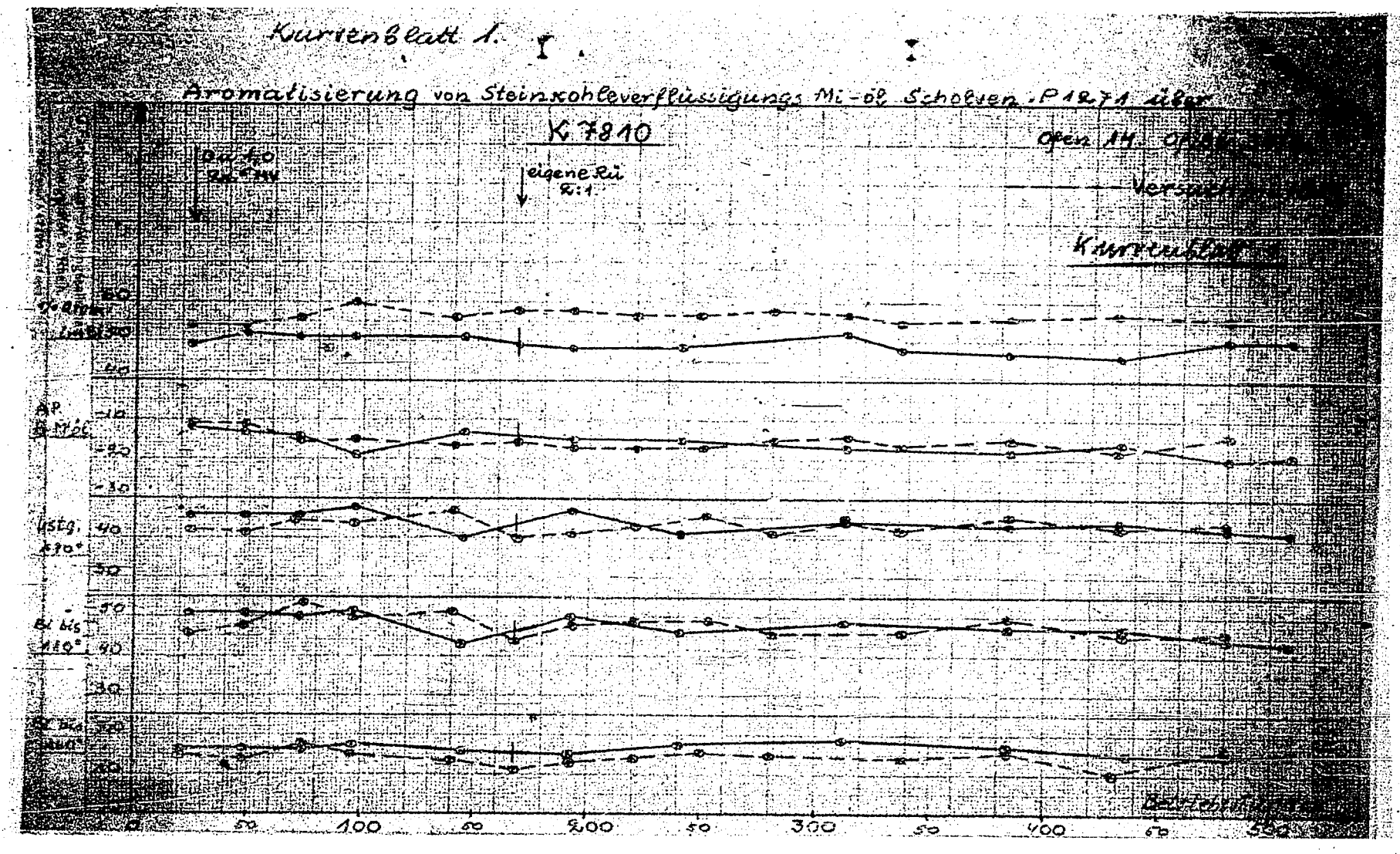
Restbenzin bis 185°C.

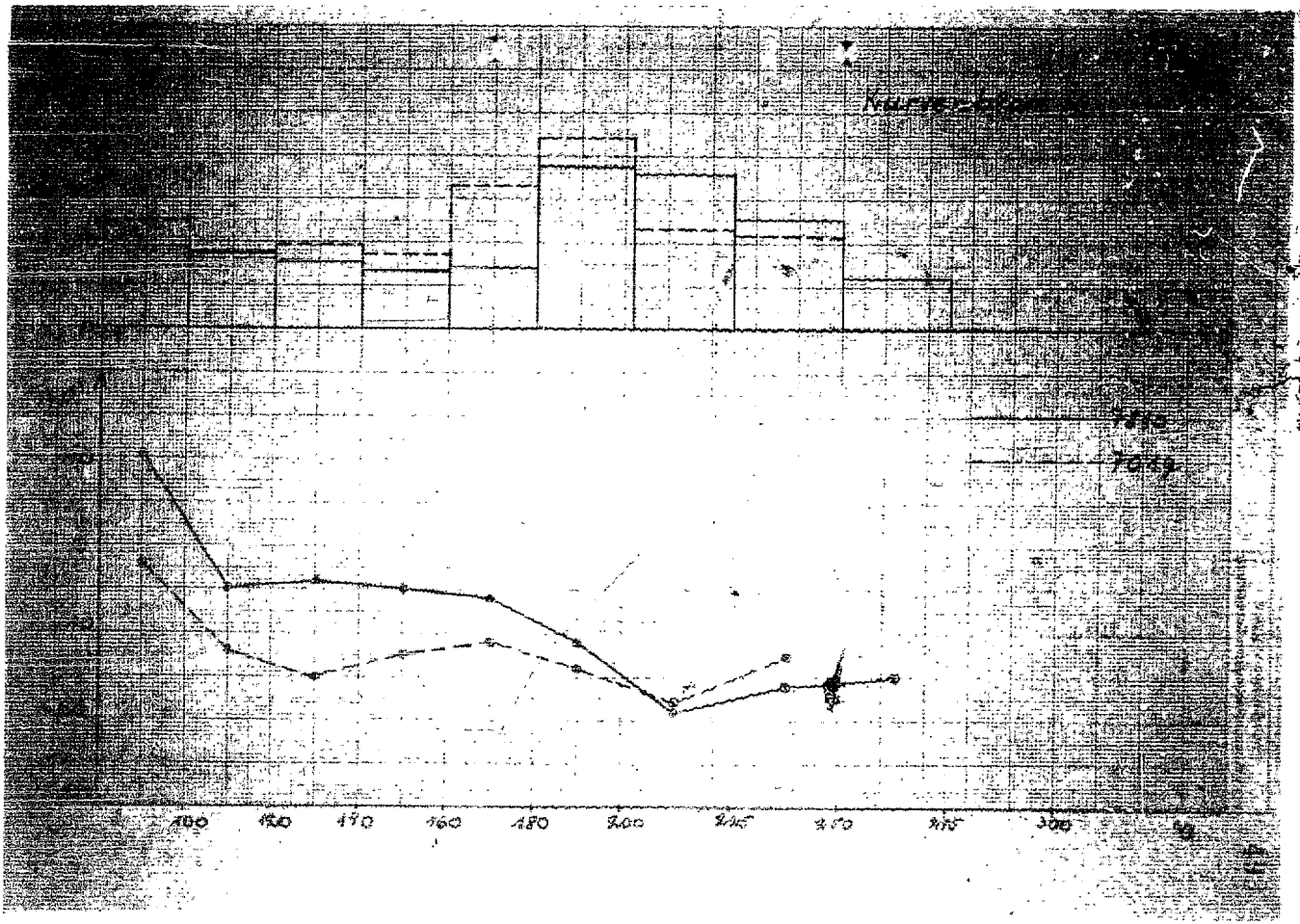
Kontakt	7019	7810
Produkt	P 1271	
Benzin Konz. 185°	49	47
Benzin Leistung	0,42	0,43
% Aromaten im Benzin	57,0	49,0
% - 100° im Benzin	16,0	16,5
Anilinpunkt B-Mittelöl	-15,0	-16,0
% Raffinat im Benzin	43,5	51,5
Spez.Gewicht	0,763	0,760
Anilinpunkt I/II	47/49	45/47,5
Siedebeginn °C	54	58
% - 70°	3	2,0
% -100°	21	30,0
% -150°	68	84,5
% -180°	94	98,0
Siedeende °C	186	180,0
% Paraffine + Olefine	30	27,5
% Naphthene + Aromaten	70	72,5
Oktanzahlen:		
Reseerch-Methode	55	-
Motor - Methode	56	61,0
Motor + 0,12Pb	79	84,0
Ofen	Standart	14
Datum	Versuch	21.-25.8.



Kurvenblatt 1.

Aromatisierung von Steinkohlenverflüssigungs Mi-öl Scholven P 18.71 über





TITLE PAGE

46. Drucklose Dehydrierversuche zur Prüfung von Aromatisierungskontakten.
Dehydrogenation tests at atmospheric pressure aiming at testing aromatization catalysts.

Frame Nos. 500 - 502

Hochdruckversuche
Sohn/Lu 558

10. Oktober 1940/Pr.

(9) Drucklose Dehydrierversuche
zur Prüfung von Aromatisierungs - Kontakten.

Zusammenfassung der bisherigen Versuche [1]).

Es wurde eine einfache, drucklos auszuführende Prüfmethode entwickelt, um auf breitester Basis nach neuen Aromatisierungskontakten suchen zu können. Ursprünglich bestand die Methode darin, Toluol bei 500°C über den Kontakt zu leiten und die Bildung von kristallisierenden Aromaten (Anthrazen) zu beobachten. Verglichen mit dem Hochdruckversuch erwies sich dieser Test als zu lax, da neu aufgefundene Kontakte, die den Test erfüllten, im Hochdruck nur eine sehr kurz dauernde Wirkung zeigten. Zur Verschärfung der Prüfung wurden dem eingehenden Toluol 10 % bzw. 20 % Kresöl zugesetzt, in der Vermutung, dass das Abklingen dieser Kontakte im Hochdruckversuch mit dem Phenolgehalt der Produkte zusammenhinge. 20 % Kresolzusatz und Beobachtung der Phenolverarbeitung ergaben einen mit dem Hochdruckversuch übereinstimmenden Test. Eine einwandfreie Phenolverarbeitung (ca. 0,05 % Phenol in Anfall) äussert sich im niederen Siedeende des Anfalls, der 95 %-Punktliegt nahe bei 111°C, und in der hellen Farbe des Siederückstandes, aus welchem sich dann auch die früher beobachteten Anthrazenkristalle aussscheiden.

[1]) Inhalt der folgenden Berichte:
15.3.40 16 2421
16.4.40 16 4451
20.5.40 16 6211
1.7.40 16 9411

Die Suche nach neuen Aromatisierungskontakten knüpfte an die beim katalytischen Kracken verwendeten Silikat-Kontakte an, um die beim katalytischen Kracken eintretende Isomerisierung auch bei der Aromatisierung auszunutzen.

In der Reihe der Silikat-Kontakte wurde dabei eine bemerkliche Entwicklung erreicht, da die ersten, den Krackkontakten entsprechend hergestellten Silikatkontakte nicht einmal den Test mit reinem Toluol erfüllten, später aber der Test mit reinem Toluol einwandfrei, und schliesslich auch der Test mit 10 % Kresol einigermassen erfüllt wurde. Es gelang aber nicht, den Test mit 20 % Kresol mit Silikat-Kontakten zu erfüllen. Diesen Test erfüllten nur die (im Hochdruck schon bewährten) Kontakte auf Basis aktive Tonerde.

Das Versagen der silikatischen Kontakte scheint daher eine tieferliegende Ursache, etwa eine den Silikaten eigentümliche Neigung zur Bildung höherer Polymerer, was dann zum Abklingen führt, zu haben.

Inhalt der Berichte über silikatische Kontakte:

Ber.v.15.3. Prüfung mit reinem Toluol; orientierender Vergleich von Aromatisierungskontakten mit Spaltkontakten und Krackkontakten. Die Bildung kristallisierter Aromaten ist charakteristisch für Aromatisierungskontakte.

Ber.v.16.4. Prüfung mit Toluol: Synthetische Silikate sind soweit verbessert, dass sie der Prüfung entsprechen, aber sie versagen im Hochdruck durch rapides Abklingen.

Ber.v.20.5. Annäherung der Prüfung an den Hochdruckversuch durch den Toluol-Kresol-Test: Das bisherige Versagen der silikatischen Kontakte wird durch mangelhafte Phenolreduktion erklärt. Die Phenolreduktion der synthetischen Silikate wurde verbessert, sodass ein Aromatisierungskontakt auf Terrana-Basis übertroffen wurde. Aber über alle Silikate ist die (im Hochdruck bereits bewährte) aktive Tonerde überlegen.

Ber.v. 1.7. Verschärfung der Prüfung durch Test mit Toluol + 20 % Kresol. Die silikatischen Kontakte bleiben trotz der Fortschritte (durch Fe, Mn-Zusatz u.s.) aussichtslos hinter der aktiven Tonerde zurück.

Mischkontakte (aktive Tonerde + Silikat) sind nicht befriedigend.

gez. Schneider.

Hochdruckversuche
Sn/Lu 558 (10)

.. Juli 1940/F.

Dehydrierversuche zur Prüfung von Aromatisierungskontakten.

(3. Fortsetzung)

Die im letzten Bericht beschriebene Prüfung mit Gemischen von Toluol mit 10% und 20% Kresol wurde weitergeführt, da die Phenolverarbeitung offenbar für die Beständigkeit im Hochdruck entscheidend ist.

Tatsächlich zeigten auch die im Hochdruck guten Kontakte 7740 und 7723 (beide von Dr. von Füner) die beste Phenolreduktion, d[a] sie auch bei der verschärften Prüfung mit 20 % Kresol einen niederen Siedeendpunkt (120 - 130°), hellen Rückstand (gelb bis hellbraun) und die maximale Menge im kristallisierenden Aromaten geben. Beide Kontakte haben aktive Tonerde als Basis, sodass nach dem gegenwärtigen Stand die aktive Tonerde der Silikat-Basis stark überlegen ist.

Unter den silikatischen Kontakten wurden Verbesserungen durch Zusatz aktiver Metalle versucht. Es zeigte sich, dass der kombinierte Zusatz Mangan-Eisen besser ist als Eisen allein (Kontakt 804). Der weitere Zusatz von 2 % Molybdän (Kontakt 803 gegen 804) wirkte sich aber nicht klar aus.

Ferner wurden Mischkontakte auf silikatischer und Tonerdebasis hergestellt. Diese Kontakte zeigten zwar bessere Phenolreduktion als die rein silikatischen Kontakte (805 gegen 804) aber die Menge der auskristallisierenden Aromaten entsprach nicht der Erwartung.

Der silikatische Kontakt mit Mangan-Eisen (Kontakt 804), sowie der entsprechende Mischkontakt (70 % silikatische, 30 % Tonerdebasis, Kontakt 805) wurden zur Prüfung im Hochdruck übergeben (Gruppe Dr. Peters).

Zusammenfassung.

Die Kontakte auf aktiver Tonerdebais 7740 und 7723 (von Dr. Pümer) erweisen sich bei der verschärften Prüfung mit 20 % Kresolzusatz überlegen über die silikatischen Kontakte.

Die silikatischen Kontakte wurden durch Mangan-Eisenzusatz erheblich verbessert. Versuchsweise wurden Mischkontakte (70 % Silikat, 30 % Tonerde) hergestellt, die in der Phenolreduktion zwar besser sind als die rein silikatischen, aber in der Bildung kristallisierender Aromaten (= Spaltung im Hochdruck?) nicht befriedigen.

505 Dehydrierversuche zur Prüfung von Aromatisier

90 cm Kontakt, Verweilzeit 1 1/2 Std. Durchsatz 0,7 Toluol-Kresol

Kontakt Nr.	Kontakt Bais	Zusatz				spez.Gew.v.Anfall 10% Kr	20% Kr	Siedeend. 10% Kr	2
7577	Terrana		Cr	V		872	--	120	
7740	aktive		Cr	V		--	873	--	
814	Tonerde		Cr	V		869	--	116	
814			Cr	V		867	875	115	
7723		Zn	Cr	V	Mo	869	875	110	
810		Zn	Cr	V	Mo	868	878	115	
810		Zn	Cr	V	Mo	868	876	119	
816	gefällte Tonerde		Cr	V		873	882	--	
802	Magnesium-	Fe	Cr	V		871	--	120	
802	silikat +	Fe	Cr	V		--	884	--	
805	aktive Tonerde	Mn Fe	Cr	V		--	876	--	
813	(70 : 30)	Fe Zn			Mo	868	--	115	
796a	Mg-Al-Silikat	Fe	Cr	V		869	--	125	
800b		Fe Zn			Mo	870	--	120	
807	Mg-Silikat	Fe Zn			Mo	871	--	140	
800a	durch	Fe Zn	Cr	V		870	--	126	
804	Mg-karbonat	Mn Fe	Cr	V		870	--	120	
815a	gefällt	Mn Fe	Cr	V		869	896	130	2
803		Mn Fe	Cr	V	Mo	--	884	--	2
803		Mn Fe	Cr	V	Mo	871	--	120	
803		Mn Fe	Cr	V	Mo	870	--	115	
811		Mn Fe Zn	Cr	V		869	--	120	
798S	(geschwefelt)	Fe Zn			Mo	874	--	130	
801b-S	Mg-Silikat(geschwe	Fe Zn	Cr	V	Mo	873	--	125	
801a-S	Ca-gefällt(felt)	Fe Zn	Cr	V		874	--	140	
808a	Mg-Sil.durch Mg O gefällt	Fe Zn			Mo	875	--	200	
809b	Mg-Silikat	Fe Zn			Mo	873	--	120	
809a	alle zusätz-	Fe Zn	Cr	V		873	--	130	
812	lichen Elemen-	Mn Fe	Cr	V		868	--	130	
	te s.Äter A.								

Siedeendpunkt 10% Kr	20% Kr	Farbe des Kondest. 10% Kr	20% Kr	Kristallisierende Aromaten	Ausbeute Ltr./Ltr.
220	—	br.	—	viel	50
--	120	--	h.br.	s.o.viel	46
215	—	h.gelb	—	sehr viel	44
115	130	h.br.	h.br.	sehr viel	48
110	130	gelb	gelb	s.o.viel	50
115	192	h.gelb	dkl.grün	sehr viel	46
119	210	gelb-br.	dkl.grün	sehr viel	45
—	200	sehr dkl.	sehr dkl.	keine	15
120	--	h.br.	—	viel	37
—	200	—	dkl.	viel	47
—	125	—	br.	viel	45
115	—	br.	—	ziemL. viel	47
125	—	br.		mäßig	42
120	—	br.	—	sehr wenig	45
240	—	br.	dkl.	mäßig	40
125	—	h.br.	—	wenig	45
120	—	gelb.br.	—	sehr viel	40
130	204	br.	dkl.	viel	37
—	200	—	dkl.	ziemL.viel	50
120	—	br.	—	ziemL.viel	40
115	—	gelb.br.	—	viel	50
120	—	h.br.	—	viel	42
130	—	dkl.	—	mäßig	39
129	—	h.br.	—	mäßig	45
140	—	sehr dkl.	—	Spur	45
140	—	sehr dkl.	—	wenig	35
120	—	br.	—	ziemlich	30
130	—	dkl.br.	—	mäßig	20
130	—	br.	—	wenig	30

Farbtafel.

h. gelb = hellgelb
gelb = gelb
gelb-br. = gelb
h.br. = hellbraun
br. = braun
dkl. br. = dunkelbraun
dkl. = dunkel
sehr dkl. = sehr dunkel

Mengen-Skala.

Spur
sehr wenig
wenig
mäßig
ziemlich v.
viel
sehr viel
s.o.viel

1) nur beim ersten Mal, bei Wiederholung 200°C

Toluol-K nach Behandl. mit 10 % bzw. 20 % Kresol, 500°C.

505

Zweck der Erfindung:

Nach Zugabe einer Aromatisierung von Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl bei 450 Atü, über Cobalt-Molybdän (7469) in Festbettanordnung aus der Braun-Verflüssigung (Erdöl) eine vollständige Hydrierung während 12 Stunden Katalysatorbelastung. Dabei wurde eine Ausbeute von 8,3 bis 12 % Benzin und Benzol erzielt. Die Siedegrenzen lagen bei 105°C, 40% bis 150°C, 80 % bis 180°C, 95 % bis 200°C, 100 % bis 205°C. Nach Destillation von 8,3 bis 12 % Benzin und Benzol wurde ein Rückstand von 88 bis 92 % erhalten, der bei 15°C eine Dichte von 0,98 bis 1,0 hatte. Der Stickstoffgehalt betrug 0,2 %, der Schwefelgehalt 0,1 %. Der Rückstand ließ sich ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln nicht mehr verspritzen. Er war ein glasartiges Produkt, das bei 100°C erweichte und bei 120°C flüssig wurde. Der Rückstand ließ sich aber in der Wärme mit Asphalt verschneiden.

Das Benzin enthielt 60 % Aromaten und hatte eine Klopfzahl von etwa 100 Research-Oktan-Methode. Es konnte durch Destillation in Benzol und Toluol getrennt werden, wobei Benzol die niedrigere Siedegrenze hatte als das Toluol. Der Benzolgehalt betrug 0,5 % Benzol und ca. 3 % Toluol.

Der Katalysator regenerierte nach Ablauf die Phenole nicht vollständig. Katalysatorabbindungen wurden nicht beobachtet.

	Teer-Mittelöl	Verflüssigungs-Mittelöl aus Steinkohle	Aus Verflüssigungs-Mittelöl gewonnenes Benzin
Ölbelastung	0,33	0,45	
Konzentration %	45	45-50	
% Vergasung	15	36	
Benzin:			
Spez.Gewicht	0,816	0,807	0,806
% bis 70°C	4	4	7
% bis 100°C	18	20	35
% bis 150°C	56	60	
Endpunkt °C	185	185	185
% Paraffine	9,5	17,5	12
% Naphthene	33,5	32	34
% Aromaten	54,5	40	52
% Unges.KW	2,5	2,5	2
% Aromaten 100-150°C	72	67	
OZ Res.Meth.	93,5		94
OZ Mot.Meth.	82	77	82
OZ " +0,12 % Pb	93	87	93

Das aus Gelsenberg-Mittelöl erhaltene Benzin hat praktisch gleicher Siedekurve wie das Benzin aus der Steinkohle-Verflüssigung 54,5 % Aromaten gegen 40 und 9,5 % Paraffine gegen 17,5. Dementsprechend liefert die Oktanzahlen um 4 Einheiten höher, im Überladeverhalten lag das im 1,2-Ltr-Ofen erhaltene Benzin noch sogar etwas besser als Original Gelsenberg Benzin. (Vgl. Akt 7019-Benzin aus Steinkohle-Verflüssigung: Zus.stellg. 15 6011).

II.Naphthenbenzin.

Das durch SO_2-Propan-Zerlegung von den Aromaten befreite Naphthenbenzin (44,5 % vom Ges.Benzin) hatte im Vergleich mit Naphthenbenzin aus Steinkohlenverflüssigung die folgenden Eigenschaften:

-4-

		0,755	
	34	33	95
	183	190	180
		33	30
	75	82	70
	66	65	74

Das Benzenzin aus Pech-Mittelöl hat demnach eine um 5 Einheiten höhere Oktanzahl. Auch liegt das Verhältnis Paraffine zu Naphthene zu Gunsten der Naphthene. (Vgl. mit 7013-Benzenzin s.Zus.stellg. 16 6711).

III. Aromaten-Extrakt.

Die Aromaten 55,5 % von dem [illegible] im Vergleich mit Steinkohlenteerölmittelöl eine folgende Untersuchung:

Ausgangsmaterial	Pech	Steinkohlenteeröl
% Benzol	[illegible]	12,7
% Toluol	4,1	19
% Xylol	17,1	19,3
% höh.Aromaten	27	44
Auf Gesamtbenzin errechnete Prozente werden:		
% Benzol	3,0	6,1
% Toluol	2,9	9,1
% Xylol	10,8	9,3
% höh.Aromaten	17,1	21,0

Zusammenfassend ist die starke Anreicherung von hochsiedenden Aromaten beim Benzin aus Pech. Beim Vergleichen Steinkohlenteeröl-Verflüssigung mit Pech-Verflüssigung fällt besonders auf der hohe Gehalt an [illegible] bei Steinkohlenteerölmittelöl gegenüber

[illegible] Pech [illegible] Teer [illegible] Steinkohle liegt bei ca. -40°C, das [illegible] Pech über Oel [illegible] Kreosols und ca. 0,02 % Stein[illegible]. [illegible] Stockpunkt lag bei etwa 320°C gegen 328°C E.P. des [illegible] Produktes.

V. Abstreifer.

Der Abstreifer wurde in 20- bzw. 25°C Fraktionen zerlegt und davon jeweils Menge und Anilinpunkt bestimmt. Auf Kurvenblatt II sind Gew.% und Anilinpunkt im Vergleich mit Aromatisierung von Steinkohle-Verflüssigung über Selbeim-Kontakt aufgetragen (Vgl. Tabelle V). Die Kurven für Pech und Steinkohleverflüssigung laufen nahezu parallel. So ist für beide Ausgangsprodukte, die Fraktion mit dem tiefsten Anilinpunkt (Fraktion 200-225°C, d.h. die Naphthalinfraktion) mengenmäßig am größten. Die Anilinpunktkurve für Pech liegt tiefer als die für Steinkohleverflüssigung. In der Fraktion 180-200°C liegen die Anilinpunkte für beide Produkte gleich.

Die mengenmäßige Verteilung der Fraktionen zeigt, daß bis etwa 180° der Abstreifer aus Steinkohle die höhere Siedekurve hat (höhere Konzentration und Leistung). Der unter III erwähnte höhere Toluolgehalt des Steinkohlebenzins liegt begründet in der höheren Konzentration der Toluolfraktion (100-120°C) im Abstreifer und nicht in einem höheren Toluolgehalt der Toluolfraktion 100-120°C (vgl. Anilinpunkt).

Zwischen 180-230° ist der Pech-Abstreifer konzentrierter bei sehr tiefen Anilinpunkten. Oberhalb 230° ist die Konzentration der Einzelfraktionen im Abstreifer für beide Mittelöle nahezu gleich.

gez. Oestinger
gez. Domth.

Verteiler mit:
Dr. Kirschberger, Dr. Ellrat,
Dr. Konsmüller, Dr. Dohn,
Dr. v. Müffling.

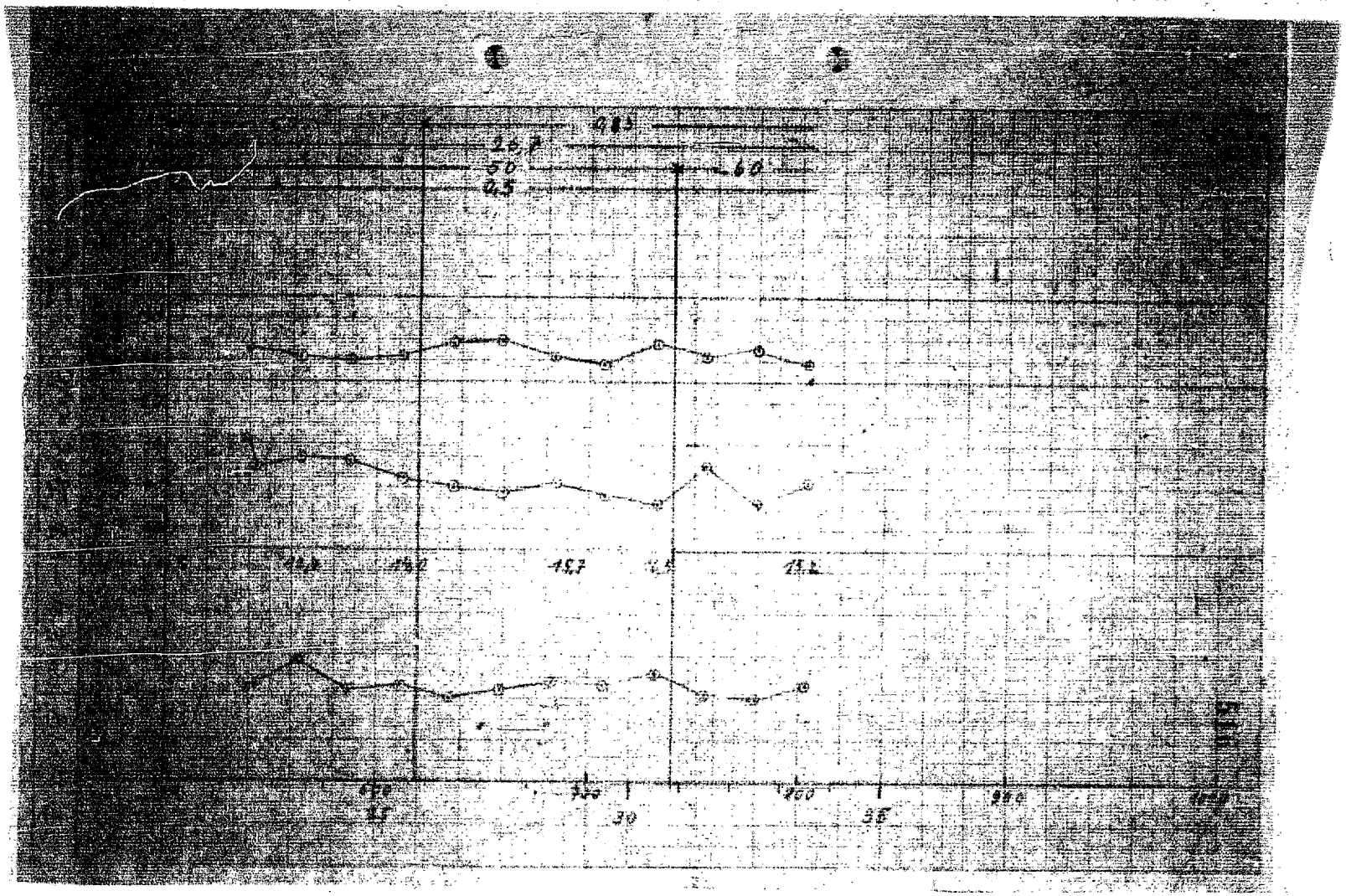
Mittelöle

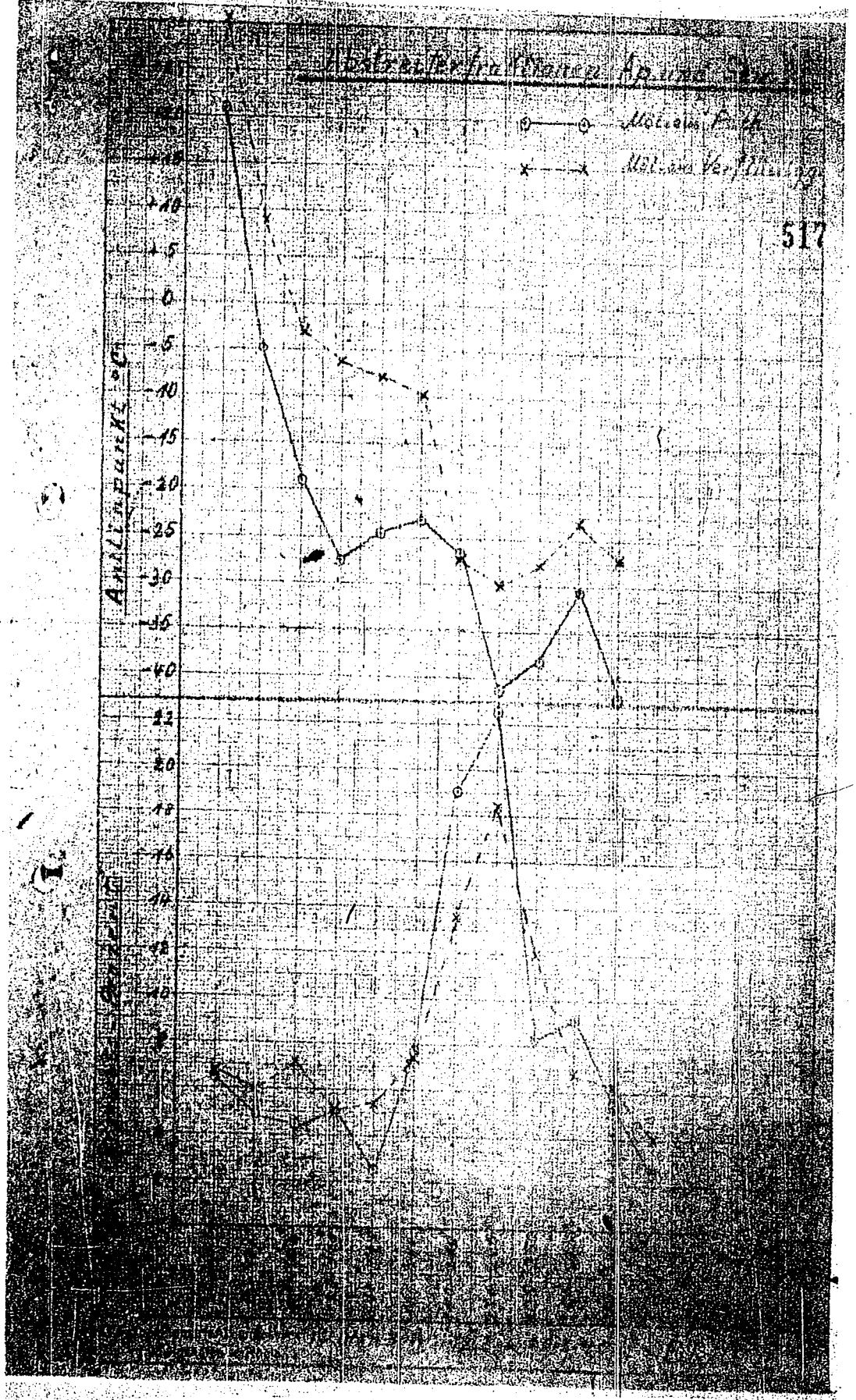
	Mittelöl aus Pelheim	Zum Vergleich Stein-Kohle-Verflüssigungs-Mittelöl Scholven
spez.Gewicht	0,982	0,963
Anilinpunkt °C	-47 bar.	-20
% Phenole	4,3	17
Siedobeginn °C	194	117
% bis 200°C	1,5	15
% bis 250°C	53	56
% bis 300°C	88	89
Endpunkt °C/%	326/99	321/19
50%-Punkt °C	247	244
Elementaranalyse:		
% C	88,22	-
% H	8,6	-
% O	1,4	-
% N	0,71	-
% S	0,07	-
H diep/100 C	9,27	-

Druck at	600	600	600	600	600	600	Gemisch-
Temp. °C	505	505	505	505	505	505	Produkt
Raum/Std.	1,0	1,0	0,83	0,83	0,83	0,83	von
Laufzeit	50	50	50	50	50	60	5.3.bis
Gas Sus/Kg							11.3.40
Einspritzung	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
% CO_2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Betriebstage	25	25	27	28	30	33	
Benzinleistg.	0,39	0,33	0,32	0,34	0,36	0,33	
Benzinkonz.%	49	41	44	45	47,5	44	
% Vergas./ Benzin+Verg.	12,4	14	-	15,7	16,5	19,2	
Benzin:							
d 15 Gewicht	0,806	0,812	0,822	0,823	0,822	0,820	0,816
Anilinpunkt °C	-4,8ber.	-8,6	-13,7	-12	-14,6	-14,2	-11
Siedebeginn °C	40	40	42	49	48	40	55
% bis 70°C	6,5	6	5	4,5	4,5	3,7	4
% bis 100°C	22	21	17	21	18	18	18
% bis 150°C	62	57	52,5	58,5	53	57	56
95%-Punkt °C	181	181	185	181	184	179	182
Endpunkt °C/%	182/97	182/97	186/96	182/98	185/97	180/96,5	183/96,5
OZ Res.	96,5	93,5		94	90,5	96,5	93,5
OZ "+0,12 Pb	-	-		-	-	107	103
OZ Mot.	81,5	82		82	82,5	82,5	82
OZ "+0,09/ 0,12 Pb	89,5/-	90,5/-		90/91,5	-/90,5	-	-/93
Zusammensetzg.							
% Paraffine	12,5	-					9,5
% Naphthene	31	-					33,5
% Aromaten	51	52	56	54,5	57	54,5	54,5
% Unges.KW	5,5	-					2,5
% Aromaten i. Fraktion 160-180°C	-	-	68	72	73	70	-
Fraktionen:							
80-100°C	-/+15,5	-	-	-	-	-	-
110-140°C	0,814/ -16,9	-	-	-	-	-	-
150-180°C	0,856/ -21,9	-	-	-	-	-	-
% C	-	-	88,58	-	-	-	-
% H	-	-	11,51	-	-	-	-
% O	-	-	0	-	-	-	-
% N	-	-	0,12	-	-	-	-
% S	-	-	(0,01	-	-	-	-
Pb Glas/100 °C	-	-	12,96	-	-	-	-
Cu-Streifen/100°	gut	-	-	-	-	-	-
Polymerisat	positiv	-	-	-	-	-	gut
Jodzahl	7,9	-	-	-	-	-	negativ
							-
Ofen 500 I	6.3.-8 I	8.3.-11	10.3.	11.3.	13.3.	16.3.	9.-11.3.
Ofen 1940		bo	abc	abc	abc	abc	

	Benzin	Naphthenbenzin	Naphthenbenzin über 100°C	Extrakt
% vom Gesamtbenzin	100	[illegible]	27	55,5
Spez.Gewicht	0,815	0,761	0,802	0,895
Anilinpunkt °C	-50	+41	+38,3	-54,5
Siedebeginn °C	55	39	104	Podbielniak-Dest.
% bis 70°C	4	8	-	Vorlauf % -
% bis 100°C	18	34	-	% Benzol 15,6
Endpunkt °C	183	102	184	Zwischen-fraktion 1,4
% Paraffine	9,5	21	25,5	% Toluol 14,2
% Naphthene	33,5	73	64	% Benzaben-fraktion 2,5
% Aromaten	54,5	5	9,5	% Xylol 19,4
% Ungesätt.	2,5	1	1,0	% höhere Aromaten 46
OZ Res.Meth.	93,5	74	-	% Verlust 0,8
OZ Res.+0,12 Pb	103	-	-	Auf Gesamt-Benzin
OZ Mot.Meth.	83	68	59,5	% Benzol 8,6
OZ Mot.+0,12 Pb	93	86,5	79	% Toluol 7,9
				% Xylol 10,8
				% höh.Aromaten 25,6

Siedeperiode	Anteil	Verlauf-Messung	Pech	Verlauf-Messung	Pech	Verlauf-Messung
	Gew.%		spez.Gew.		Anilinpunkt °C	
bis 80°C	6,55	6,7	0,736	0,713	+21,2	+31,4
80-100°C	4,88	6,0	0,796	0,770	-4,8	+0,8
100-120°C	4,47	7,2	0,821	0,799	-10,9	-3,3
120-140°C	5,05	5,0	0,838	0,819	-27,7	-6,2
140-160°C	2,58	5,4	0,855	0,841	-24,7	-7,8
160-180°C	7,83	7,4	0,873	0,866	-22,9	-9,9
180-200°C	19,10	13,6	0,902	0,888	-26,6	-27,8
200-225°C	22,60	18,4	0,930	0,921	-41,3	-29,9
225-250°C	8,36	12,0	0,954	0,930	-37,9	-27,8
250-275°C	9,20	6,9	0,975	0,944	-30,5	-23,3
275-300°C	5,40	6,3	1,006	0,972	-42	-27,3
Über 300°C	2,6	4,0	-	1,006	-	-
% Verlust	1,32	1,1	-	-	-	-




Abteilung Frankfurt a.d. Oder
Meteorol. Forsch.
Meteorol. Versuchsfeld
Amplitude °C
+20
+15
+10
+5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
22
20
18
16
14
12
10

TITLE PAGE

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

Frame Nos. 518 - 522

Hochdruckversuche
Lu 558

8 Februar 1940 Gth/Ps

(12)

Einflüsse von Kontaktkomponenten bei der Aromatisierung.

Die Aromatisierung geht von Mittelölen (Siedebereich ca. 190-325°C) aus, die im wesentlichen aromatischer Struktur sind und neben beträchtlichen Mengen Stickstoff bis zu 20% Phenole enthalten.

Die Bedingungen der Aromatisierung sind etwa:

Drucke (gesamt) atm.	250	600
Temperaturen °C	500	5[illegible]
Produktpartial-druck(norm) atm	ca. 15	37
bisweilen erhöht auf	600	75
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,0	1,0
Verweilzeiten bei normalen Produkt-partialdruck	ca.160sec.	ca.400 sec.
Wasserstoffpartial-druck (normal) atm	235	560

Unter diesen Bedingungen müssen (thermodynamisch) folgende Reaktionen vor sich gehen:

I. Entfernung von Sauerstoff und Stickstoff aus dem Produkt;

II. Zerschlagung von Mittelölmolekülen in Benzin- und Gas-Moleküle;

III. Hydrierung von Olefinen;

IV. Hydrierung von Aromaten;

V. Einstellung eines bestimmten Isomerisierungsgrades in den Paraffinen, der für das Butan bei etwa 25 % iso-Butan im Gesamtbutan liegt.

- 2 -

VI. Bei geringer Hydrierwirkung, aber ausreichender Spaltwirkung eines Kontaktes können ungesättigte Verbindungen die bei der Spaltung gebildet werden, mit anderen Molekülen kondensieren. (z.B. Alkylierung, Polymerisation etc.). Unter Umständen könnte auch Ringschluss stattfinden. Derartige Vorgänge würden vermutlich bald zu Koksabscheidung und Inaktivierung des Kontaktes führen. Bei dem sogenannten Hydroforming-Prozess bei 7-30 atm und Temperaturen über 500°C finden derartige Vorgänge in beträchtlichem Ausmasse statt. Bei der 250 atm-Aromatisierung und erst recht bei 600 atm kann man sie vermutlich vernachlässigen.

Ob diese Reaktionen I-V nun wirklich in messbarem Ausmass vor sich gehen, ist eine reaktionskinetische Angelegenheit. Die Reaktionskinetik ist durch Kontaktwahl entscheidend zu beeinflussen.

Betrachtet wir die Spezifität der einzelnen Kontakte bezw. Kontaktkomponenten in Bezug auf die Einzelreaktionen der Aromatisierung (1-5), so erkennen wir auf Grund der bisherigen Erfahrungen etwa die in Tabelle I dargestellten Gesetzmässigkeiten. Die im Klammern angeführten Zahlen beziehen sich auf die 250 atm-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei Durchsatz 1,0 und 500°C. Sie bedeuten:

Spalte I: % Phenole im Mittelöl über 180°C

" II: Benzinkonzentration im Abstreifer bei Durchsatz 1,0 und 500°C.

" III: % Aromaten im Benzin bis 180°C

" V: % Isobutan im Gesamtbutan.

Im einzelnen ist hierzu zu bemerken:

Erwünscht ist eine möglichst grosse Reaktionsgeschwindigkeit in Reaktion I (Phenol- und Stickstoff-Reduktion) und Reaktion II (Spaltung). Reaktion III ist nebensächlich. Bei Reaktion IV soll sich

der Kontakt möglichst inaktiv sein, damit die vorhandenen Aromaten nicht in Naphthene verwandelt werden. Eine Umwandlung von Naphthenen in Aromaten findet bei der Aromatisierung keinesfalls statt. Am schwersten zu durchschauen ist die Reaktion V. Ob über einen Kontakt mehr oder weniger verzweigte Ketten entstehen, wird eventuell garnicht durch Isomerisierung vorhandener Paraffine bestimmt, sondern durch verschiedene Möglichkeiten der Spaltung, von denen an verschiedenen Kontakten hier die eine, dort die andere beschleunigt wird. Für eine messbare Isomerisierung fertiger Paraffine (die, unter anderem, zu 25 % Isobutan im Gesamtbutan bei beliebig langer Verweilzeit führen müsste) scheinen die Verweilzeiten von etwa 1-2 Minuten nicht auszureichen. Es kann infolgedessen hinsichtlich der Reaktion V nur gesagt werden, dass der Kontakt irgendwie die Reaktionen beschleunigen soll, die zu verzweigten Paraffinen führen.

Die einzelnen Kontakte seien folgendermassen kurz charakterisiert:

1) M-Kohle allein genügt nicht in Phenolreduktion, Spaltung und Isomerisierungsgrad der Paraffine den Anforderungen. Durch Auftränken von Chrom wurde die Spaltung genügend verbessert, durch Vanadin wurde einwandfreie Phenolreduktion erreicht. (Chrom und Vanadin ohne Träger bringen diese Effekte nicht.) Weder Chrom noch Vanadin noch andere aktivierende Zusätze vermochten den Isomerisierungsgrad des Restbenzins wesentlich zu beeinflussen. Diese Fähigkeit scheint nach unseren Erfahrungen eine Funktion des Trägers zu sein.

2) Die Terrana als Träger genügt in Spaltung und Isomerisierungsgrad der Paraffine den Anforderungen. Ferner hydrieren sie die Aromaten genügend wenig. Eine genügende Phenolreduktion hat sich bei ihr aber weder durch Vanadin noch durch Chrom erreichen lassen (gelbgrüne F-Anteilfelde) Auf Grund der schlechten Phenolreduktion der Terrana zeigt sich dann regelmässig auch ein Abklingen der Spaltaktivität.

3) Molybdän als Zusatz bringt bei Kohle nur eine unerwünschte Beschleunigung der Aromaten-Hydrierung. Bei Terrana bewirkt Molybdän als Zusatz zwar eine genügende Phenolreduktion, aber leider bisher nur unter gleichzeitiger untragbarer Hydrierung der Aromaten.

gez. Günther

1 Tabelle.

Kontakt bezw. Komponente	Der für die Aromatisierung gewünschte Idealkontakt müßte leisten:	Es leisten bei 250 at:					
		M'Kohle	Chromoxyd zur M-Kohle [2]	Vanadinoxyd zur M-Kohle [3]	7019	Terrana als Träger	Molybdän als Zusatz zu Terrana oder M Kohle
I Entfernung von O und N (Phenolreduktion)	völlig (0,01)	nicht ganz genügend (0,2)	nicht ganz genügend (0,2)	genügend (0,02)	gut (0,02)	ungenügend (1,0) [1]	völlig (sehr gut) 0,0
II Spaltung (von C-C-Bindungen)	hohe Spaltleistung	nicht ganz genügend (0,25)	genügend (0,35-0,36)	nicht ganz genügend (0,25)	gut (0,30)	anfangs genügend, Klingt wegen [1] (0,... 0,20)	gut (0,3...0,40)
III-Olefinhydrierung	völlig	gut	gut	gut	gut	gut	gut
VI-Aromatenhydrierung	gar nicht	genügend wenig (50)	genügend wenig (50)	genügend wenig (50)	genügend wenig (50)	genügend wenig wie 7019 (45-50)	genügend (45-50)
V Einstellung des Isomerisierungsgrades der Paraffine	möglichst starke Verzweigung d. Ketten	viel zu wenig Verzweigung (10)	Einfluss unbekannt, vermutlich keiner (10)	Einfluss unbekannt, Vermutlich keiner (10)	viel zu wenig Verzweigung (10)	genügende Verzweigung (30-70)	Einfluss unbekannt Vermutlich keiner (?)

1) Ist nach durch Vanadin nicht zu beheben, wohl aber durch Molybdän

3) Chrom und Vanadin für sich allein oder in Mischung ohne Träger sind völlig ungenügend in Spaltung

TITLE PAGE

IV. Hochdruckversuche laboratories. Papers on chemical equilibria. Folder No. 3-28/III-B-6.

TITLE PAGE

50. Aromaten - Naphten - Gleichgewicht.
Aromatics - naphtenes equilibrium.

Frame Nos. 523 - 534

Hochdruckversuche
Lu 558

523

22. Mai 1943

Betrifft: Vortrag Frankfurt

(1) Aromaten - Naphthen - Gleichgewicht.

Herr Dr. v. Müffling hat vor einigen Jahren die Gleichgewichte für Benzol-Cyklohexan und Toluol-Methylcyklohexan berechnet und in einem Kurvenblatt (1) RSK 5731-16 graphisch dargestellt.

Das Material ist in den beiliegenden Kurvenblättern 2 und 3 in anderer Form graphisch dargestellt.

a.) In Kurvenblatt 2 um die Abhängigkeit der Aromatenkonzentration vom Wasserstoffpartialdruck in den verschiedenen Temperaturgebieten besser zu veranschaulichen.

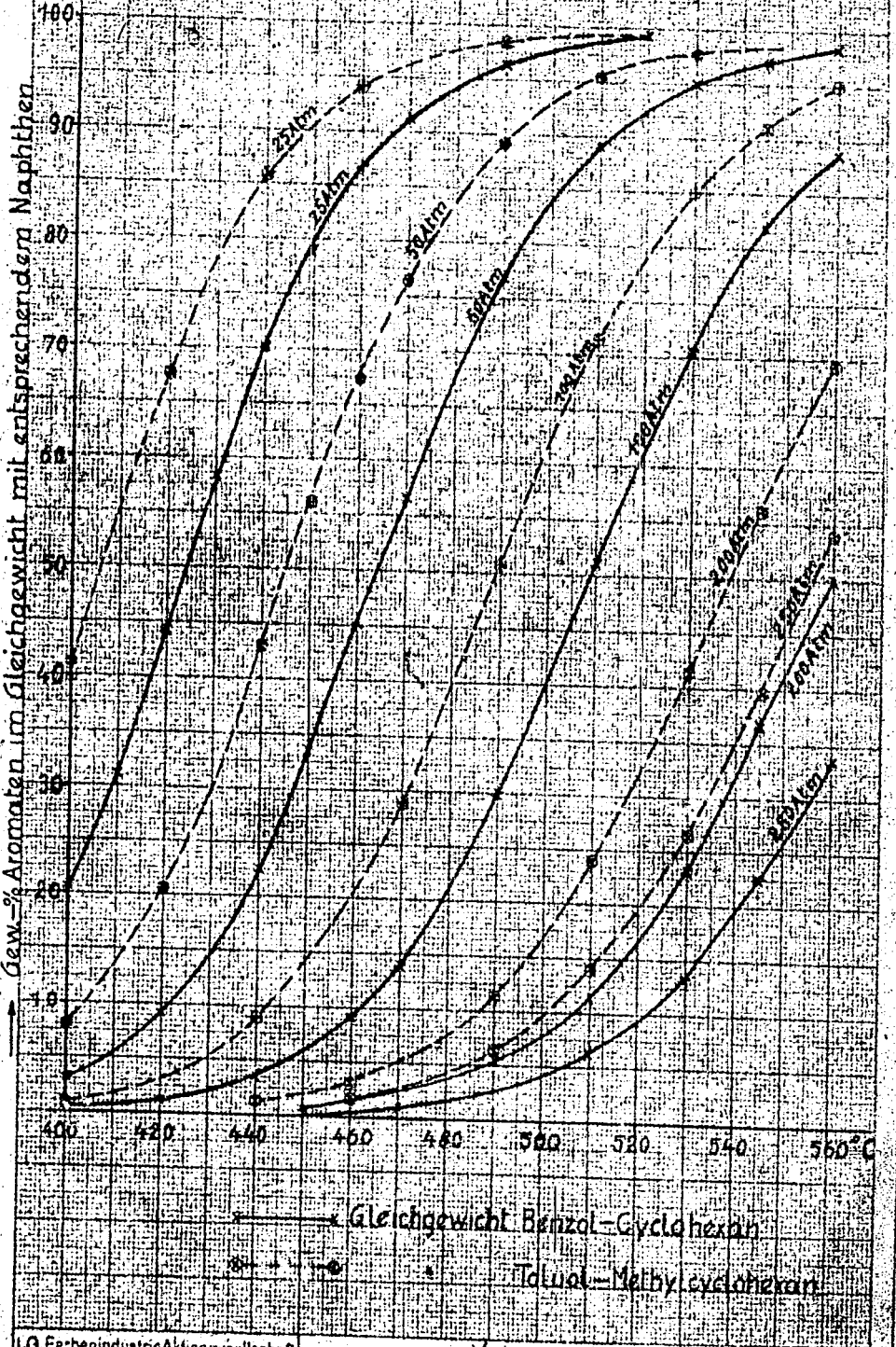
b.) In Kurvenblatt 2 um zu verdeutlichen, welche Drucke und Temperaturen einander zuzuordnen sind, um die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung bestimmter Aromatenkonzentrationen zu erzielen.

gez. Peters

21491

Aromaten-Naphthen-Gleichgewicht bei verschiedenen H_2 Partialdrücken

524



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

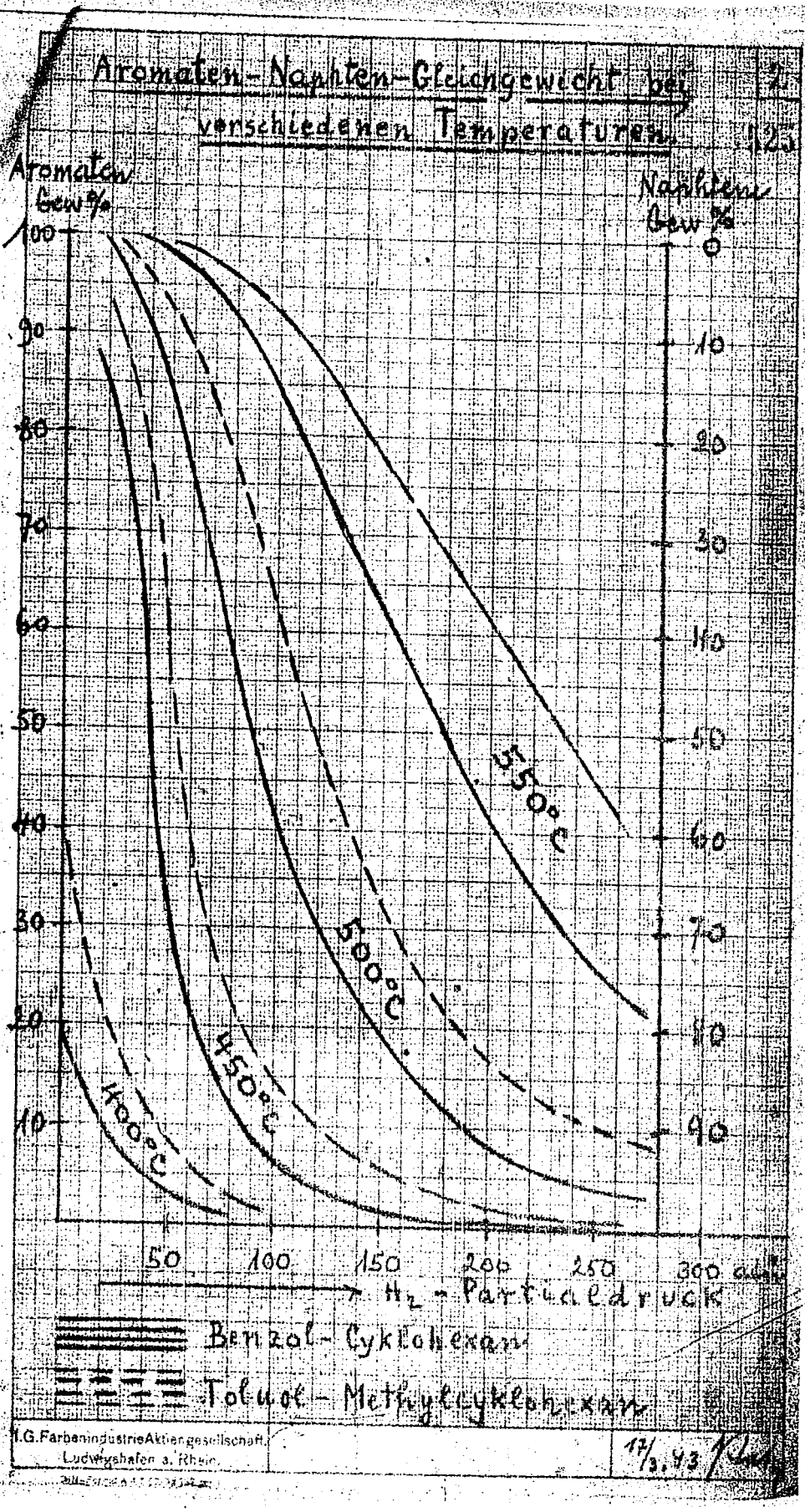
v. Meissinger

Rsk 5731-16

15.7.40 Klein

DIN-Formel A 4 T (210 × 297 mm)

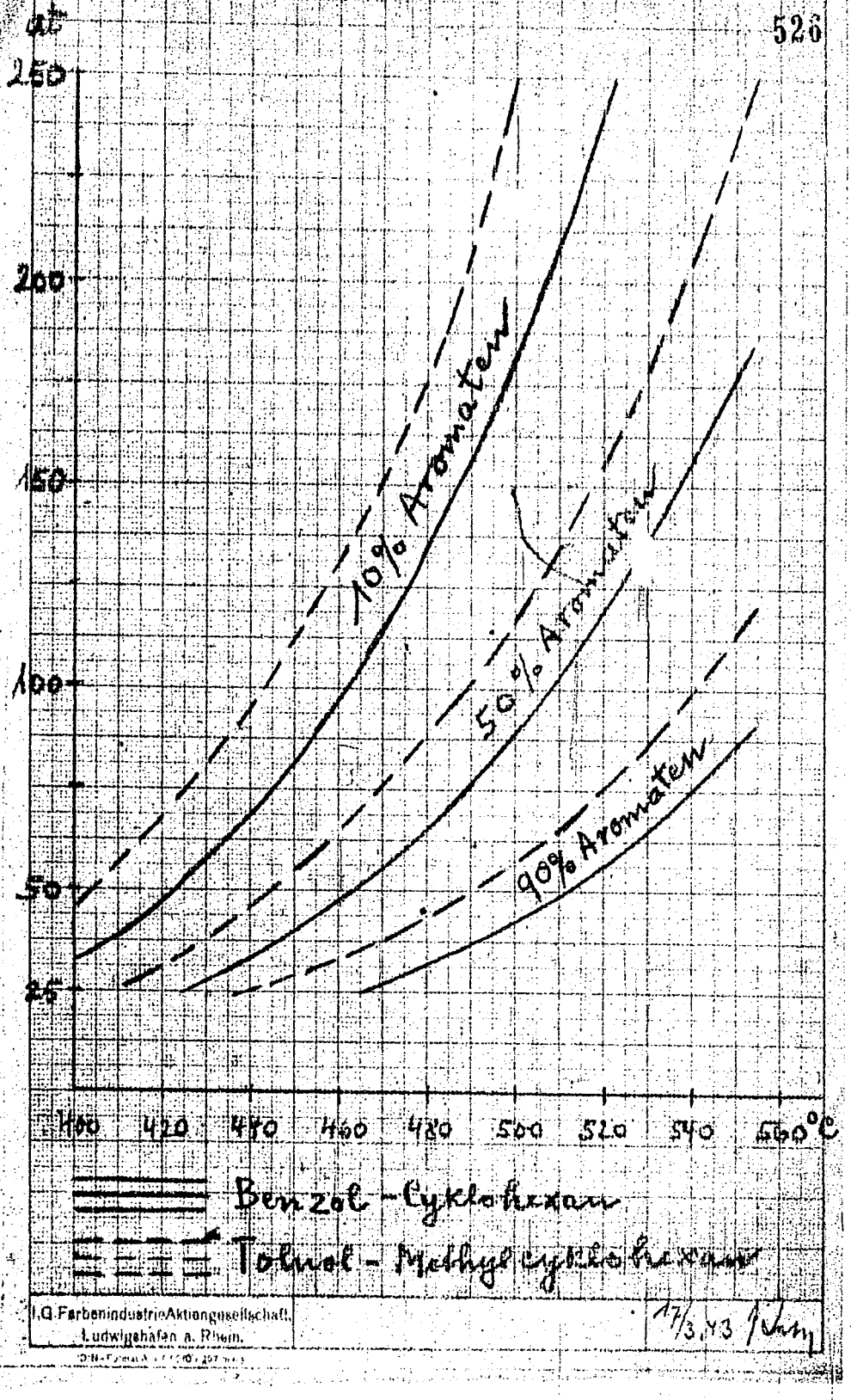
Aromaten-Naphten-Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

17/3.43

Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Aromaten-Konzentrationen. 3



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

17/3.43 Jahn

530

Hochdruckversuche
Lu 558

6. November 1942 Rtz/Ki

Thermodynamische Berechnungen zur Pyridinsynthese nach der Nernstschen Näherungsformel.

Zusammenfassung.

Die Gleichgewichtskonstanten einer Reihe typischer Pyridinbildungsreaktionen werden aus thermodynamischen Daten der Reaktionspartner berechnet. Hierzu wird die Nernstsche Näherungsformel verwendet, da in den meisten Fällen die Unterlagen für die Anwendung genauerer Näherungsformeln fehlen. Bei denjenigen Reaktionen, die unter größerer Molzahländerung verlaufen (d.h. Änderungen von 3 und darüber) ist zu berücksichtigen, daß in solchen Fällen die Nernstsche Näherungsformel nur sehr unsichere Ergebnisse liefert. Die Berechnungen lassen folgendes erkennen:

In den meisten Fällen wäre eine Pyridingewinnung in dem näher betrachteten Temperaturbereich von 250-600°C bei Drucken zwischen 1 und 100 Atm thermodynamisch möglich, wobei Reaktionen zwischen einem Stickstoff-haltigen Molekül wie Ammoniak, Blausäure, primäre aliphatische Amine, Nitrillen einerseits und Olefinen, Acetylen, aliphatischen gesättigten und ungesättigten Aldehyden, ein- und mehrwertigen Alkoholen und 1,5-Dichlorparaffinen andererseits betrachtet wurden. Die in der Literatur beschriebenen Pyridinbildungsreaktionen stehen in Übereinstimmung mit diesen Berechnungen.

Die Pyridinbildung aus gesättigten (aliphatischen und cyklischen) C_5-Kohlenwasserstoffen und NH_3 dürfte bei nicht zu hohen Drucken und höheren Temperaturen (z.B. 600°, möglich sein, d.h. also unter Benzinhydrierungsbedingungen, noch nicht aber bei 250°. Ähnlich, aber etwas nach tieferen Temperaturen verschoben, liegen die Verhältnisse für die Pyridinbildung aus Pentylamin und aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen und NH_3 unter gleichzeitiger Methanbildung.

Bei einer destruktiven Hydrierung von Chinolin, die unter hohen Drucken und nicht zu hohen Temperaturen möglich wäre, würde bevorzugt der Benzolkern erhalten bleiben und der Stickstoff-haltige Ring zerstört werden.

Das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen Anilin und Methylpyridin liegt etwas auf der Seite des Anilins.

Für Pyridinbildungsreaktionen mit verschiedenen Molzahländerungen wird abgeschätzt, bei welchen ungefähren Mindestwerten der Reaktionswärme die Gleichgewichte praktisch noch auf der Seite des Pyridins liegen.

- 2 -

530

Hochdruckversuche
Lu 558

6. November 1942 Rtz/Ki

Thermodynamische Berechnungen zur Pyridinsynthese nach der Nernstschen Näherungsformel.

Zusammenfassung.

Die Gleichgewichtskonstanten einer Reihe typischer Pyridinbildungsreaktionen werden aus thermodynamischen Daten der Reaktionspartner berechnet. Hierzu wird die Nernstsche Näherungsformel verwendet, da in den meisten Fällen die Unterlagen für die Anwendung genauerer Näherungsformeln fehlen. Bei denjenigen Reaktionen, die unter größerer Molzahländerung verlaufen (d.h. Änderungen von 3 und darüber) ist zu berücksichtigen, daß in solchen Fällen die Nernstsche Näherungsformel nur sehr unsichere Ergebnisse liefert. Die Berechnungen lassen folgendes erkennen:

In den meisten Fällen wäre eine Pyridingewinnung in dem näher betrachteten Temperaturbereich von 250-600°C bei Drucken zwischen 1 und 100 Atm thermodynamisch möglich, wobei Reaktionen zwischen einem Stickstoff-haltigen Molekül wie Ammoniak, Blausäure, primäre aliphatische Amine, Nitrillen einerseits und Olefinen, Acetylen, aliphatischen gesättigten und ungesättigten Aldehyden, ein- und mehrwertigen Alkoholen und 1,5-Dichlorparaffinen andererseits betrachtet wurden. Die in der Literatur beschriebenen Pyridinbildungsreaktionen stehen in Übereinstimmung mit diesen Berechnungen.

Die Pyridinbildung aus gesättigten (aliphatischen und cyklischen) C_5-Kohlenwasserstoffen und NH_3 dürfte bei nicht zu hohen Drucken und höheren Temperaturen (z.B. 600°, möglich sein, d.h. also unter Benzinhydrierungsbedingungen, noch nicht aber bei 250°. Ähnlich, aber etwas nach tieferen Temperaturen verschoben, liegen die Verhältnisse für die Pyridinbildung aus Pentylamin und aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen und NH_3 unter gleichzeitiger Methanbildung.

Bei einer destruktiven Hydrierung von Chinolin, die unter hohen Drucken und nicht zu hohen Temperaturen möglich wäre, würde bevorzugt der Benzolkern erhalten bleiben und der Stickstoff-haltige Ring zerstört werden.

Das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen Anilin und Methylpyridin liegt etwas auf der Seite des Anilins.

Für Pyridinbildungsreaktionen mit verschiedenen Molzahländerungen wird abgeschätzt, bei welchen ungefähren Mindestwerten der Reaktionswärme die Gleichgewichte praktisch noch auf der Seite des Pyridins liegen.

- 2 -

Erläuterungen zu den Tabellen.

Hat die betrachtete Reaktion (vgl. Tabelle 2, Spalte 2) die Form

$$n\,A + m\,B + \ldots = r\,D + s\,E + \ldots,$$

so ist unter Reaktionswärme die bei Bildung von 1 Mol Pyridin nach dieser Gleichung freiwerdende Wärmemenge (bzw. bei negativem Vorzeichen die aufzubringende Wärmemenge) verstanden, wobei sämtliche Reaktionspartner als im Gaszustand vorliegend betrachtet sind. Die Gleichgewichtskonstante ist definiert durch

$$\log K_p = \log \frac{p_A^n \cdot p_B^m \cdot \ldots}{p_D^r \cdot p_E^s \cdot \ldots},$$

wobei die Partialdrucke p_i usw. der einzelnen Reaktionspartner in Atm einzusetzen sind. Positive Werte von $\log K_p$ bedeuten also, daß das Gleichgewicht nach der linken Seite der Reaktionsgleichung verschoben ist, und umgekehrt. Gleichgewichte mit negativer Molzahlveränderung (vgl. Tabelle 2, Spalte 4) lassen sich durch Druckerhöhung zugunsten der Pyridinbildung verschieben. Bei Molzahländerungen von 3 und 4 ist mit einer Unsicherheit in $\log K_p$ von mehreren Einheiten zu rechnen. Die Richtung des Temperatureinflusses auf die Gleichgewichte ist aus dem Vergleich der beiden Spalten zu ersehen, in denen $\log K_p$ für 250° C bzw. 600° C berechnet wurde. Durch Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht zugunsten von Pyridin verschoben, wenn $\log K_p$ abnimmt bzw. stärker negativ wird. Aus den Zahlenwerten für $\log K_p$ bei diesen beiden herausgegriffenen Temperaturen wurde jeweils für 1 Atm und für 1000 Atm Gesamtdruck ermittelt, auf welche Seite das Gleichgewicht unter den angegebenen Bedingungen liegt. Dabei bedeuten in den mit 1 bzw. 1000 Atm bezeichneten Spalten

\+ = Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite des Pyridins, d.h. der oder die Ausgangsstoffe werden zu mindestens 0,5 % umgesetzt

\- = Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Ausgangsstoffe

(%) = Umwandlungsgrad der Ausgangsstoffe

wenn man von einem Ausgangsgemisch ausgeht, das die durch die Reaktionsgleichung geforderte stöchiometrische Zusammensetzung hat. Dabei sind auch bei 250° und 1000 Atm Gesamtdruck sämtliche Stoffe als gasförmig angesehen, obwohl das unter diesen Bedingungen nicht immer zutreffen dürfte.

Eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Pyridins durch Anwendung von Wasserstoffdruck ist nur bei Reaktion 4 a möglich, während bei denjenigen Reaktionen, die unter H_2-Entwicklung verlaufen, H_2-Druck das Gleichgewicht natürlich in der ungünstigen Richtung verschiebt.

Soweit Daten über Verbrennungswärmen nicht vorlegen, wurden sie aus den Daten analoger Verbindungen abgeschätzt, z.B. Verbrennungswärme des 1,5-Dichlorpentans aus derjenigen des Pentans und dem Unterschied der Verbrennungswärme von Äthen und Dichloräthylen.

Eine Betrachtung der chemischen Konstanten und des die Molzahländerung berücksichtigenden Gliedes der Nernstschen Näherungsformel ermöglicht eine ungefähre Abschätzung, auf welcher Seite des Gleichgewicht irgendeiner Pyridinbildungsreaktion unter obigen Temperatur- und Druckbedingungen liegt direkt aus der Reaktionswärme (alle Reaktionspartner gasförmig). Danach liegt das Gleichgewicht praktisch auf der Pyridinseite, wenn bei einer Molzahländerung von

- 3 (Volumenverminderung			die Reaktion
- 2 bei der Pyridin-	mindestens	+ 40	kcal exotherm
- 1 bildung)	"	+ 25	" "
± 0	"	+ 12	" "
+ 1 (Volumenvermehrung	"	+ 1	" "
+ 2 bei der Pyridin-	höchstens	- 7	" endotherm
+ 3 bildung, hauptsächlich	"	- 20	" "
+ 4 H_2-Abspaltung)	"	- 35	" "
	"	- 60	" "

Einige weitere Schlußfolgerungen aus den Gleichgewichtsberechnungen wurden bereits in der Zusammenfassung gezogen.

gez. Reitz.

Tabelle 1

Zur Berechnung verwendete Daten.

Substanz	Zustand	Verbrennungswärme kcal/Mol bei 25°	Verdampfungswärme kcal/Mol	Konvent. Chem. Konstante
H_2	gasförmig	68,3	-	1,6
H_2O	flüssig	0	10,57	3,6
NH_3	gasförmig	92,0	-	3,3
HCl	gasförmig	12,1	-	3,0
HCN	gasförmig	159,7	-	3,4
CH_4 Methan	gasförmig	212,8	-	2,5
C_2H_2 Acetylen	gasförmig	312,4	-	3,0
C_2H_4 Äthylen	gasförmig	345,8	-	3,0
C_3H_6 Propylen	gasförmig	494,9	-	3,0
C_4H_6 Butadien	gasförmig	618,1	-	3,0
C_4H_8 α-Butylen	gasförmig	650	-	3,0
C_4H_{10} n-Butan	gasförmig	694	-	3,0
C_5H_{10} Zyklopentan	flüssig	784,6	(7,0)	3,0
C_5H_{12} n-Pentan	gasförmig	845,3	-	3,0
C_6H_{14} n-Hexan	gasförmig	1002,4	-	3,0
C_6H_6 Benzol	flüssig	783,4	8,1	3,0
$CH_3.NH_2$ Methylamin	flüssig	256,1	6,2	3,0
$C_2H_5.NH_2$ Äthylamin	flüssig	408,5	6,5	3,0
$C_3H_7.NH_2$ n-Propylamin	flüssig	558,4	8,1	3,0
$C_5H_{11}.NH_2$ n-Pentylamin	flüssig	862,6	(10)	3,0
$C_6H_5.NH_2$ Anilin	flüssig	811,7	10,2	3,0
C_5H_5N Pyridin	flüssig	661	10,1	3,0
$C_5H_4N.CH_3$ Methylpyridin	flüssig	812,5 (geschätzt)	(11)	3,0
C_9H_7N Chinolin	flüssig	1107 (geschätzt)	(9,7)	3,0
$CH_3.CN$ Acetonitril	flüssig	302,6	8,0	3,0
$CH_3.CHO$ Acetaldehyd	flüssig	278,7	6,0	3,0
$CH_2=CH.CHO$ Acrolein	flüssig	393,6	(8)	3,0
C_2H_5OH Äthanol	gasförmig	336,8	-	3,0
$C_2H_4(OH)_2$ 1,4-Butandiol	gasförmig	605,8 (geschätzt)	-	3,0
$C_5H_{10}Cl_2$ 1,5-Dichlorpentan	flüssig	737,2 (geschätzt)	(7,0)	3,0

Tabelle 2

Berechnete Gleichgewichte.

Nr.	Reaktion	Reaktionswärme Kcal.	Molzahl (n)	Log K_p	Log K_p	250°C 1 Atm	250°C 1000 Atm	Log K_p	500°C 1 Atm	500°C 1000 Atm	Bemerkungen
1	C_5H_{12} (n-Penten) $+ NH_3 = C_5H_5N + 5H_2$	−75,3	+4	+16500/T − 7 log T − 4,7	+5,1	(10%)	−	−6,4	+	(25%)	log K um +4 bzw. +1 bzw. −1 bzw. −3 unsicher
1a	C_6H_{14} (n-Hexan) $+ NH_3 = C_5H_5N + 4\,H_2 + CH_4$	−52,6	+4	+11500/T − 7 log T − 5,6	−1,7	+	−	−13,0	+	+	
2	C_5H_{10} (Zyklopentan) $+ NH_3 = C_5H_5N + 4H_2$	−58,9	+3	+12900/T − 5,25 log T − 3,1	+5,15	(10%)	−	−3,75	+	(10%)	
3	$C_5H_{11}NH_2 \rightarrow C_5H_5N + 4\,H_2$	−71,5	+4	+15700/T − 7 log T − 6,4	+2,0	(75%)	−	−9,0	+	+	
4a	C_9H_7N (Chinolin) $+ 4H_2 = C_5H_5N + C_4H_{10}$	+24,8	−3	−5430/T + 5,25 log T + 3,4	+7,3	−	(25%)	+13,6	−	−	
4b	C_9H_7N (Chinolin) $+ 4H_2 = C_6H_6 + C_3H_8 + NH_3$	+31,9	−3	−6980/T + 5,25 log T + 3,4	+4,3	−	(75%)	+10,9	−	−	
5	$C_2H_4 + C_3H_7NH_2 = C_5H_5N + 4\,H_2$	−32	+3	+7000/T − 5,25 log T − 3,4	−4,0	+	(50%)	−10,6	+	+	
	$2C_2H_2 + CH_3NH_2 = C_5H_5N + 2H_2$	+79,2	±0	−17350/T + 2,8	−27,5	+		−17,1	+		
7	$2C_2H_2 + HCN = C_5H_5N$	+113,4	−2	−24800/T + 3,5 log T + 6,4	−27,4	+	+	−11,7	+	+	
8	$C_4H_6 + HCN = C_5H_5N + 2\,H_2$	+ 2,1	+1	−450/T − 1,75 log T + 0,2	− 5,35	+	+	− 5,5	+	+	
9	$C_3H_6 + CH_3CN = C_5H_5N + 2H_2$	− 2,1	+1	+460/T − 1,75 log T − 0,2	−3,75	+	+	−4,8	+	+	
10	$C_4H_6 + HCN = C_5H_5N + H_2$	+38,4	±0	−8400/T + 1,8	−14,25	+		−7,8	+		
11	$CH_3 \cdot CHO + C_2H_7 \cdot NH_2 = C_5H_5N + H_2O + 2H_2$	−24,8	+3	+5430/T − 5,25 log T − 5,4	−9,25	+	+	−14,4	+	+	
12	$CH_2 = CH \cdot CHO + C_2H_5 \cdot NH_2 = C_5H_5N + H_2O + 2H_2$	+8,9	+2	−1950/T − 3,5 log T − 3,8	−16,7	+	+	−16,3	+	+	
13	$C_2H_2 + 2CH_3 \cdot CHO + NH_3 = C_5H_5N + H_2O + CH_4$	+34,0	+0	−18400/T − 0,4	−35,5	+	+	−21,5	+	+	
14	$3C_2H_2 + NH_3 = C_5H_4N \cdot CH_3$ (Methyl-pyridin) $+ H_2$	+13,4	−2	−30100/T + 3,5 log T + 7,7	−35,3	+	+	−16,5	+	+	
15	$C_6H_5 \cdot NH_2 = C_5H_4N \cdot CH_3$ Methylpyrid.	−0,7	±0	+ 153/T	+0,27	(35 %)		+0,18	(40%)		
16	$3C_2H_5OH + NH_3 = C_5H_5N + 3H_2O + CH_4 + 3H_2$	+33,8	+4	−7390/T − 7 log T − 8,8	−41,9	+	+	−37,9	+	+	
17	$C_4H_8(OH)_2$ Butanmal-HCN $= C_5H_5N + 2\,H_2O + H_2$	+46,3	+2	−10110/T − 3,5 log T − 5,4	−34,2	+	+	−27,3	+	+	
18	$C_5H_{10}Cl_2$ 1,5-Dichlorpentan $+ NH_3 = C_5H_5N + 2HCl + 3\,H_2$	+27,8	+4	+12410/T − 7 log T − 7,5	−2,8	+	(5%)	−13,9	+	+	log K unsicher

TITLE PAGE

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.

Frame Nos. 535 - 536

Hoch druckversuche
Lu 558

30. September 1941 Rtz/Ki

535

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.

(2)

Zusammenfassung.

Bei der Schwefelung von Bayermasse unter den üblichen Bedingungen bleibt das Na_2CO_3, wie aus einer näherungsweise möglichen Berechnung des betreffenden Gleichgewichtes folgt, vermutlich zum größten Teil unverändert und wird nur zu einem gewissen %-Satz in Na_2S überführt. Dieser %-satz würde bei einem CO_2-Gehalt des zur Schwefelung verwendeten H_2S noch mehr zurückgehen, trotzdem scheint ein solcher CO_2-Gehalt unbedenklich. Die Überlegungen müßten durch Versuche bestätigt werden.

Aus thermodynamischen Daten folgt für die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes

$$Na_2CO_3 + H_2S = Na_2S + H_2O \text{ (gasförmig)} + CO_2$$

die näherungsweise Beziehung

$$\log Kp = 55\,000/4{,}57\,T - 1{,}75 \log T - 3{,}9,$$

aus der sich folgende, die ungefähre Größenordnung des Umsatzes wiedergebenden Zahlen für die Überführung von Na_2CO_3 in Na_2S unter den Bedingungen der Schwefelung von Bayermasse ergeben:

Temp. °C	$Kp = P_{H_2S}/(P_{H_2O} \cdot P_{CO_2})$	Größenordnung des H_2S-Umsatzes beim drucklosen Überleiten über Na_2CO_3 und einer Frischgaszusammensetzung von	
		100% H_2S	40% H_2S + 60% CO_2 (in O_2-S. vorgesehen)
627	0,5	~ 90 %	~ 80
400	200	~ 10	~ 1
27	$2 \cdot 10^{17}$	0	0

Nach beendeter Überführung des Fe der Bayermasse in FeS sollte danach bei einer Betriebstemperatur von 400° der Schwefelwasserstoff zur Schwefelung des Na_2CO_3 nur noch schlecht ausgenutzt werden (zu etwa 10% bzw. bei CO_2-haltigem Frischgas nur zu etwa 1%). Erst nach längerem Überleiten von H_2S wäre demnach das Na_2CO_3 restlos in Na_2S umgewandelt, sodaß anzunehmen ist, daß bei der normalen Schwefelung ein Na_2CO_3 zum Teil unverändert bleibt. Dabei würde es also wenig ausmachen, ob das Frischgas CO_2 enthält oder nicht; in ersterem Falle wäre die prozentuale Umwandlung des Na_2CO_3 in Na_2S natürlich noch geringer als im letzten.

Die Überlegungen wären gegebenenfalls durch entsprechende Versuche, besonders durch eine analytische Untersuchung geschwefelte Bayermasse auf CO_2, nachzuprüfen.

gez. Reitz

gemeinsam mit
Dr. Domath

TITLE PAGE

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.

Frame Nos. 537 - 542

Zeitschrift f. Elektrochemie
v. 43/Nr. 8 (1937)

→ f. Elektrochemie
Bd 64
No 11

(3)

Über die Lage des Gleichgewichtes bei der Dehydrierung von Cycloparaffinen zu Aromaten.

Die Berechnung wird am Beispiel der Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol durchgeführt. Außer diesen Substanzen die genauesten thermischen Daten vorliegen: $C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3\,H_2$.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgt nach der Formel:

$$\log K_{p_T} = -\frac{q_T}{4{,}57\,T} + \frac{\Delta S_T}{4{,}57}$$

Dabei bedeutet ΔS die Differenz der Entropien der Anfangs- und Endprodukte.

Als Entropiewerte sind angegeben:

Benzol $S_{298} = 65{,}1$ cal
Cyclohexan " $= 72{,}5$ "

Die Entropie bei der Temperatur T findet man aus der Gleichung:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^{T} \frac{C_p}{T}\,dT$$

Die Molwärmen der Kohlenwasserstoffdämpfe lassen sich mit guter Genauigkeit nach dem von Bonhoeffer und Rossmer (Zeitschr. phys. Chem. B. 39, 126) angegebenen Verfahren aus den Valenz- und Deformationsfrequenzen berechnen. Man erhält dabei als angenäherte Interpolationsformeln für den Temperaturverlauf der Molwärmen

Benzol : $C_p = 6{,}5 + 0{,}052 \cdot T$ | gültig oberhalb
Cyclohexan : $C_p = 7{,}3 + 0{,}072 \cdot T$ (etwa 300° abs.

Die Molwärme des Wasserstoffs kann mit hinreichender Genauigkeit an den betrachteten Temperaturen = 6,96 cal gesetzt.

Man erhält somit für die Entropiewerte von:

Benzol : $S_T = 65{,}1 + \int_{298}^{T} \frac{(6{,}5 + 0{,}052)}{T}\,dT = 65{,}1 + 6{,}5 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 0{,}052 \cdot (T - 298)$

Cyclohexan $S_T = 72{,}5 + \int_{298}^{T} \frac{(7{,}3 + 0{,}072)}{T}\,dT = 72{,}5 + 7{,}3 \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) + 0{,}072 \cdot (T - 298)$

Die Entropiewerte des H_2 ergeben sich aus den vorliegenden thermodynamischen Tabellen (z.B. E. Justi: Spezif. Wärme, Entropie etc.

Für die Wärmetönung q der betrachteten Reaktion findet man die Angaben von Kharitchkovsky und Mitarbeitern (Journ. Am. Chem. Soc. 59, 831 (1937)).

$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_6H_6 + 3\,H_2 \quad q = -49\,802$ cal. bei 355° abs.

Die Umrechnung der Wärmetönung auf die Temperatur T erfolgt nach der Gleichung:

$$q_T = q_{355} + \int_{355}^{T} \Delta C_p\,dT$$

ΔC_p, die Differenz der Molwärmen der Anfangs- und Endstoffe beträgt:

$$\Delta C_p = -19{,}6 + 0{,}02 \cdot T$$

daraus

$$q_T = -49\,802 + \int_{355}^{T} (-19{,}6 + 0{,}02\,T)\,dT$$
$$= -49\,802 - 19{,}6\,(T - 355) + 0{,}01\,(T^2 - 355^2)$$

Durch Einsetzen bei verschiedenen Temperaturen erhält man folgende Gleichgewichtswerte:

T^0 absol.	$\log K_p = \log \frac{P_{C_6H_6} \cdot P_{H_2}^3}{P_{C_6H_{12}}}$
823	6,8
773	5,6
723	4,8
623	2,2
523	- 1,26

Die Auftragung von log Kp gegen 1/T ergibt mit genügender Genauigkeit eine gerade Linie (Fig. 1), sodaß man folgende Interpolationsformel anwenden kann:

$$\log K_{p_T} = 20,84 - \frac{11\,580}{T}$$

Mit Hilfe der gewonnenen Daten wird der bei 485° C (25° unter V) und 45 atm H_2-Partialdruck zu erreichende Dehydrierungsgrad berechnet:

$$\log K_p = 5,50$$

$$758^0\ K$$

$$\frac{P_{C_6H_6} \cdot 45^3}{P_{C_6H_{12}}} = 3,6 \cdot 10^5$$

$$\frac{P_{C_6H_6}}{P_{C_6H_{12}}} = \frac{3,6 \cdot 10^5}{9,1 \cdot 10^4} = 4 : 1$$

Bei diesen Bedingungen ist also im Gleichgewichtszustand der Partialdruck an Benzol etwa 4 mal höher als der des Cyclohexans.

Über das Dehydrierungsgleichgewicht

Methylcyclohexan ⇌ Toluol + $3H_2$

Nach der bei Cyclohexan beschriebenen Methode wird das Gleichgewicht auch für die Dehydrierung von Methylcyclohexan berechnet. Es werden folgende Daten ermittelt:

Molwärmen:

Toluol : $C_p = 7{,}8 + 0{,}064 \cdot T$ cal.

Methylcyclohexan : $C_p = 7{,}8 + 0{,}0895 \cdot T$ cal.

Entropien:

Toluol : $S_{298} = 75{,}7$

Methylcyclohexan : $S_{298} = 88{,}3$

Die Hydrierungswärme liegt bei substituierten Benzolen etwas niedriger als beim Benzol selbst. Kistiakowsky u. Mitarb. geben für Äthylbenzol den Wert:

48 900 cal bei 355° absol.

Den gleichen Wert setzen wir für Toluol ein, da es sich ebenfalls um eine Verbindung mit einem Kohlenstoffatom handelt.

Wir erhalten dann folgende Werte der Gleichgewichtskonstanten:

T° absol.	log Kp
823	7,12
773	6,2
723	5,25
623	3,62
523	- 0,76

Infolge der etwas geringen Verdampfungswärme liegen hier die Gleichgewichtskonzentrationen etwas mehr auf Seiten des Gelösten als bei der Methylcyclohexan-Cyclohexan-Mischung.

Die Auftragung der Werte von log Kp gegen 1/T ergibt ebenfalls mit guter Genauigkeit eine Gerade (Fig. 1), die durch die Formel wiedergegeben wird:

$$\log K_p = 20{,}36 - \frac{2\,320}{T}$$

Ein Vergleich der Werte mit vorliegenden Angaben von P o n s e t h vom 27. Juli 1933 zeigt gute Übereinstimmung.

Demnach berechnete Verteilungskoeffizienten desjenigen an einem Gemisch von Naphthalin bei 60,0° C (= 333° abs.) den Wert:

$$\log K_p = 5{,}6$$

Aus den hier abgeleiteten Formeln ergibt sich bei der gleichen Temperatur

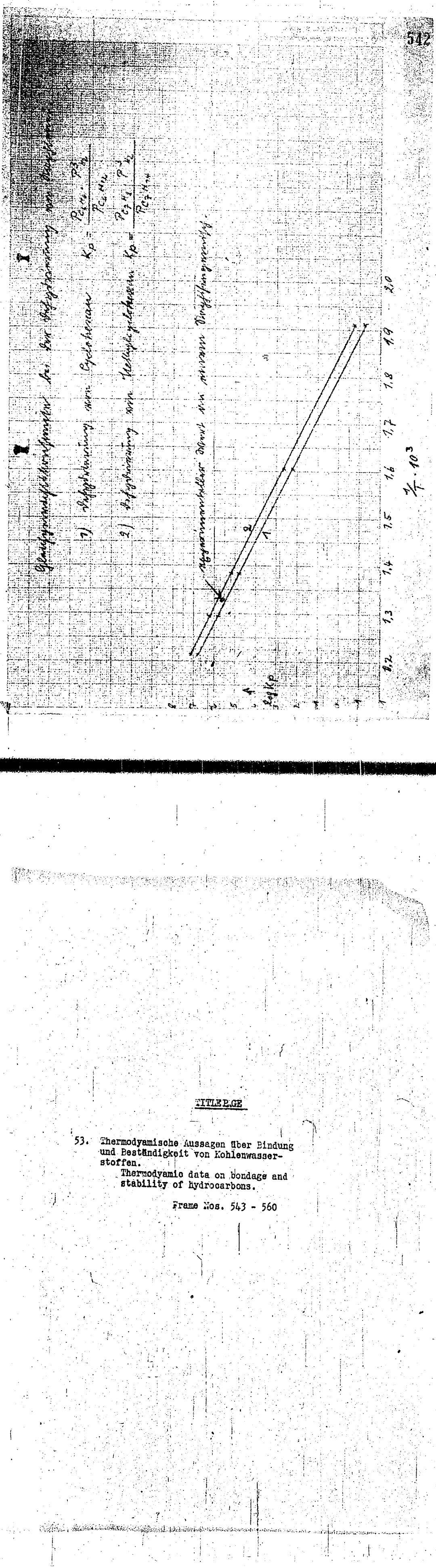
bei Cyclohexan $\log K_p = 5{,}46$

bei Methylcyclohexan $\log K_p = 5{,}84$.

Der experimentelle Wert liegt also zwischen den beiden an reinen Stoffen berechneten Werten.

ges. v. Murtinq

1 Zur Veröffentlichung.



TITLE PAGE

53. Thermodyamische Aussagen über Bindung und Beständigkeit von Kohlenwasserstoffen.
Thermodyamic data on bondage and stability of Hydrocarbons.

Frame Nos. 543 - 560

Hochdruckversuche
Lw. 558

17. 4. 1942. Sohn/Ff.

Thermodynamische Aussagen über Bildung und Beständigkeit von Kohlenwasserstoffen.

(4)

Spezielle Berücksichtigung von CO-H_2-Gas.

Die Aussagen werden abgeleitet aus den in den Kurvenblättern 1-7 dargestellten freien Bildungsenergien [1]. Die Differenz der Bildungsenergien gibt an, ob eine Reaktion stattfinden kann oder nicht. Ist die Differenz Null, so herrscht gerade Gleichgewicht (Gleichgewichtskonstante = 1).

Um die Verhältnisse unter Druck darzustellen, wurde die übliche Art, die freie Energie auf Atmosphärendruck zu beziehen, erweitert und neben der üblichen „freien Energie bei 1 at" auch die „freie Energie bei 100 at" dargestellt. Ist die „freie Energie bei 100 at" gleich Null, so ist die entsprechend aufgefaßte Gleichgewichtskonstante $_{100}K_p$ wie sonst gleich 1; entsprechend aufgefaßt heißt, daß 100 at als Einheit des Druckes zu nehmen sind:

Beispiel:

Methan	25 at	$P_{Met.} = 0{,}25$
Wasserdampf	25 at	$P_{H_2O} = 0{,}25$
Kohlenoxyd	50 at	$P_{CO} = 0{,}5$
Wasserstoff	50 at	$P_{H_2} = 0{,}5$

$$_{100}K_p = \frac{0{,}25 \cdot 0{,}25}{0{,}5 \cdot 0{,}5^3} = 1 \qquad \text{(freie Energie bei 100 at} \approx 0)$$

Das Nullwerden der „freien Energie bei 100 at" bedeutet also mittleren Umsatz unter 100 at Druck.

Blatt 1 gibt die Bildungsenergie bei 1 at für einige Paraffinkohlenwasserstoffe und für Äthylen an (bezogen auf 1 C-Atom): $F_{Bild/n}$.

$$n\,[C] + m\,H_2 = C_n H_{2m} \; ; \quad F_{Bild}$$

Um die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe aus CO, H_2-Gemischen zu berechnen, dienen die Kurven A und B. Kurve A gibt die freie Energie der Reaktion A

$$A) \quad [C] + H_2O = CO + H_2 \; ; \quad F_A$$

---

1) Die freien Bildungsenergien sind entnommen aus: Parks u. Huffman, Free energies of some organic compounds New York 1932.

20773

Die freie Energie der Synthese eines Kohlenwasserstoffes aus CO + H_2 ist gleich der Differenz der Kurve des Kohlenwasserstoffes gegen die Kurve A. Der Kohlenwasserstoff kann gebildet werden, solange seine Kurve unterhalb der Kurve A verläuft.

Beweis:

$$[C] + \frac{m}{n} H_2 = \frac{1}{n} C_n H_{2m} \; ; \; \frac{F_{Bild}}{n} \quad \text{(Kurve des Kohlenwasserstoffs)}$$

subtrahieren

$$[C] + H_2O = CO + H_2 \; ; \; F_A \quad \text{(Kurve A)}$$

$$CO + \frac{m+n}{n} H_2 = \frac{1}{n} C_n H_{2m} + H_2O \; ; \; \frac{F_{Bild}}{n} - F_A$$

Die Syntheseformel ist hier auf 1 Atom C bezogen. Auf 1 Molekül bezogen lautet die Formel:

$$n\,CO + (m+n)\,H_2 = C_n H_{2m} + n\,H_2O \; .$$

Der mit dem CO eingebrachte Sauerstoff erscheint hier als Wasser. Er könnte auch als CO_2 erscheinen. Die freie Energie dieser Reaktion ergibt sich durch Differenz gegen die Kurve B, die der Reaktion B entspricht:

B) $[C] + CO_2 = 2\,CO \; ; \; F_B$

Beweis:

$$[C] + \frac{m}{n} H_2 = \frac{1}{n} C_n H_{2m} \; ; \; \frac{F_{Bild}}{n}$$

subtrahieren

$$[C] + CO_2 = 2\,CO \; ; \; F_B$$

$$2\,CO + \frac{m}{n} H_2 = \frac{1}{n} C_n H_{2m} + CO_2 \; ; \; \frac{F_{Bild}}{n} - F_B$$

$$2\,n\,CO + m\,H_2 = C_n H_{2m} + n\,CO_2$$

Anwendungen.

Aus Blatt 1 kann unmittelbar abgelesen werden, daß alle Kohlenwasserstoffe unterhalb gewisser Temperaturen sich aus CO + H_2 bilden können. Die Grenztemperaturen, wo die freie Energie gleich Null wird, sind folgende:

Nullstellen der freien Energie bei 1 at.

K.W.-Synthese aus CO + H_2. Temperaturen.

Kohlenwasserstoff	Reaktion auf KW + H_2O		Reaktion auf KW + CO_2	
	$^{\circ}K$	$^{\circ}C$	$^{\circ}K$	$^{\circ}C$
n-Oktan	675	400	725	450
Methan	900	625	920	645
Äthylen	655	380	720	445

Weiterhin gibt der Schnittpunkt der Äthylenkurve mit der Äthankurve die Nullstelle der Äthandehydrierung

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$$

bei 1 at zu 1080° K = 805°C.

Blatt 2 gibt die freie Bildungsenergie derselben Kohlenwasserstoffe bei 100 at an. Gegenüber Blatt 1 sind die Kurven um

$$F_{100\ at} - F_{1\ at} = \Delta\gamma RT \ln 100 = \Delta\gamma \cdot T \cdot 4{,}573 \cdot 2$$

Kalorieen verschoben. Dabei ist $\Delta\gamma$ die Änderung der Molzahl im Gas.

$\Delta\gamma$ ist für Paraffinkohlenwasserstoffe = 1, denn

$$C_n + \frac{n+1}{n} H_2 = \frac{1}{n} C_nH_{2n+2}\ ; \quad \Delta\gamma = 1$$

Für Äthylen ist $\Delta\gamma = \frac{1}{2}$.

Für Olefine und Naphthene allgemein ist $\Delta\gamma = \frac{n-1}{n}$

Für Benzol ist $\Delta\gamma = \frac{1}{3}$.

Für die Kurven A und B ist $\Delta\gamma = -1$.

Durch den Einfluß des Druckes ergibt sich schon eine erhöhte Beständigkeit der Kohlenwasserstoffe gegenüber C und H_2. Die Bildungstendenz aus CO + H_2-Gemischen ist noch mehr vergrößert, da die Kurven A und B nach der entgegengesetzten Richtung verschoben sind. Die Grenztemperaturen sind daher bei 100 at bedeutend höher.

Nullstellen der freien Energie bei 100 at.

K.W. - Synthese aus CO + H_2. Temperaturen.

Kohlenwasserstoff	Reaktion auf KW + H_2O		Reaktion auf KW + CO_2	
	°K	°C	°K	°C
n-Oktan	975	700	1 000	725
Methan	ca. 1300	ca. 1000	ca. 1300	ca. 1000
Äthylen	945	670	985	710

Blatt 3 und Blatt 4 geben die freie Bildungsenergie von Benzol und Cyclohexan an.

Nullstellen der freien Energie bei 1 at.

Temperaturen.

	CO-H_2-Synthese auf KW + H_2O		CO-H_2-Synthese auf KW + CO_2		Hydrierung Dehydrierung	
	°K	°C	°K	°C	°K	°C
Benzol	710	435	770	495	545	270
Cyclohexan	660	385	715	440		

Nullstellen der freien Energie bei 100 at.

Temperaturen.

	CO-H_2-Synthese auf KW + H_2O		CO-H_2-Synthese auf KW + CO_2		Hydrierung Dehydrierung	
	°K	°C	°K	°C	°K	°C
Benzol	1005	730	1040	765	760	485
Cyclohexan	935	660	970	695		

Thermodynamisch ist also die Bildung von Benzol, wie auch von Cyclohexan aus CO-H_2 bei 1 at bis zu ca. 400°C, bei 100 at bis zu ca. 700° möglich.

Der Schnittpunkt der Benzol- und Cyclohexankurve ergibt die Nullstelle der freien Energie für die wechselseitige Hydrierung - Dehydrierung.

Beispiele für das Gleichgewicht:

$$\text{Benzol} + 3\ H_2 = \text{Cyclohexan}.$$

		freie Energie bei 1 at		freie Energie bei 100 at	
Nullstelle °C		270°		465°	
Beispiel		1	2	3	4
Partialdruck	Benzol	1 at	0,8 at	100 at	80 at
	Cyclohexan	1 at	0,4 at	100 at	40 at
	Wasserstoff	1 at	0,8 at	100 at	80 at
Gesamtdruck		3 at	2 at	300 at	200 at

Blatt 5 und 6 geben die freien Bildungsenergieen einiger Olefine an. Die Kurven der Olefine schneiden sich untereinander [1] bei 415°C (bei 1 at) d.h. unterhalb dieser Temperatur besteht Polymerisationsmöglichkeit darüber Dissoziationsmöglichkeit. Mit höherem Druck

1) in dicht beieinanderliegenden Punkten.

verschieben sich die Schnittpunkte (Nullstellen der freien Energie der Polymerisation) zu höheren Temperaturen z.B. 760 - 780° bei 100 at.

Gegenüber den gesättigten Kohlenwasserstoffen gleicher Anzahl C-Atome verlaufen die Olefinkurven flacher und liegen im gewöhnlichen Temperaturgebiet höher, sodaß bei höheren Temperaturen die freie Energie der Dehydrierung Null wird, d.h. oberhalb dieser Temperatur können die Paraffine dehydrieren zu Olefinen.

Beispiele	Nullstelle der freien Energie bei 1 at
Äthan zu Äthylen	805°C
Butan zu Butylen	725°C
Oktan zu Oktylen	550°C.

Wie das Beispiel mit Oktan zeigt, rückt die Dehydrierungstemperatur der Paraffine von C_8 an schon in das Gebiet der Kracktemperaturen.

Durch Druck (Blatt 6) bei Anwesenheit von Wasserstoff [1] wird die Dehydrierungstemperatur erheblich erhöht, bei Oktan auf über 800° C, bei den kleineren Paraffinen weit höher, sodaß die Paraffine unter Wasserstoffdruck gegenüber der Dehydrierung absolut stabil sind.

Bildung aus CO-H_2.

Aus CO-H_2-Gemischen können sich Olefine bei 1 at bei Temperaturen unterhalb 380°C (KW + H_2O) bezw. 440°C (KW + CO_2) bilden. Bei 100 at geht der Temperaturbereich der Bildung sogar bis ca. 700°C.

Aussagen über Spaltungen und Kondensationen.

a) In Anwesenheit von Wasserstoff.

Der parallele Verlauf der Paraffin-Kurven auf Blatt 1 und 2 zeigt, daß die Spaltung eines Paraffines in kleinere bei allen Temperaturen und Drucken eine Verminderung der freien Energie einbringt (also möglich ist); in Formeln ausgedrückt:

$$C_{(m+n)}H_{2(m+n)+2} + H_2 = C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n+2}\ ;$$

F = immer negativ.

Für Äthylen, dessen Kurve bei gewöhnlichen Temperaturen oberhalb der Methankurve liegt, folgt aus dem flacheren Verlauf seiner Kurve, daß die bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene Tendenz zur Spaltung:

$$C_2H_4 + 2\ H_2 = 2\ CH_4$$

oberhalb einer Temperatur von ca. 1500° sich umkehren muß Tendenz zur Kondensation von Methan zu Äthylen.

1) Anwesenheit von Wasserstoff ist bei diesen Betrachtungen von Anfang an vorausgesetzt, da von der Bildungsenergie aus C und H_2 ausgegangen wird.

Ähnliches gilt für die etwas tiefer als Äthylen liegende und noch flacher verlaufende Benzolkurve. Die Kondensation von Methan zu Benzol kann oberhalb 1100°C, die Kondensation von Äthan zu Benzol schon oberhalb 600°C eintreten (Blatt 3).

Die Kondensation von Äthylen zu Benzol kann bei allen Temperaturen sowohl bei 1 at als auch bei 100 at eintreten, da die Äthylenkurve immer über der Benzolkurve liegt.

b) In Abwesenheit von Wasserstoff.

Hier ist vor allem die Spaltung von Paraffin in Olefin + Paraffin zu betrachten.

$$C_{(m+n)}H_{2(m+n)+2} = C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}.$$

Da bei der Reaktion Wasserstoff weder verbraucht noch frei wird, spielt seine Anwesenheit dafür keine Rolle und die freie Energie kann aus den Bildungsenergiekurven abgeleitet werden. Dabei ist zu beachten, daß die Kurven die freie Bildungsenergie pro 1 C-Atom F_{Bild} anzeigen.

$$F'_{Bild} = \frac{F_{Bild}}{n} \qquad (n = \text{Zahl der C-Atome im Molekül}).$$

Die freie Energie der Spaltung F_{Spalt} ergibt sich bezogen auf 1 Molekül Paraffin zu

$$F_{Spalt} = F_{Bild}\, C_m \text{ Olefin} + F_{Bild}\,(C_n \text{ Paraffin} - F_{Bild}\, C_{(m+n)} \text{Par.}$$

Bezogen auf 1 Atom C wird die eingeklammerte Summe der freien Bildungsenergien durch den Mittelwert der jeweils auf 1 Atom C bezogenen Größen, also ersetzt

$$F_{Spalt} = \frac{m\,F_{Bild}\,C_m \text{ Olefin} + n\,F_{Bild}\,C_n \text{ Paraffin}}{m+n} - F'_{Bild}\,C_{(m+n)} \text{ Paraffin}$$

Beispiel 1.

Zerfall und Synthese von Butan.

$$C_4H_{10} = C_2H_4 + C_2H_6.$$

Für die Zerfallsprodukte ist die Mittelkurve M 2 (Blatt 1, 2 und 5) maßgebend. Die Mittelkurve schneidet die Butankurve bei 345°C, also kann oberhalb 345° Zerfall, unterhalb 345° Synthese (Alkylierung) stattfinden. Unter 100 at-Druck liegt die Grenztemperatur bei 620°C.

Beispiel 2.

Zerfall und Synthese von Oktan (Alkylierung).

$$C_8H_{18} = C_4H_8 + C_4H_{10}.$$

Die Mittelkurve für Butan + Butylen ist mit M 4 bezeichnet (Blatt 5,6). Bei 1 at schneidet sie die Oktankurve bei 250°C, also kann oberhalb 250°C Zerfall, unterhalb 250°C Synthese eintreten. Unter 100 at liegt der Schnittpunkt bei 510°.

Die beiden Beispiele zeigen, daß wenigstens die niedere Paraffine gegen einen Bruch in der Mitte ziemlich stabil sind, daß vielmehr bis zu Temperaturen von 200-300° die Synthese aus Paraffin + Olefin (Alkylierung) möglich ist.

Beispiel 3.

Zerfall von n-Oktan in Olefin + Paraffin allgemein (Blatt 7).

Die je nach der Bruchstelle verschiedenen Spaltstücke von n-Oktan sind in Blatt 7 verglichen. Die meiste Verminderung der freien Energie bringt die Spaltung in Heptylen + Methan oder Hexylen + Äthan. Diese Spaltung ist schon von 160°C an möglich. Spaltung zu einem größeren Paraffin und einem entsprechend kleineren Olefin bringt weniger Gewinn an freier Energie. Die Unterschiede sind aber nicht mehr erheblich.

In Abwesenheit von Wasserstoff kommen außer diesen Reaktionen, die ohne Beteiligung von Wasserstoff verlaufen, auch die mit Wasserstoffaustritt verbundenen Reaktionen in Betracht.

Zu nennen sind die bereits als Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff angeführten Kondensationen, wie Äthylen und Äthan zu Benzol.

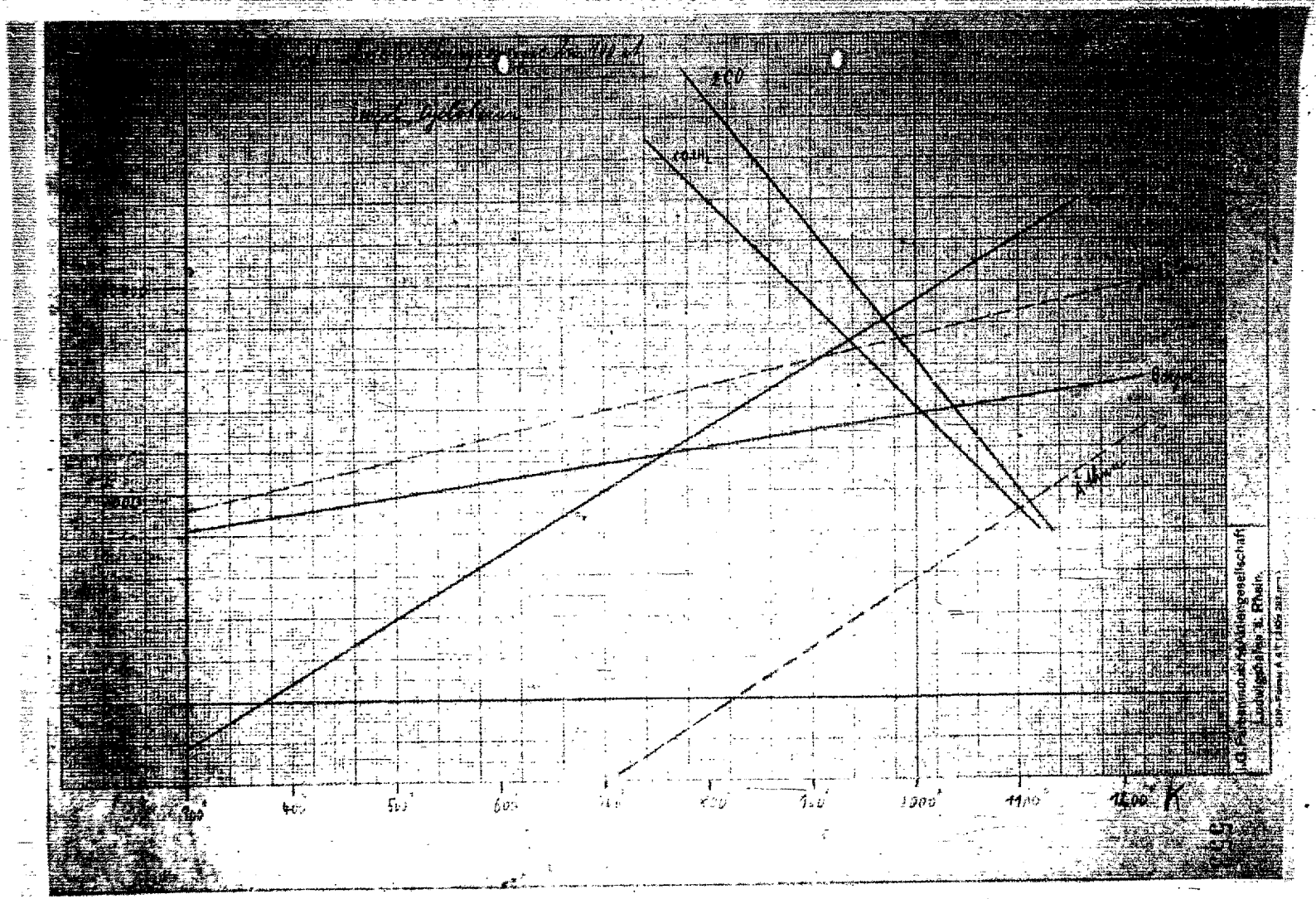
Ferner sind bei hohen Temperaturen Spaltungen möglich. Von Blatt 1 kann die Spaltung von n-Oktan zu Äthylen nach der Formel

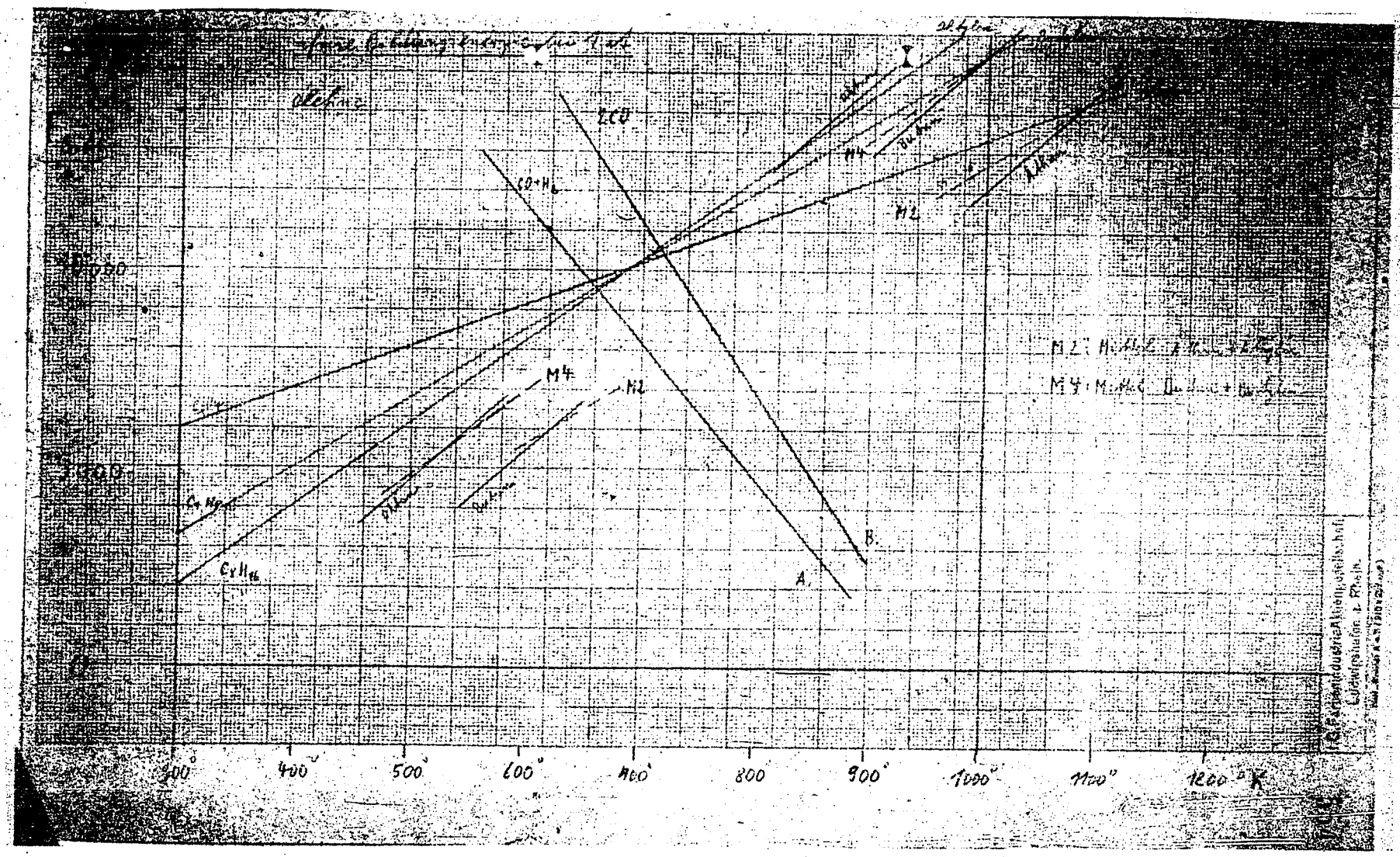
$$C_8H_{18} = 4\ C_2H_4 + H_2$$

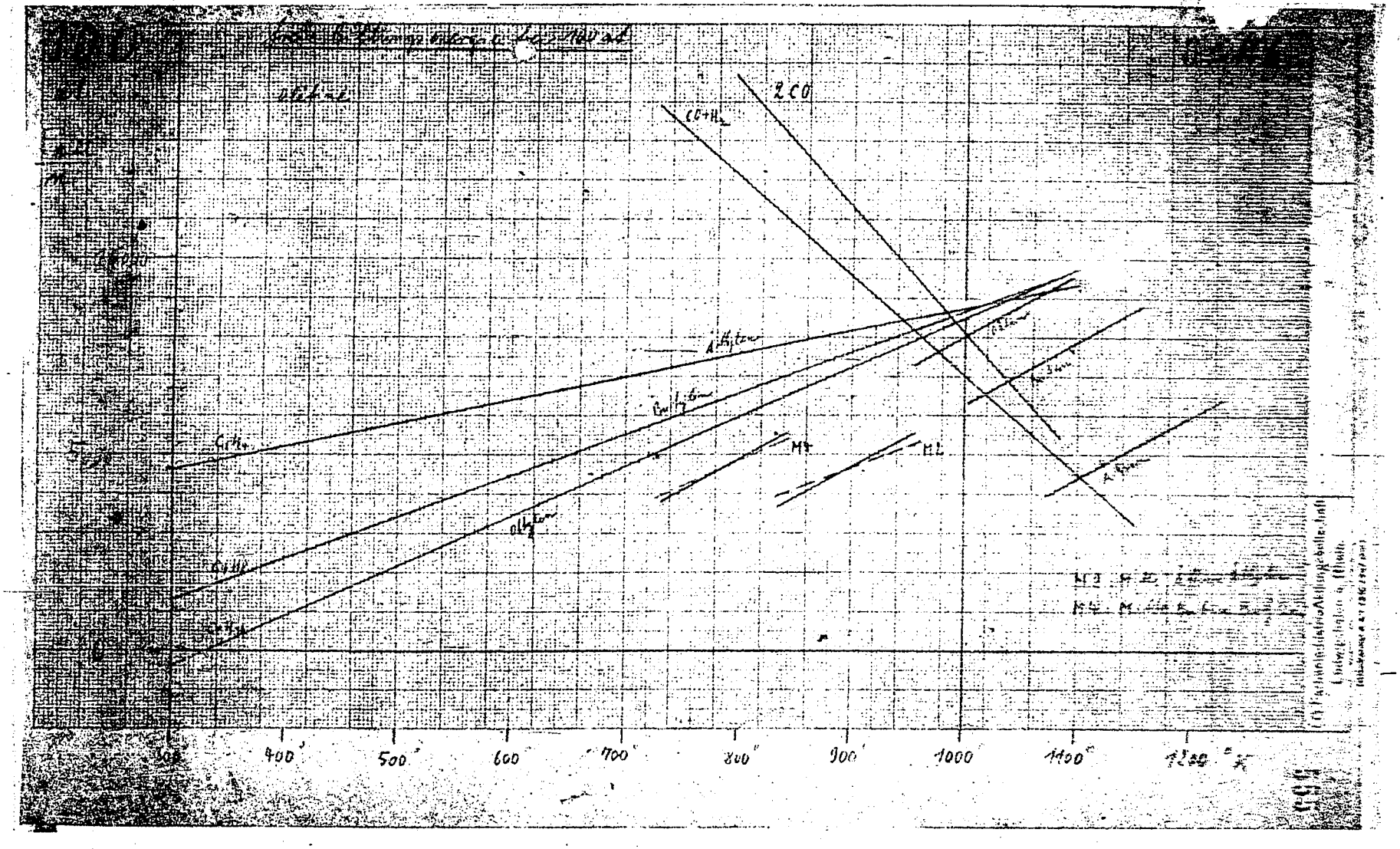
als Differenz der Äthylen- und Oktankurve abgelesen werden. Die Spaltung ist bei 1 at von 460°C ab möglich.

gez. Schneider

10.000
5000
0
5000
C_4H_{10}
C_3H_8
C_2H_6
CH_4
H_2
C_6H_{12}
5000
0
5000
C_4H_{10}
C_3H_8
C_2H_6
CH_4
H_2
C_6H_{12}
400
500
600
700
800
900
1000°
1100°
1200°K
°C


K
J.G. Stahlunion-Verlag GmbH
Lechleitner & Co. Rhein.


CO
CO+H2
M4
M2
A
B
400°
500°
600°
800
900°
1000°
1100°
1200° K


2 CO
CO+H2
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
°K

Acétylène
Butylène + Butane
Pentylène + Pentane
Hexylène + Hexane
Hexylène + Hexane
1000
900
800
700
600
500
400
300

C_8H_{18}
C_6H_{12} naphtènes
C_2H_4
C_4H_{10}
C_2H_2
C_2H_4
C_6H_6
$C_{10}H_8$

Gleichgewichte der Spaltung von Paraffinen mit Wasserstoff.

Es sollen folgende vier Reaktionen betrachtet werden:

1) $C_8H_{18} + H_2 \rightarrow C_7H_{16} + CH_4$ $\quad K_{p1} = \frac{p_{C_8H_{18}} \cdot p_{H_2}}{p_{C_7H_{16}} \cdot p_{CH_4}}$

2) $C_8H_{18} + H_2 \rightarrow 2C_4H_{10}$ $\quad K_{p2} = \frac{p_{C_8H_{18}} \cdot p_{H_2}}{p^2_{C_4H_{10}}}$

3) $C_4H_{10} + H_2 \rightarrow 2C_2H_6$ $\quad K_{p3} = \frac{p_{C_4H_{10}} \cdot p_{H_2}}{p^2_{C_2H_6}}$

4) $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ $\quad K_{p4} = \frac{p_{C_2H_6} \cdot p_{H_2}}{p^2_{CH_4}}$

Auf Grund von Angaben in Landolt-Börnstein Erg.Bd.III/III, S. 2626 auf Grund von Angaben von Free und Huffmann errechnen sich für diese vier Reaktionen folgende Gleichgewichtskonstanten und daraus der im Gleichgewicht sich einstellende Umsatz.

K_p = / Temp. °C	1 $\frac{p_{C_8H_{18}} \cdot p_{H_2}}{p_{C_7H_{16}} \cdot p_{CH_4}}$		2 $\frac{p_{C_8H_{18}} \cdot p_{H_2}}{p^2_{C_4H_{10}}}$		3 $\frac{p_{C_4H_{10}} \cdot p_{H_2}}{p^2_{C_2H_6}}$		4 $\frac{p_{C_2H_6} \cdot p_{H_2}}{p^2_{CH_4}}$	
400°	2.10^{-5}		$2{,}7.10^{-5}$		3.10^{-5}		9.10^{-6}	
500°	6.10^{-5}		$1{,}8.10^{-4}$		1.10^{-4}		$2{,}5.10^{-5}$	
Daraus berechneter Umsatz bei p_{H_2} atm in % bei	1	200	1	200	1	200	1	200
400°C	98,5	99,8	98	99,8	98	99,8	99	99,9
500°C	98	99,7	96	99,7	96	99,7	98	99,8

Es ergeben sich somit gleichgewichtsmässig nachstehende Folgerungen:

a) praktisch völlige Aufspaltung,
b) mit dem H_2-Druck zunehmende, mit der Temperatur schwach abnehmende Spaltung,
c) begünstigt sind Spaltungen, bei denen Methan entsteht (vgl. 1 und 4 gegen 2 und 3)
d) bei Anwesenheit von genügend Wasserstoff müsste im Gleichgewicht eine völlige Aufspaltung durch eine Folge von Reaktionen, z.B. 2, 3 und 4 zu Methan erfolgen.

559

Anhang.

Über die Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen sagen diese Gleichgewichtsberechnungen nichts aus. Mit den folgenden zwei völlig willkürlichen Annahmen, dass die Spaltung

I. in der Mitte der Kette erfolgt und
II. bei kurzer und langer Kette gleich schnell und proportional der Ausgangsmaterialkonzentration ist

ergibt sich das Bild der Abbildung 1. Aus dieser können folgende Zahlen abgeleitet werden:

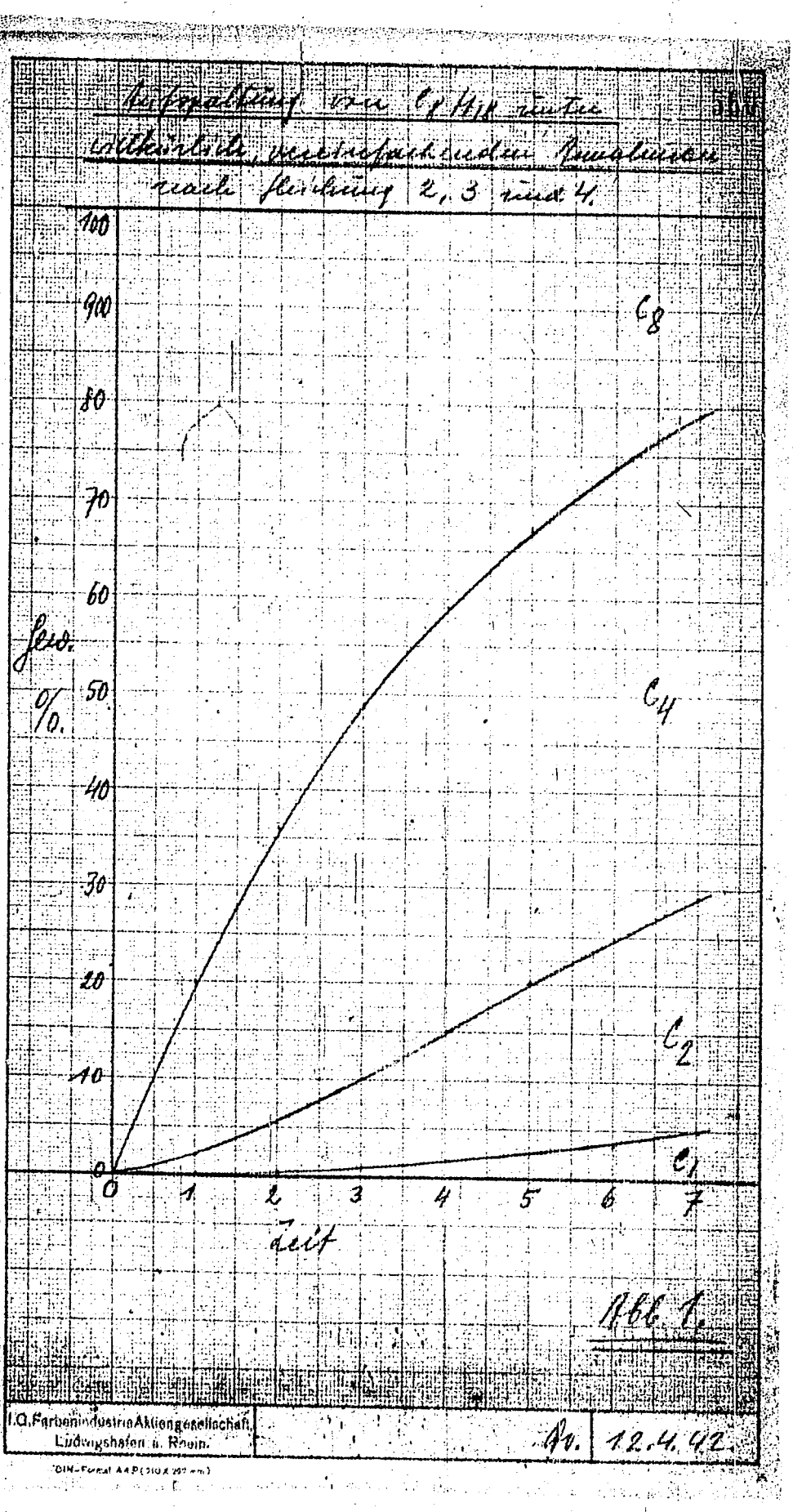
% Umsatz des C_8		20	40	80
Verhältnis Gewichtsteile	C_4	1	1	1
	C_2	0,105	0,194	0,50
	C_1	0,005	0,015	0,101
% C_1+C_2 auf $C_3+C_2+C_4$ (=Vergasung(C_1+C_2) auf Butan +Vergasung)		10	17	37
% C_1 auf C_1+C_2		5	7	17

Diese, wie schon betont, völlig willkürlichen Modellannahmen ergeben somit mit zunehmendem Umsatz eine zunehmende Vergasung und einen zunehmenden Anteil des Methans an der Vergasung. Während erstere Folgerung zumindest qualitativ mit der Erfahrung bei der Benzinierung übereinstimmt, scheint die letztere mit der Erfahrung nicht übereinzustimmen.

Fünf ungezeichnete Seite folgen

Dr. Donath

Anlage.



TITLE PAGE

54. Einige Druckhydrierungsgleichgewichte berechnet nach der Nernst'schen Näherungsformel.
Some pressure hydrogenation equilibria calculated by means of Nernst' approximation formulas.

Frame Nos. 561 - 564

Hochdruckversuche
Lu 558

H. Duncker

11.März 1942 Do/Iy.

561

(5) Einige Druckhydrierungsgleichgewichte, berechnet nach der Nernst'schen Näherungsformel.

I. Spaltung von Paraffin mit und ohne Wasserstoff.

1) $C_{20}H_{42} + H_2 \longrightarrow 2\ C_{10}H_{22} + 21$ kcal

2) $C_{20}H_{42} \longrightarrow C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20} - 18$kcal

Gleichgewichtskonstante Kp	$\frac{pC_{20}H_{42} \cdot pH_2}{p^2C_{10}H_{22}}$	$\frac{pC_{20}H_{42}}{pC_{10}H_{22} \cdot pC_{10}H_{20}}$
nach der Nernst'schen Näherungsformel:		
Kp bei 400°C	$6{,}5.10^{-9}$	10^{-2}
500°C	5.10^{-8}	10^{-3}
700°C	9.10^{-7}	6.10^{-5}
	Bei pH_2=200 atm und $pC_{20}H_{42}$=10atm ist	Bei $pC_{20}H_{42}$ =10 atm ist
	$pC_{10}H_{22}$	$pC_{10}H_{22}+pC_{10}H_{20}$
400°C	$5{,}5.10^5$	62
500°C	2.10^5	200
700°C	5.10^4	800
Bemerkungen: Im Gleichgewicht	fast völlige, aber mit steigender Temperatur abnehmende Spaltung	weitgehende, mit steigender Temperatur zunehmende Spaltung.

II. Phenolreduktion.

$$C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O + 11\text{kcal}$$

$$Kp = \frac{pC_6H_5OH \cdot pH_2}{pC_6H_6 \cdot pH_2O}$$

Temperatur	Kp
300°C	10^{-6}
500°C	10^{-5}

Im Gleichgewicht fast völlige, aber mit steigender Temperatur abnehmende Phenolreduktion.

V. Hydrierung - Dehydrierung.

Naphthene - Aromaten.

Die Gleichgewichte für die Dehydrierung von Cyclohexan, Tetralin und Anthracendihydrid nach der Nernst'schen Näherungsformel enthält Abbildung 1. Die Werte für Benzol-Cyclohexan stimmen mit den nach der exakten Formel berechneten gut überein.

VI. Dehydrierung von Butan.

$C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2 - 31{,}8$ kcal

$$Kp = \frac{pC_4H_{10}}{pC_4H_8 \cdot pH_2}$$

Temperatur °C	Kp	% Umsatz
500°	200	8 %
600°	16	20 %
700°	2,5	50 % .

Die genaue Formel gibt für 527° einen Kp-Wert von 4,4 entsprechend ca. 35 % Umsatz, die Näherungsformel liefert in diesem Fall also eine um ca. 100° zu tiefe Temperatur.

VII. Den Versuch, das Abklingen eines Kontaktes aus der Überlagerung der Dehydrierungs- und Polymerisationsgleichgewichte zu berechnen, enthält die Zusammenstellung 132501 Do vom 27.7.1938. Die Ergebnisse stehen mit der Erfahrung aber z.T. im Widerspruch.

VIII. Weitere Berechnungen von Gleichgewichten, darunter z.B. mit Schwefel und Methan (Zusammenstellung Dr.Fromhern), über die Bildung von Nitriden (Zusammenstellung Dr.Reitz) u.v.a. liegen vor, müßten aber besonders zusammengestellt werden.

gez.Donath

Anlage.

564 Abb. 1.

Dehydrierungsgleichgewichte.

Hydroaromat – Aromat

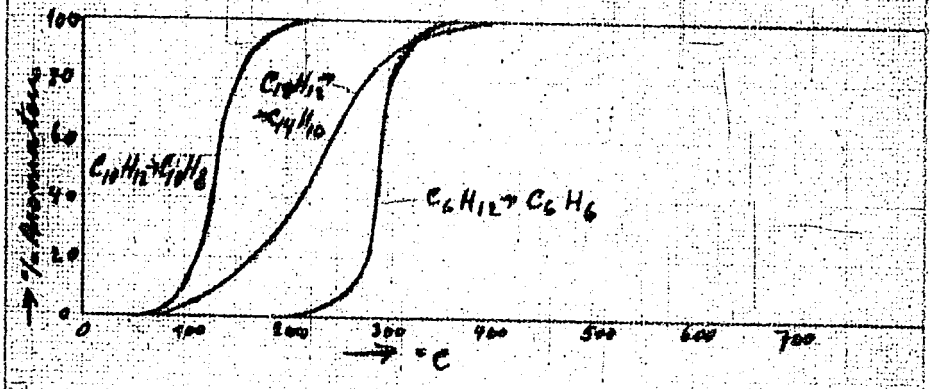
nach der kinetischen Valenzlehre

C_6H_{12} Cyclohexan → C_6H_6 Benzol

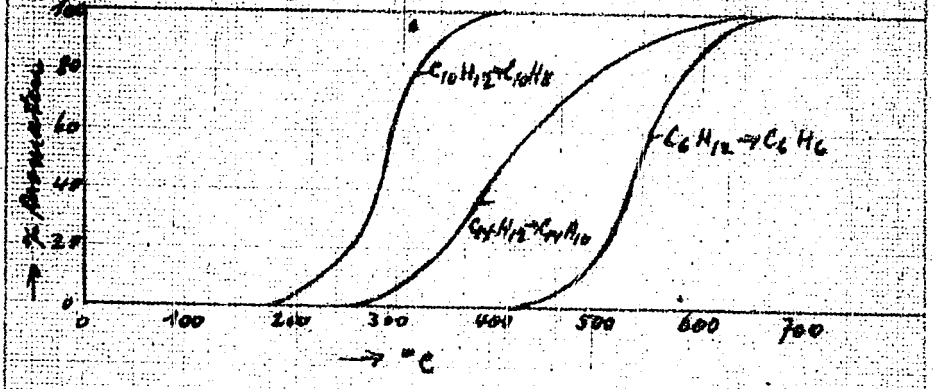
$C_{10}H_{12}$ Tetralin → $C_{10}H_8$ Naphtalin

$C_{14}H_{12}$ Anthracen dihydrid → $C_{14}H_{10}$ Anthracen

1 atm H_2 - Partialdruck



200 atm H_2 - Partialdruck



1928.

TITLE PAGE

55. Isomerengleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.
Isomerization equilibria of aliphatic hydrocarbons.

Frame Nos. 565 - 572

Hochdruckversuche
Lu 558

9.1.1942 v.Mü/Eb.

(6) **Isomerisierungsgleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.**

Theoretische und experimentelle Ergebnisse nach Literatur und eigenen Berechnungen.

Referat im Kolloquium am 20.12.1941.

Erst in den letzten Jahren ist es möglich gewesen, die Schwierigkeiten zu überwinden, die der Gewinnung von einwandfreien experimentellen Unterlagen der thermodynamischen Beziehungen bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoff entgegenstanden. Die direkte Messung von Isomerisierungsgleichgewichten ist bisher nur bei den niedersten zur Isomerisierung fähigen Paraffinen und Olefinen möglich (n-Butan- i-Butan, n-Pentan-Methylbutan, sowie die verschiedenen Butene); bei den höheren Homologen wächst die Zahl der Isomeren und auch die der Nebenreaktionen (insbesondere Spaltreaktionen) stark an, was eine genaue Messung eines bestimmten Gleichgewichts unmöglich macht. Da aber die Bestimmung der Gleichgewichtslagen gerade bei den höheren Kohlenwasserstoffen von besonderem Interesse ist, bleibt nur die Möglichkeit, die zur Berechnung des Gleichgewichts nötigen Daten auf anderem Wege zu ermitteln und daraus die Gleichgewichtslage zu errechnen. Die Berechnung der Gleichgewichte erfolgt nach der Gleichung:

$$\lg K_p = \frac{Q}{2{,}3\ RT} - \frac{\Delta S}{2{,}3\ R} \qquad (1)$$

Die einzige Möglichkeit, die Wärmetönung der Isomerisierung zu ermitteln, ist die Bestimmung der Bildungswärmen der verschiedenen Isomeren aus den Verbrennungswärmen. Da die Verbrennungswärme, z.B. bei Heptan etwa 1 000 Kcal/Mol beträgt, die Wärmetönung der Isomerisierung dagegen nur wenige Kcal., so waren einigermaßen zuverlässige Angaben über Isomerisierungswärme erst zu erwarten, als es möglich wurde, Verbrennungswärmen mit einer

Fehlergrenze von der Größenordnung 0,01 Prozent zu bestimmen. Die Entwicklung der Meßmethoden zu dieser Genauigkeit verdankt man im wesentlichen Rossini und Mitarbeiter in Washington.

Bei Olefinen, insbesondere solchen, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden, und durch Hydrierung in den gleichen Paraffin-Kohlenwasserstoff übergehen, besteht ferner die Möglichkeit, durch Messung der Hydrierwärmen, die Energieunterschiede zwischen den verschiedenen Isomeren zu ermitteln. Dieser Weg wurde insbesondere von Kistiakowsky und Mitarb. (ebenfalls in U.S.A.) beschritten. Hierbei hat man den Vorteil, daß die Wärmetönung für die Hydrierung einer Doppelbindung, unabhängig von der Größe des Moleküls, bei etwa 30 kcal/Mol liegt, sodaß selbst bei einer wesentlich höheren Fehlergrenze für die Bestimmung der Hydrierwärmen (die erreichte Genauigkeit ist etwa 0,2 %), die Isomerisierungswärmen mindestens ebenso genau festgelegt werden wie aus den mit wesentlich höherer Genauigkeit zu messenden Verbrennungswärmen.

Die zweite Größe, deren Kenntnis zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erforderlich ist, ist die Entropieänderung beim Übergang von einem Isomeren zum anderen. Die Bestimmung der Absolutentropien der Kohlenwasserstoffe kann entweder nach dem dritten Hauptsatz aus den experimentell, bis möglichst weit herab in die Nähe des absoluten Nullpunktes, zu bestimmenden spezifischen Wärmen der Verbindungen erfolgen oder durch statistische Berechnung auf Grund der Schwingungs- und Rotationsbewegungen innerhalb der Moleküle, die man aus spektroskopischen (Ultrarot- und Ramanspektren) Messungen entnimmt. Es mag in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß man Übereinstimmung zwischen beiden Methoden erst erzielte, als man bei der statistischen Berechnung eine Hemmung der Rotation um die C-C-Bindungen berücksichtigte, im Gegensatz zu der früheren Annahme der freien Drehbarkeit. Das die Rotation hemmende Potential ist dabei für verschiedene Moleküle verschieden. Z.B. werden angegeben bei :

Äthan	2800 cal/Mol
Propan	3300 " "
i-Butan	3600 " "
Neopentan	4700 " "

In der folgenden Tabelle I sind für eine Reihe von Paraffinkohlenwasserstoffen die Bildungswärmen und Absolutentropien für den idealen Gaszustand bei 298°abs angegeben. Die Δ-Werte geben

die Wärmetönung bzw. die Entropieabnahme (positiv gerechnet, da sie in dieser Weise direkt in die Gleichung (1) eingesetzt werden kann) beim Übergang vom Normalparaffin in die betreffende Isomere an.

Tabelle I.

	Verbindung	Bildungswärme Q_{298}^0 Kcal/Mol	Δ	Absol. Entropien S_{298} cal/Grad/Mol	Δ
C_4	n-Butan	29,71	0,00	74,2	0,0
	i-Butan	31,35	1,64	70,4	3,8
C_5	n-Pentan	34,7	0,0	83,2	0,0
	Methylbutan	36,7	2,0	81,4	1,8
	Neopentan	39,4	4,7	73,2	10,0
C_6	n-Hexan	40,0	0,0	92,4	0,0
	2-Methylpentan	41,8	1,8	90,1	2,3
	3- " " "	41,6	1,6	90,0	2,4
	2,2-Dimethylbutan	44,4	4,4	85,7	6,7
	2,3- " " "	43,6	3,6	86,5	5,9
C_7	n-Heptan	45,4	0,0	101,5	0,0
	2-Methylhexan	47,1	1,7	99,5	2,0
	3- " " "	46,8	1,4	-	-
	2,2-Dimethylpentan	49,8	4,4	93,4	8,1
	2,3 " " "	47,9	2,5	95,8	5,7
	2,2,3-Trimethylbutan	51,3	5,9	92,3	9,2
C_8	n-Oktan	50,7	0,0	110,7	0,0
	2,2,4-Trimethylpentan	56,2	5,5	101,4	9,3
	2,2,3,3-Tetramethylbutan	58,0	7,3	94,1	16,6
	C_4-Olefine				
	Butylen-1	-0,4	0,0	74,5	0,0
	cis- " -2	+1,3	1,7	72,7	1,8
	trans-" -"	+2,3	2,7	72,1	2,4
	i- "	+3,2	3,6	70,4	4,1

C_{graph} 1,36 Butane C_4H_{10} 158 5,04 37,19

H_2 (gas) 31,2 [illegible] [illegible]

Die Werte zeigen in Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad und der Art der Verzweigung bestimmte Gesetzmäßigkeit. Es lassen sich daraus für andere Verbindungen, für die genaue Werte noch nicht gemessen sind, folgende Näherungswerte ableiten:

1. Eine Verzweigung mit einer Methylseitengruppe (Bildung eines tertiären C-Atoms, Methylpropan,-butan,-pentan, -hexan) bewirkt eine Wärmetönung von ~ 1,7 Kcal/Mol, eine Entropieabnahme von ~ 2,4 cal/Grad/Mol gegenüber dem normalen Paraffin mit gleicher Kohlenstoffzahl.
   Bei Bildung mehrerer tertiärer C-Atome ist das entsprechende Vielfache dieser Werte einzusetzen. (2,3-Dimethylbutan,-)-pentan).
2. Bei Bildung von 2 Verzweigungen am gleichen C-Atom (Bldg. eines quartären C-Atoms) erhöhen sich die Werte über das Doppelte zweier einfacher Verzweigungen hinaus. In diesem Fall ist die Differenz der Bildungswärmen gegenüber dem n-Paraffin gleicher C-Atomzahl ~ 4,4 Kcal, die Entropieabnahme ~ 8,0 cal/Grad/Mol (Neopentan, Neohexan, 2,2-Dimethylpentan).

Die in Tabelle I wiedergegebenen thermochemischen Verhältnisse haben zur Folge, wie bereits in einem früheren Bericht ausgeführt wurde (Bericht Nr.155091 v. 6.12.1939 v.Müffling), daß, je höher der Isomerisierungsgrad ist, desto günstiger die Gleichgewichtslage bei niederen Temperaturen für die Isomeren ist und sich umso schneller mit steigender Temperatur in ungünstiger Richtung verschiebt. Zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse sind in Tabelle II einige Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen bei einigen Isomerisierungsreaktionen für verschiedene Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle II. ($K = \frac{\text{i-Paraffin}}{\text{n-Paraffin}}$)

Reaktion	25°C		325°C		725°C	
	K	% iso	K	% iso	K	% iso
n-Butan→i-Butan	2,5	71	0,6	37	0,34	25
n-Pentan→Methylbutan	12,0	92	2,2	69	1,1	52
" →Neopentan	18,2	95	0,33	25	0,069	6,5
n-Heptan→2-Methylhexan	7	87	1,6	62	1,0	50
" →2,2-Dimethylpentan	29	97	0,7	41	0,2	17
" →3-Äthylpentan	1,1	52	0,4	29	0,3	23
" →2,2,3-Trimethylbutan	10	91	0,4	29	0,1	9

Soweit Gleichgewichtswerte gemessen wurden, was bisher erst bei den niedersten Homologen bei tiefen Temperaturen möglich war (Butan→ i-Butan, n-Pentan→ Methylbutan), stimmen sie mit den hier angegebenen Werten recht gut überein.

Schrifttumsverzeichnis: (Wichtigste Arbeiten)

Bestimmungen von Verbrennungswärmen: Rossini F. Nr. Stand. Journ. Res. 13, 21 (1934).

Rossini F. Journ. Chem. Physics 5, 438 (1935)
" " Nr. Stand. Journ. Res. 15, 357 (1935)
" "u. Knowlton " " 19, 339 (1937)
" " " " Journ. Chem. Physics 6, 168 (1938)
" " "Jessup Nr. Stand. Journ. Res. 21, 491 (1938)
" " " Nr. Stand. Journ. Res. 22, 408 (1939)
" " Chem. Review 27, 1 (1940)

Bestimmungen von Hydrierwärmen: Kistiakowsky u. Mitarb. Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 65 (1935) 57, 876 (1935)
Kistiakowsky u. Mitarb. ibid. 58, 137 (1936)
" " " " 59, 831 (1937)

Bestimmungen von Entropien: Nach dem 3. Hauptsatz aus spezifischen Wärmen: Aston u. Messerly Journ. chem. Physics 4, 391 (1936).
Aston u. Messerly Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 1917 (1940).
Witt u. Kemp Journ. Amer. chem. Soc. 59, 273 (1937)
Kistiakowsky, Lacher u. Stift, Journ. Chem. Physics 6, 407 (1938) 7, 289 (1938)
Hansmann, Ztschr. physikal. Chem. B 39, 23 (1938
Kistiakowsky u. Rice, Journ. Chem Physics 7, 281 (1938), 8, 610 (1940).
Huffman, Parks u. Barmore Journ. Amer. Chem. Soc. 53, 3876 (1931).
Parks u. Mitarb. Journ. Chem. Physics, 5, 359 (1937).
Aston, Kennedy u. Schumann. Journ. [illegible] Soc. 62, 2029 (1940)

Sage u. Lacey Ind. Eng. Chem. 29, 1209 (1937)
Messerly u. Kennedy Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 2988 (1940).
Pitzer, Journ. Amer. Chem. Soc. 62, 1224 (1940)
" " " " " " 331 "

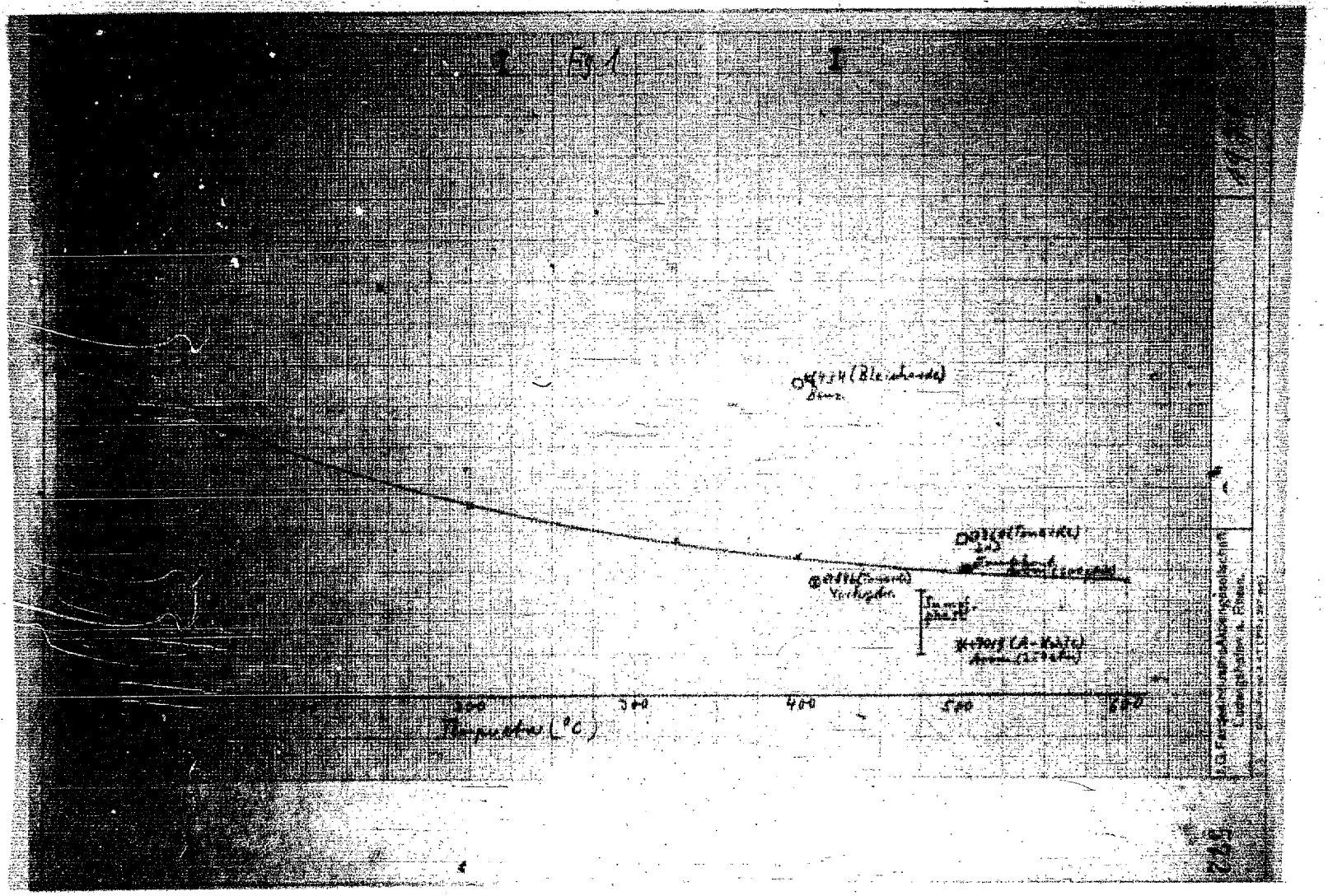
Bestimmungen von Entropien Theoretisch: Eucken u. Parts, Göttinger Nachrichten 1932, 272.
Aston u. Messerly, Journ. Chem. Physics 4, 391 (1936).
Aston u. Messerly, " Amer. Chem. Soc. 58, 2354 (1936).
Kemp u. Pitzer Journ. Chem. Physics 4, 749 (1936).
" " " " Amer. Chem. Soc. 59, 276 (1937).
Kassel Journ. Chem. Physics 4, 276 (1936)
" " " " " 435 (1936)
" " " " 3, 115 (1935)
" " " " " 326 "
Teller u. Weigert, Göttinger Nachrichten 1933, 18
Schäfer, Zeitschr. physikal. Chem. B 40, 357 (1938)
Schäfer, Göttinger Nachrichten 3, Nr. 8, 85 (1938)
Pitzer Journ. Chem. Physics 5, 473 (1937)
" " " " " 752 "
" " " " " 469 "
" Chem. Review 27, 39 (1940)
" Journ. Chem. Physics 8, 711 (1940)
Parks Chem. Review 27, 75 (1940)
Crawford Journ. Chem. Physics 8, 273 (1940)

Messungen von Isomerisierungsgleichgewichten: Montgomery, Mc Ateer u. Franke, Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 1768 (1937)
Moldavskij u. Nisovkina Journ. allg. Chem. (russ.) 9, 1652 (1939)
Frost Journ. allg. Chem. (russ.) 9, 1813 (1939)
s.a. Zeise Zeitschr. f. Elektrochem. 47, 38C, 595, 644 (1941)

Anhang.

Zur Veranschaulichung der Frage, wie die unter Hydrierbedingungen mit verschiedenen Kontakten erhaltenen Isomerisierungsgrade des Butans gegenüber den entsprechenden Gleichgewichtswerten liegen, wird in Fig. 1 die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an i-Butan von der Temperatur (ausgezogene Kurve) wiedergegeben, während die einzelnen Punkte die bei verschiedenen Kontakten gefundenen i-Butan-Konzentrationen angeben. Während beim 6434 das Verhältnis i-Butan / n-Butan im Anfall bedeutend über dem Gleichgewichtswert liegt, liegt es beim 7019 stark darunter. Offenbar fallen i-Butan und n-Butan in diesem Verhältnis bei der Spaltung an und eine gegenseitige Umwandlung der Isomeren im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung findet nicht, oder nur sehr langsam statt. Demgegenüber liegt bei den auf Tonerdebasis entwickelten Kontakten das Verhältnis der Isomeren dicht an der Gleichgewichtskurve und zwar weitgehend unabhängig von Temperatur und Spaltungsgrad (Vorhydrierung gegenüber DHD und Aromatisierung), so daß an diesen Kontakten anscheinend eine Gleichgewichtseinstellung stattfindet.

v. Müffling


Fig. 1
I
300
400
500
Temperature (°C)

TITLE PAGE

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.

Frame Nos. 573 - 577

Hochdruckversuche
Rtz/Lu 558

2. Mai 1941 Pf.

Über die Möglichkeit der Bildung und der Reduktion von Eisen- und Chromnitrid unter Hydrierbedingungen.

Zusammenfassung.

Eine Bildung von Eisennitriden aus Eisen- und Stickstoff oder Ammoniak ist unter Hydrierbedingungen nicht möglich; dagegen ist die Zersetzung vorliegender Nitride zu erwarten. Im Gegensatz zum Eisen wäre bei reinem Chrom eine Nitridbildung unter Hydrierbedingungen möglich. Für Chrom-haltige Legierungen wie N_5, N_8 und N_{10} lassen sich keine exakten Aussagen machen, jedoch muß hier ebenfalls mit einer Stickstoffaufnahme entsprechend dem Chromgehalt bis zu maximal 0,8 % N im Metall gerechnet werden. Der Verwendung von Legierungen mit höherem N-Gehalt, wie sie zur Zeit entwickelt werden, stehen in der Hydrierung Bedenken entgegen, die nur durch spezielle Material-Versuche zu beseitigen wären.

---

1. System Eisen - Stickstoff.

Die Oberflächenhärtung von Stahllegierungen durch Behandlung mit Ammoniak bei höheren Temperaturen beruht auf der Bildung von Nitriden. Nach Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen (Hägg Nature 121 (1928) 826, Brill Z. Kryst. 68 (1928) 378 und Osawa und Iwaisumi Z. Kryst. 69 (1928) 26) entstehen bei der Einwirkung von trockenem NH_3 auf Fe Nitride verschiedener Zusammensetzung und zwar Fe_4N , Fe_2N und vermutlich auch Fe_3N. Höhere Verbindungen wie etwa Fe_6N und Fe_8N konnten nicht beobachtet werden. Ohne Erfolg wurde die Darstellung von Eisennitrid durch Einwirkung von Stickstoff auf Eisen bei Drucken bis zu 200 atm und Temperaturen zwischen 400 und 700° von Baur und Voermann (Z. physik. Chem. 52 (1905) 467), Maxted (J. Soc. Chem. Ind. 37 (1918) 105 und anderen versucht. Dieses negative Ergebnis steht

in Einklang mit der indirekten Berechnung des Dissoziationsdruckes der Eisennitride aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$ und $2\ Fe_xN + 3\ H_2 = 2\ x\ Fe + 2\ NH_3$. Noyes und Smith (J. Amer. Chem. Soc. 43 (1921) 475) erhielten hierbei bei 460° Werte zwischen 20 000 und 500 000 atm in Abhängigkeit von der Natur der festen Phase. Eine genauere Untersuchung des Gleichgewichtes

$$2\ Fe_4N + 3\ H_2 = 2\ NH_3 + 8\ Fe$$

wurde von Emmett, Hendricks und Brunauer (J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 1456) ausgeführt; das Fe_4N wurde bei diesen Versuchen durch Röntgenstrahlenuntersuchung identifiziert.

Für $K = (p_{NH_3})^2 / (p_{H_2})^3$ wurden folgende Werte erhalten

(p in atm):	420°	444°	460°	525° C
	0,50	0,26	0,22	0,05.

Hieraus ergeben sich folgende Zusammensetzungen für die im Gleichgewicht mit der festen Phase stehende Gasphase:

	420°		450°		525° C	
Gesamtdruck 1 Amt	36% NH_3	64% H_2	29% NH_3	71% H_2	17% NH_3	83% H_2
" 600 "	87% "	13% "	83% "	17% "	74% "	26% "

Ferner folgen hieraus für den Dissoziationsdruck des Fe_4N in in obiger Berechnungsweise die Werte:

4 250 atm bei 420° und 5 600 atm bei 525°, die zwar erheblich niedriger als die früher von Noyes und Smith abgeleiteten Werte sind, aber ebenfalls die Unmöglichkeit der direkten Bildung von Eisennitrid aus den Elementen und die thermodynamische Instabilität dieser Verbindung zeigen. In Übereinstimmung mit den Messungen von Emmett und Mitarbeitern steht die Beobachtung Frankenburgers (Ullmanns Enzykl. d. Techn. Chem. 1928 S. 393), daß ausgebaute Eisenkatalysatoren bei der Ammoniaksynthese bis zu 5 % Stickstoff enthielten.

Für die Möglichkeit von Bildung und Zerfall der Eisennitride unter den Bedingungen der Hochdruckkohlenwasserstoffsynthese ergaben sich folgende Schlüsse:

1) Eine Nitridbildung durch direkte Einwirkung von Stickstoff auf Eisen findet unter keinen Bedingungen statt.

2) Eine Nitridbildung durch Einwirkung von Ammoniak bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff ist ebenfalls nicht möglich, da hierzu der Partialdruck des NH_3 ein mehrfaches des H_2-Partialdruckes (bezw. bei Arbeiten unter niederem Druck etwa den H_2-Partialdruck) erreichen müßte.

3) Umgekehrt ist eine Reduktion etwa vorliegender Eisennitride durch Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 400 und 500° nach Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zu erwarten.

2. System Chrom - Stickstoff.

Beim Chrom ist nur ein Nitrid der Zusammensetzung CrN bekannt, dessen Bildungswärme aus den Elementen von Neumann, Kröger und Haebler (Z. anorgan. Chem. 196 (1931) 65) auf direktem Wege zu 29,5 kcal bestimmt wurde. Das Chromnitrid ist also sehr erheblich stabiler als Fe_4N mit einer negativen Bildungswärme von - 1100 kcal. Aus der Differenz der Bildungswärmen errechnet sich der Dissoziationsdruck des CrN bei 450° zu etwa 10^{-5} atm und die Gleichgewichtskonstante $K = (p_{NH_3})^2 / (p_{H_2})^3$ für das Gleichgewicht $2\ Cr\ N + 3\ H_2 = 2\ NH_3 + 2\ Cr$ zu etwa $5 \cdot 10^{-10}$ entsprechend einer Gleichgewichtszusammensetzung des Gases bei 1 atm von $2 \cdot 10^{-3}$ % NH_3, 99,99 % H_2 und bei 600 atm von 0,05 % NH_3, 99,95 % H_2.

Aus diesen Zahlen folgt, daß bei Chrom unter Hydrierbedingungen im Gegensatz zu Eisen durchaus mit einer Nitridbildung zu rechnen ist.

3. System Eisen - Chrom - Stickstoff.

Für Chrom-haltige Stahllegierungen wie N_5, N_8, N_{10} ist die Frage nach der Nitridbildung nicht so einfach zu beantworten. Cr bildet in diesen Materialien mit dem Eisen Mischkristalle. Für diese Mischkristalle liegt die Nitridbildungswärme zwischen den Bildungswärmen für die reinen Mischkristallkomponenten, wobei aber kein allgemein angebbarer einfacher Zusammenhang zwischen prozentualer Zusammensetzung und Wärmetönung besteht. Es muß aber bei diesen Legierungen ebenfalls mit einer möglichen Nitridbildung gerechnet werden, die entsprechend dem Chromgehalt von ca. 3 % bis zu einer Stickstoffaufnahme der Legierung von maximal 0,8 % führen könnte.[1] Diese Nitridbildung würde zu einer zunächst oberflächlichen Versprödung des

1) s. Nachtrag

Materials führen und müßte durch Analyse einer Oberflächenprobe von Werkstücken, die längere Zeit im Betrieb waren, nachweisbar sein.

Andererseits stehen der Verwendung von stickstoffhaltigen Legierungen mit höherem Stickstoffgehalt, wie sie zur Zeit in den Labors der Stahlindustrie entwickelt werden, in der Hydrierung Bedenken entgegen, solange sie nicht durch spezielle Versuche als für diesen speziellen Zweck einwandfrei erwiesen sind. Bei solchen Legierungen ist eine teilweise Entfernung des Stickstoffs durch Wasserstoff möglich, womit ebenfalls eine Verschlechterung günstiger Eigenschaften, soweit sie auf den Einbau von Stickstoff in das Metallgitter zurückzuführen sind, eintreten müßte.

4. Systeme Vanadium - Stickstoff und Molybdän - Stickstoff.

Über Nitride dieser beiden Metalle liegen keine Unterlagen vor, aus denen Aussagen über Bildung oder Reduktion unter Hydrierbedingungen abzuleiten wären. Bei den nur geringen Molybdän- und Vanadiumgehalten in Frage kommenden Stahllegierungen scheint diese Frage auch bedeutungslos.

gez. Reitz

Nachtrag
(z Bericht vom 2 Mai 41)

Diese Folgerung wird gestützt durch experimentelle Beobachtungen in einer uns inzwischen vom Materialprüfungsbetrieb (Dr. Funk) zur Einsicht zugesandten japanischen Arbeit. Hierin untersucht S. Hikuyama bei der Nitrierung von Eisen und Eisenlegierungen im NH_3-Strom die Abhängigkeit der N-Aufnahme von der Temperatur. Während bei reinem Fe zwischen 600 und 800° der N-Gehalt infolge des Zerfalls der Nitride wieder auf Null zurückgeht, enthalten Legierungen mit typischen Nitridbildnern (Al, Cr, Si) nach Durchlaufen eines Maximums im N-Gehalt einen auch bei hohen Temperaturen bleibenden Restbetrag an Stickstoff. Legierungen mit Mo, V, W, Mn zeigen diese Erscheinung nicht.

TITLE PAGE

V. Butan-tanol plant data. Folder No. S-28/III-B-9.

TITLE PAGE

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.

Frame Nos. 578 - 584

Erstellung einer Butan-Tanol-Versuchsanlage für etwa 20 000 Jato E T 110 in Heydebreck

A) Allgemeine Angaben:

1) Name und Bezeichnung der Anlage: Butan-Tanol-Versuchsanlage

2) Genaue Adresse: I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft Werk Heydebreck

Fernruf: Cosel 141

3) Standort der Anlage: Heydebreck/OS.

4) Bauherr: I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a.Rh.

5) Sachbearbeiter für die Baudurchführung: Obering. Waellnitz, Obering. Giehne.

Begründung des Bauvorhabens:

Ein Teil der im Werk Blechhammer anfallenden C_4-Fraktion soll zur Erprobung eines im Werk Oppau ausgearbeiteten Verfahrens auf E T 110 verarbeitet werden.

B) Bautechnische Angaben:

1) Neu zu erstellende Anlageteile:

a) Hauptanlage:

1) Vorhydrierung: 1 Kontaktofen 800 ϕ, 16 m lang, 20 atü, mit nachfolgender Trocknung.

2) Isomerisierung des n-Butans: 5 Öfen, 1700 ϕ, 5 m hoch, 16 atü, 1 Kolonne 1000 ϕ, 30 Böden, 16 atü,

3) Abtrennung der C_3H_8: 1 Kolonne 1000 ϕ, 18 m hoch, 15 atü.

4) Trennung von i- und n-Butan: 1 Kolonne 1000 ϕ, 85 Böden, 6 atü.

5) Dehydrierung auf dem Chlorweg:

a) Chlorierung:

34 Belichtungskammern mit nachfolgenden Kühlern je 30 m^2, 30 atü, 1 Kolonne zur HCl-Trennung 1200 ϕ, 20 Böden, 20 atü mit nachfolgender Ölwäsche der HCl anstelle einer Kältoanlage 1000 ϕ, 12 m hoch, 20 atü.

1 Kolonne zur Waschölentgasung 1000 ϕ, 12 m hoch, 10 atü, 1 Kolonne zur Abtrennung von 1-Butan, 1500 ϕ, 30 Böden, 10 atü, 1 Kolonne zur Reinherstellung von i-Butylchlorid, 1600 ϕ, 30 Böden, drucklos.

b) Chlorwasserstoffabspaltung:

1 Ofen mit 4 m^3 Kontakt, Betriebsdruck 6 atü, 300°, 1 Kolonne für Ölwäsche zur Abtrennung von HCl, 1200 ϕ, 15 m hoch, 6 atü.

-3-

1 Kolonne zur Entgasung des Waschöls, 1400 ϕ, 15 m hoch, 15 atü, 1 Kolonne zur Abtrennung des i-Butylens von 1-Butylchlorid, 1200 ϕ, 36 Böden, 5 atü, 1 Feinwäsche des i-Butylens mit NaOH, 1 Reinigungskolonne für das Waschöl. Kälteanlage für die Vorkühlung des Butans.

b) Nebenanlagen:

1 Rückkühlwerk, Rohrbrücken, Gelaise, Kanalisation, Straßen, Zwischenbehälter.

c) Zu erweiternde Anlageteile:

	Im Bau befindliche bzw. beantragte Anlagen:	zusätzlich
Polymerisation des i-Butylens	6 Öfen	1 Ofen
Hydrierung des Di-Isobutylens:	6 Öfen	1 Ofen
HCL-Oxydation:	2 Öfen	4 Öfen

Erweiterung der Kraftstrom- und Lichtstromverteilungsanlage,

Erweiterung der Kabelnetze,

Erweiterung der Rohrleitungsnetze für Dampf, Gas und Wasser, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Erweiterung der Kraftanlage: Dampfkesselanteil für 25 t Dampf/Std.

Die hierfür benötigte Eisenmenge in Höhe von 800 t ist in der auf Seite 4 angegebenen Gesamtmenge enthalten.

Größe der Betriebsfläche: 50 000 m^2,

davon bebaut: 15 %.

2) Bauzeit:

Voraussichtlicher Beginn der Arbeiten auf der Baustelle:	15. 1. 43
Voraussichtlicher Beginn der Montagearbeiten:	1. 12. 43
Voraussichtliche Beendigung derselben:	1. 12. 44
Voraussichtliche Inbetriebnahme:	1. 10. 44
Voraussichtliche Vollproduktion:	1. 12. 44
Voraussichtliche Beendigung aller Arbeiten auf der Baustelle:	1. 2. 45

3) Bau- und Montagearbeiter:

	Betriebseigene:	Fremde:	Tagewerke:	Spitzenbedarf:
Bauarbeiter	-	400 - 500	180 000	500 (Juli-Okt.43)
Montagearbeiter	-	300	100 000	300 (II. und III. Quart.44)

- 4 -

4) Kostenangaben:

1) Gesamtinvestierung: RM 18 000 000.—.

2) Finanzierung:

Es ist vorgesehen, daß von den Gesamtkosten der bautechnische und apparative Anteil in Höhe von RM 13 000 000.— vom RLM. übernommen werden, während der Rest als Kredit von der gleichen Stelle gegeben wird. (Lt. Besprechung vom 16.9.42 im RLM. (Oberstabsing.Möcklich), siehe Schreiben I.G.Farben an RLM. vom 21. 9. 42).

a) für den bautechnischen Teil: RM 4 000 000.—,

b) für den apparatetechn. Teil: " 14 000 000.—,

c) hierin sind enthalten an Kosten für allgemeine Anlagen:

RM 5 000 000.—.

5) Eisen:

Gesamtmenge:	16 500 t
a) Maschineneisen	12 500 t
b) Baueisen	4 000 t.

Die Hauptmaterialzuweisungen werden für das II. und III. Kontingentsquartal benötigt.

Nichteisenmetalle:	Gesamtbedarf:
Kupfer	10 t
Aluminium	20 t
Zink	1 t
Zinn	0,5 t
Chrom	1,5 t
Nickel	0,5 t
Blei	35 t
Quecksilber	300 kg.

c) Zement:	Gesamtbedarf:	Bis 31.12.42 verbr.
	6000 t	-
Split:	50000 t	-

d) Ziegelsteine: 1 500 000 Stck.

e) Holz: 2000 fm

Schnittholz: 1500 m³

Rundholz: 500 fm.

f) Natur- und Kunstkautschuk:

Kabel 3 t,

Isolierungen 1 t.

g) Anstrichmittelbedarf:

Rostschutz: 50 t,

für sonstige Zwecke: 20 t.

C) Unbedenklichkeitserklärungen:

Die Unbedenklichkeitserklärung wurde bei der Werkluftschutzvertrauensstelle am 15.10.42 beantragt und wird nach erfolgter Genehmigung nachgereicht. Die Gesamtplanung des Werkes wurde durch Schreiben des RLM. vom 2.2.40 - Aktenzeichen 41 L 2210 I.In.1395b 6182/40g - genehmigt.

Die speziellen Lagepläne wurden bei der Insp. 13 des RLM. am 15.7.42 grundsätzlich besprochen. Die von dieser Stelle empfohlenen luftschutztechnischen Maßnahmen werden berücksichtigt.

D) Arbeitseinsatz:

An Betriebsarbeitern sind erforderlich:

1) Angestellte:

a) kaufmännische	2
b) technische	6

2) Arbeiter:

a) Facharbeiter	20
b) ungelernte Arbeiter	50
c) jugendliche Arbeiter	5

3) Wohnsiedlungen werden nach Bedarf errichtet.

E) Energiebedarf:

1) Strom: 40 000 kWh/Tag durch Eigenerzeugung
2) Wasser: 36 000 m^3/Tag
3) Dampf: 25 t/h
4) Gas: 1 600 WE/Nm^3, 35 000 m^3/Tag
5) Kohle:

Energiekohle: 30 000 Jato

Vergasungskohle: 4 500 Jato.

F) Verkehrs- und Transportfragen:

1) Bahnanschluß:

Reichsbahn: Reigersfeld/OS. und Werksbahn.

2) Gesamtbedarf an Transportmitteln:

a) Bauzeit: 4 - 5 Wagen auf 12 Monate
zusätzlich 2 Lastkraftwagen 5 t.

b) während des Betriebes für Rohstoffe: -

für Fertigprodukte: Laderaum täglich 66 t bei 320 Tagen/Jahr.

Zusammenfassung:

Die Anlage dient der Erzeugung von Hochleistungstreibstoff und ist daher kriegswichtig und dringlich.

G) Kapazität bestehender bzw. im Bau befindlicher Anlagen:

82 000 Jato ET. 110.

Kapazität des Werkes nach Durchführung des Bauvorhabens:

104 000 Jato ET. 110.

Es ist beabsichtigt, zunächst nur 10 000 - 11 000 Jato zusätzliche Menge ET. 110 aus 12 500 Jato Butan herzustellen. Die Neukapazität der Anlage stellt die durch einen Fertigungsgang bestimmte erforderliche Mindestgröße dar. Die Ausnützung der Anlage mit 50 % ist technisch möglich.

H) Ausführliche Begründung des Bauvorhabens:

Die Anlage dient der Erprobung eines im Werk Oppau ausgearbeiteten Verfahrens zur chemischen Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen mittels Chlor. Vorgesehen ist die Verarbeitung von Butanen auf Isobutylen, welches seinerseits wieder auf ET. 110 verarbeitet wird. Da es dringend erwünscht ist, zugleich auch die Anwendung dieses Verfahrens auf Propan - wodurch die Kohlenwasserstoffbasis für Flugbenzine wesentlich verbreitert werden kann - kennen zu lernen, wird die Anlage so erstellt, daß auch Propylen erzeugt werden kann, das entweder durch Kondensation mit t-Isobutylchlorid in 2 dimethyl 3 methylbutan oder unter Verwendung mit H_2SO_4 in Isopropyläther verarbeitet werden soll. Ferner ist geplant, die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Herstellung von Butadien zu erproben. Die Beschaffung der hierfür zusätzlich benötigten Einrichtungen werden in einer besonderen Baureifeerklärung der Abteilung Chemie begründet. Nach Erstellung dieser zusätzlichen Einrichtung stellt die Anlage gleichzeitig eine Bereitschaftsanlage zur Herstellung von Butadien dar. Die Anlage wird im Werk Heydebreck erstellt, weil sie sich hier mit dem geringsten Aufwand unter Benutzung vorhandener Einrichtungen aufbauen läßt. Durch Verfügung des RLM. werden die Oberschles. Hydrierwerke von ihrem Rohbutan 12 500 Jato an das Werk Heydebreck liefern. Die hierfür notwendigen Verhandlungen sind eingeleitet. Eine evtl. zus. Menge Propan könnte in der Anlage gemischt mit dem Rohbutan verarbeitet werden.

J) Genaue Beschreibung des zur Anwendung kommenden Verfahrens:

In dem eingehenden Rohgasgemisch, das aus n-Butan, i-Butan, n-Butylen, i-Butylen und Propan besteht, werden vorerst die Olefine hydriert. Nach Isomerisierung des n-Butans und Abtrennung des Propans wird das i-Butan durch Dehydrierung auf den Chlorweg (Isobutanchlorierung, Chlorwasserstoffabspaltung) in Butylen übergeführt. Dieses wird in bekannter Weise zu Diisobutylen polymerisiert und zu Isooktan hydriert Der anfallende Chlorwasserstoff wird mit Sauerstoff zu Chlor oxydiert und dieses der Chlorierung wieder zugeführt. Die Verarbeitung von Propan in Propylen erfolgt analog.

K) Betriebstechnische Angaben:

1) Zu verarbeitende Roh- und Betriebsstoffe:

Rohstoffe: C_4-Fraktion, Menge: 12 500 Jato Rohbutan, Herkunft: Blechhammer, aus Ausbau I, gegebenenfalls Restmenge aus Ausbau II.

Der angegebene Energie- und Kontaktbedarf bezieht sich auf die Gesamtmenge.

- 7 -

Betriebsstoffe:		Herkunft:
Wasserstoff:	500 m^3/h	IG. Heydebreck
Sauerstoff:	650 m^3/h	"
Schwefelsäure:	15 Jato	"
Natronlauge:	15 Jato	"
Schwefel:	25 Jato einmaliger Einsatz, laufender Verbrauch gering.	"

2) Kontaktbedarf:

a) für erstmaligen Einsatz:

7 m^3 Molybdänkontakt	IG. Ludwigshafen
10 t Phosphorsäurekontakt	"
400 t Ferrichlorid	"
200 t Kaliumchlorid	"

b) für die ersten 2 Jahre nach Inbetriebnahme:

20 % dieser Mengen und 30 t Aluminiumchlorid.

c) Metalle (Hierin sind an Spurmetallen enthalten):

450 kg Molybdän und 12 t Aluminium.

Die Herstellung erfolgt bei der IG. Farbenindustrie AG. Ludwigshafen.

3) Angaben über die Fertigerzeugnisse:

a) Art und genaue Qualitätsangaben: ET. 110, SP. 80 - 195°,
Menge: 20 000 t/J.

b) Verwendung: Fliegertreibstoff.

Luftschutz-Fragebogen

1) Die Bauarbeiten werden im Rahmen des Werkes Heydebreck errichtet, das zwischen der Bahnlinie Breslau – Oderberg – Wien und dem künftigen Oder-Donau-Kanal liegt.

2) Die Anlage gilt als Verzweigungsanlage für Hochleistungstreibstoffe, und wird voraussichtlich 10 000 – 20 000 to herstellen.

3) Die durchschnittliche Bebauungsdichte der geplanten Anlage beträgt 15 %.

4) Da die Anlage als Verzweigungsanlage gilt, sind im ersten Ausbau mehrere Fertigungsgänge nicht vorgesehen.

5) Nach den Vorschlägen der Reichsluftschutzverkaufsstelle wird ein Splitter-, Trümmer- und mechanischer Brandbombenschutz bei besonders wichtigen und empfindlichen Betriebseinrichtungen durchgeführt.

6) Gegen Brandausbreitung werden neben neuzeitlichen Feuerlöscheinrichtungen Brandmauern und Auffangtassen vorgesehen.

7) Die Anforderungen nach Sicherung der Anlage wird bereits bei der Planung durch Auflockerung, Einbau von Splitterschutz, unterirdische Anordnung von Lagerbehältern, Rechnung getragen.

8) Die Energieversorgung wird teils aus Fremdbezug, teils aus Eigenstromerzeugung gedeckt. Für die Sicherung des Dampfbedarfs muß ein weiterer Dampfkessel erstellt werden.

9) Besonders auffällige Teile sind nicht vorhanden. Die Bauten werden in dunklem Mauerwerk ausgeführt.

10) Ausreichende Schutzräume sind, verteilt über das ganze Werk Heydebreck vorhanden bzw. vorgesehen.

TITLE PAGE

58. Butan-Dehydrierung (74 000 Jato). Roh geschätzte Bedarfszahlen.
Butane dehydrogenation (74,000 tons per year). Rough estimate of requirements.

Frame Nos. 585

19. März 1942/Sch

Buten-Dehydrierung (74 000 Jato)

(2) Roh geschätzte Bedarfszahlen:

Gesamtkosten:		RM 49 000 000.—
hiervon Baukosten:		" 13 000 000.—
Maschineneisen		To 38 000
Baueisen		" 14 000
NE-Metalle:	Cu	150 To
	Zn	40 To
	Sn	6 To
	Pb	110 To
	Al	250 To
	Ni	5 To
	Cr	20 To.

Energiebedarf:

Dampf	50 To/Std.
Strom	~~12 000 KW~~
Wasser	500 cbm/Std.
Gas	4 000 cbm/Std. 1400 WE.

D/Herren Obering. Giehne
Dr. Sönksen
Dr. Wengler

TITLE PAGE

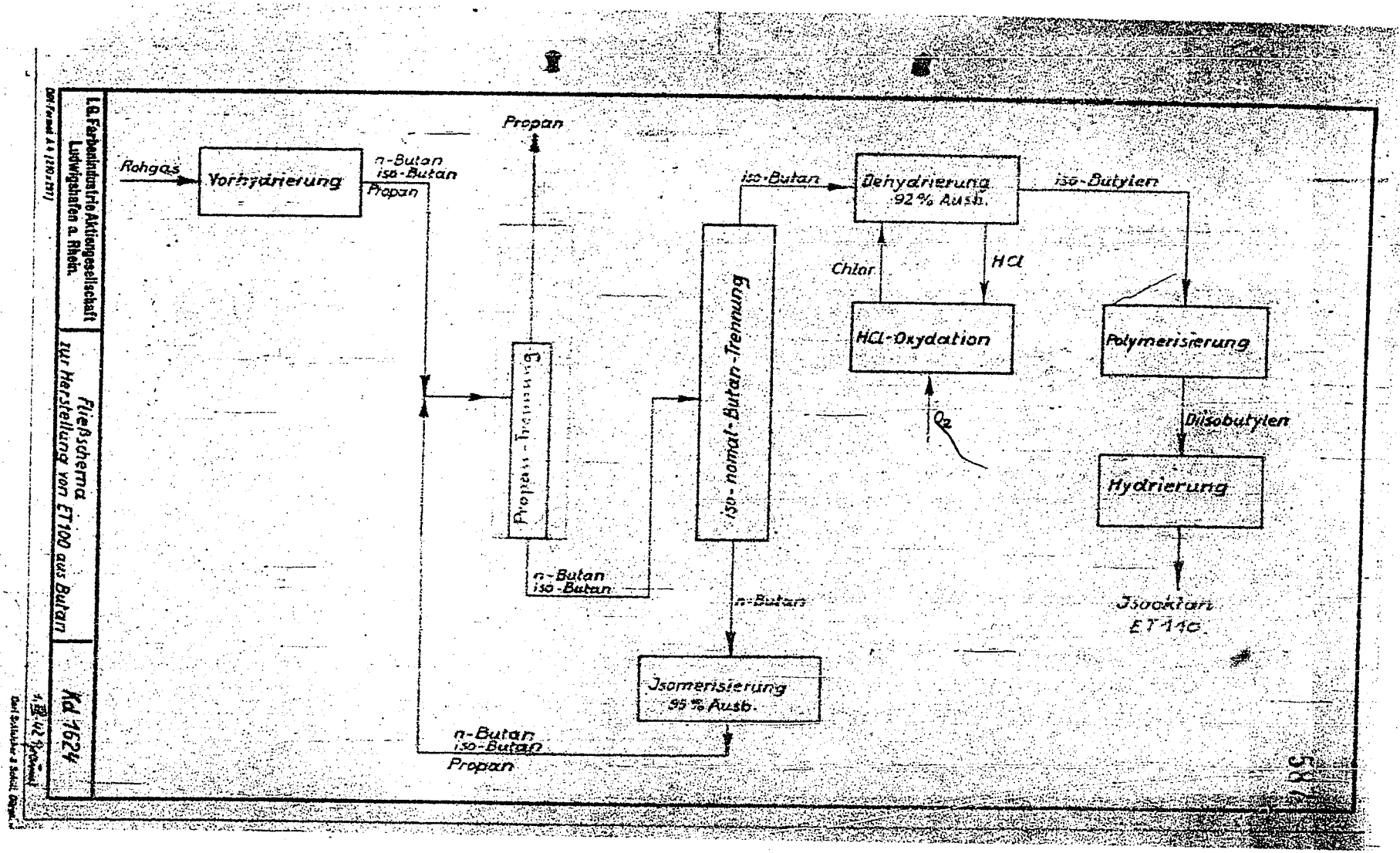
59. Über Butandehydrierung.
Butane dehydrogenation.

Frame Nos. 586 - 590

Zu c)

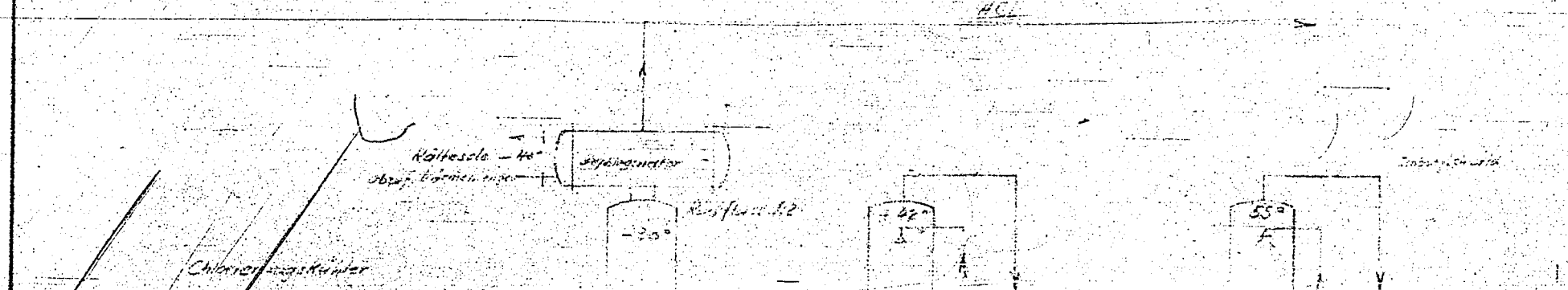
(3)

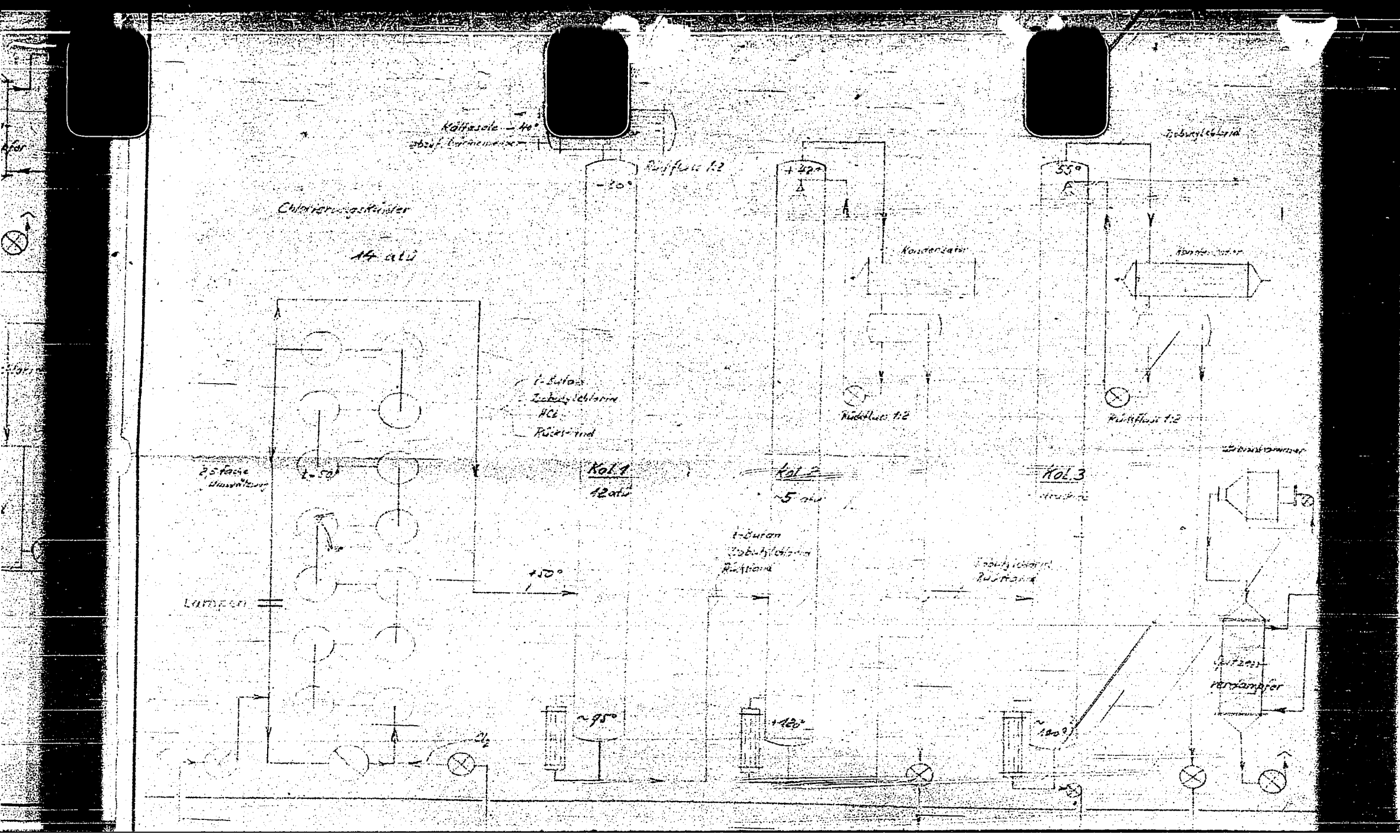
Von dem eingehenden Kohgasgemisch, bestehend aus n- und iso-Butan, n- und iso-Butylen und Propan, werden vorerst die Olefine hydriert. Nach Isomerisierung des N-Butans und Abtrennung des Propans wird das iso-Butan der Dehydrierung auf dem Chlorwege (Isobutylchlorid, Chlorwasserstoffabspaltung) in iso-Butylen übergeführt. Dieses wird in der bekannten Weise zu Diisobutylen polymerisiert und zu Farol hydriert. Der anfallende H Cl wird mit O_2 oxydiert zu Chlor und dieses der Chlorierung wieder zugeführt.


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
Fließschema
zur Herstellung von ET 100 aus Butan
Kd 1624
Rohgas
Vorhydrierung
n-Butan
iso-Butan
Propan
Propan
Propan-Trennung
n-Butan
iso-Butan
iso-normal-Butan-Trennung
iso-Butan
Dehydrierung
92 % Ausb.
iso-Butylen
Chlor
HCl
HCl-Oxydation
O2
Polymerisierung
Diisobutylen
Hydrierung
Isooktan
ET 110
n-Butan
Isomerisierung
95 % Ausb.
n-Butan
iso-Butan
Propan

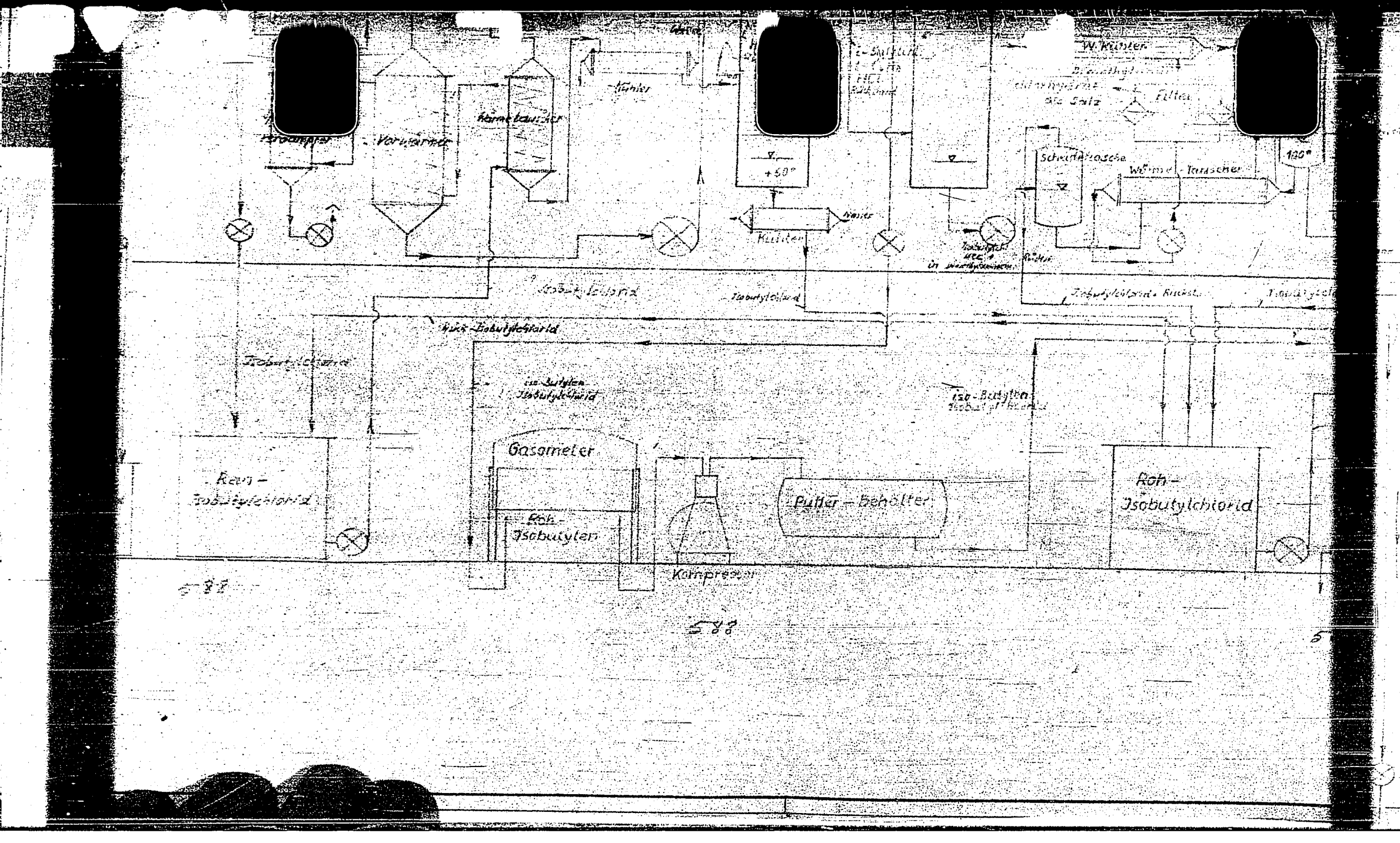
Zugehörige Zeichnungen	Zchg. Nr.

583




Kühlsole −40°
Chlorierungskühler
14 atü
Rückfluß 1:2
−20°
+42°
Kondensator
Rückfluß 1:2
55°
Kondensator
Rückfluß 1:2
t-Butanol
Zirkulationsleitung
HCl
Rückstand
Kol 1
12 atü
Kol 2
~5 atü
Kol 3
2,5 fache Umwälzung
t-Butanol
Zirkulationsleitung
Rückstand
Zirkulationsleitung
Rückstand
Wärmeaustauscher
Wärmeaustauscher
~95°
~120°
~180°

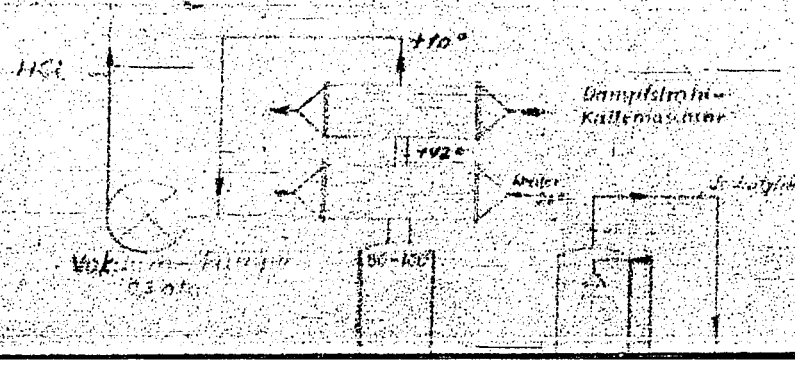
Aenderungen

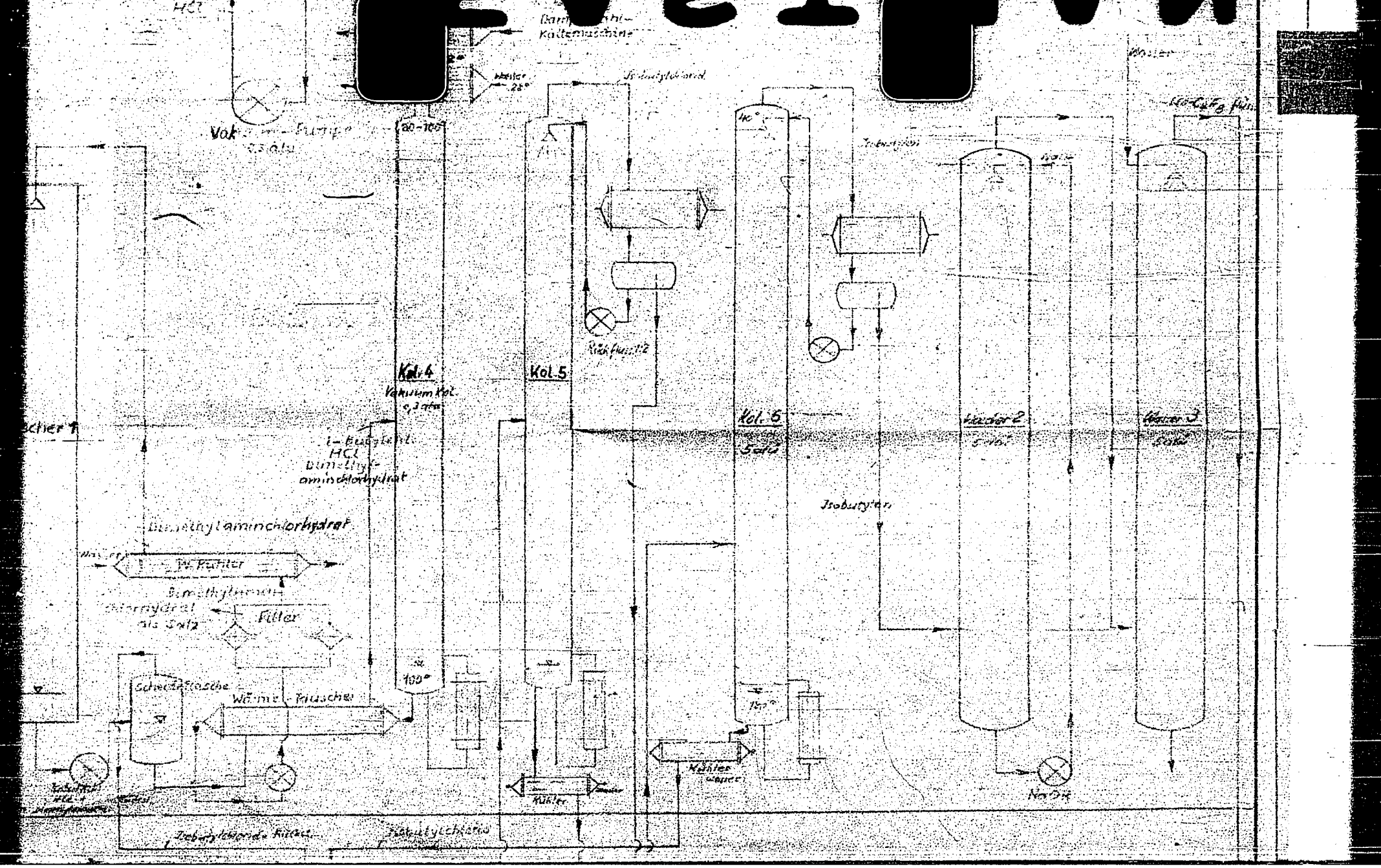

Kühler
Kühler
Kühler
Vorkühler
Vorkühler
Wärmetauscher
+50°
Heizer
Heizer
Schwefelsäure
Wärme-Tauscher
130°
Rein-Isobutylchlorid
Isobutylchlorid
Isobutylchlorid
Isobutylchlorid
Rein-Isobutylchlorid
Isobutylchlorid
Isobutylchlorid
Isobutylchlorid
Gasometer
Roh-Isobutylen
Kompressor
Puffer-behälter
Rein-Isobutylchlorid
Roh-Isobutylchlorid

Stück-zahl	Benennung	Teil	Werk-stoff	Lager Nr. / Modell Nr.	Gewicht	Bemerkung

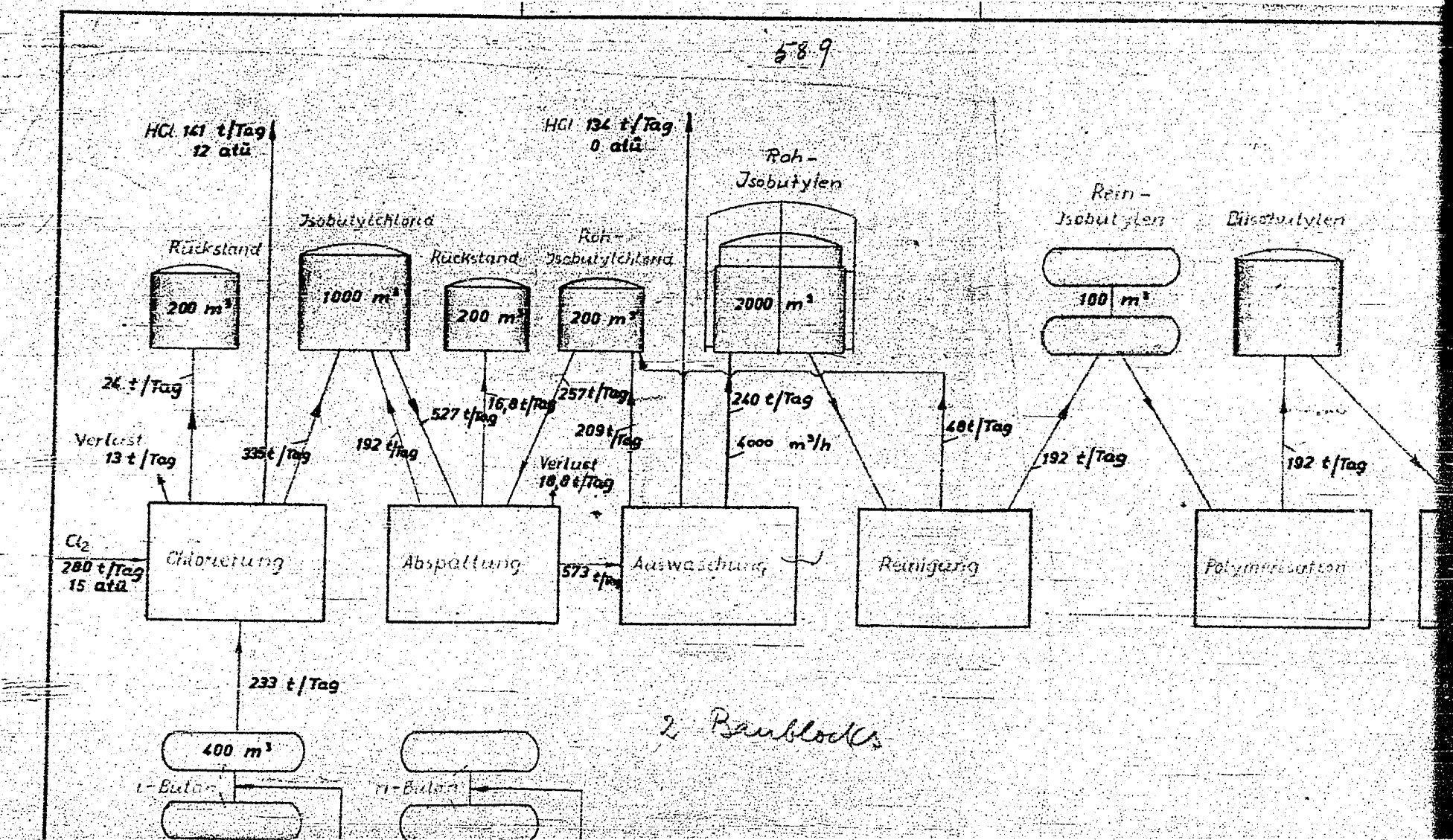
588

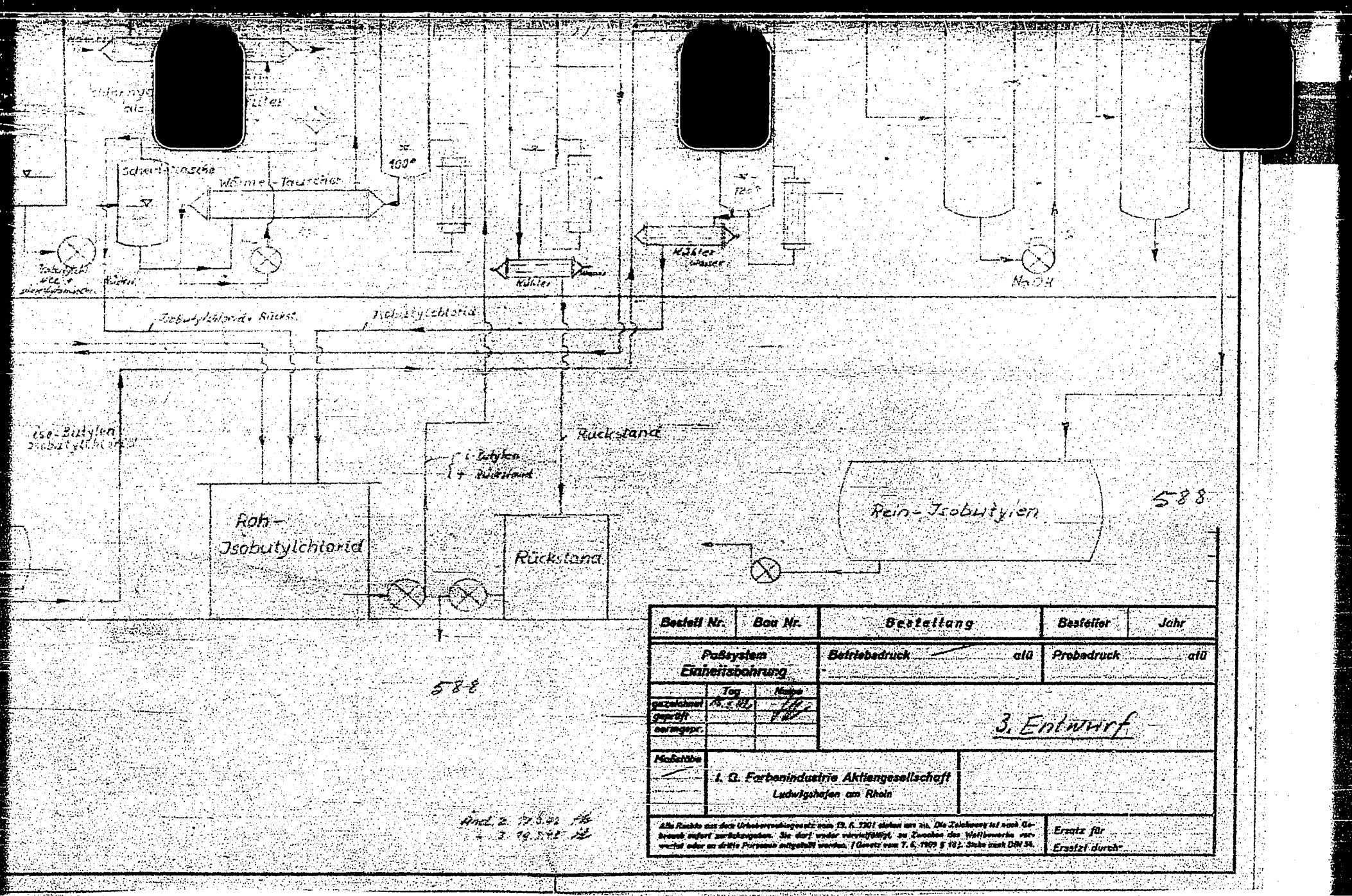
588




HCl
Kol. 4
Vakuum Kol.
Kol. 5
Kol. 5
Isobutylen
Dimethylaminchlorhydrat
Dimethylamin-chlorhydrat als Salz
Filter
Schwitzflasche
Wärme-Tauscher
Kühlwasser
Isobutylchlorid-Rücklauf
Isobutylchlorid

589



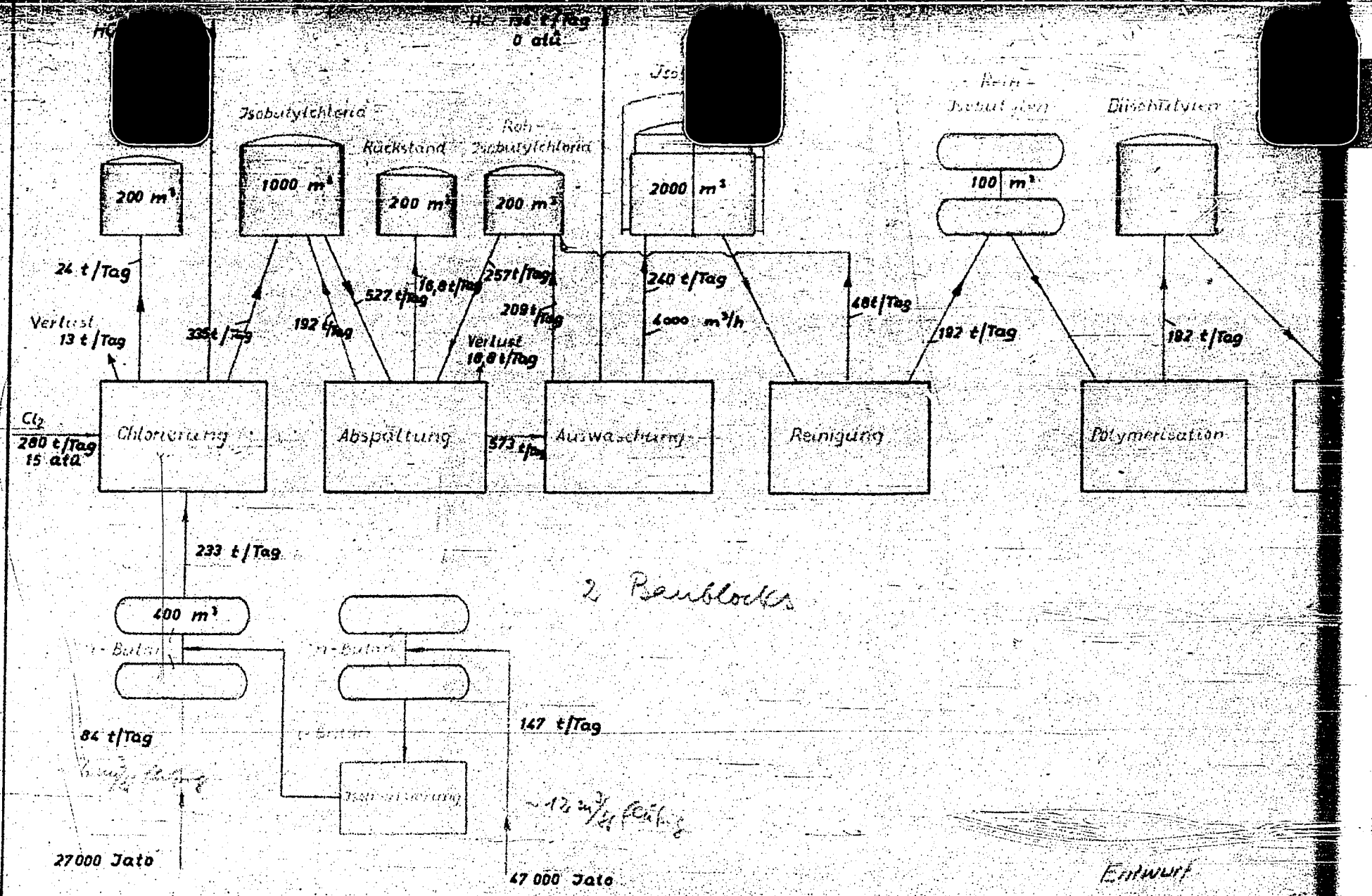


Bestell Nr.	Bau Nr.	Bestellung	Besteller	Jahr
Paßsystem Einheitsbohrung		Betriebsdruck ____ atü	Probedruck ____ atü	
gezeichnet	Tag: 15.5.51	Name: Hk		
geprüft				
vermerkt				
Maßstab		3. Entwurf		

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

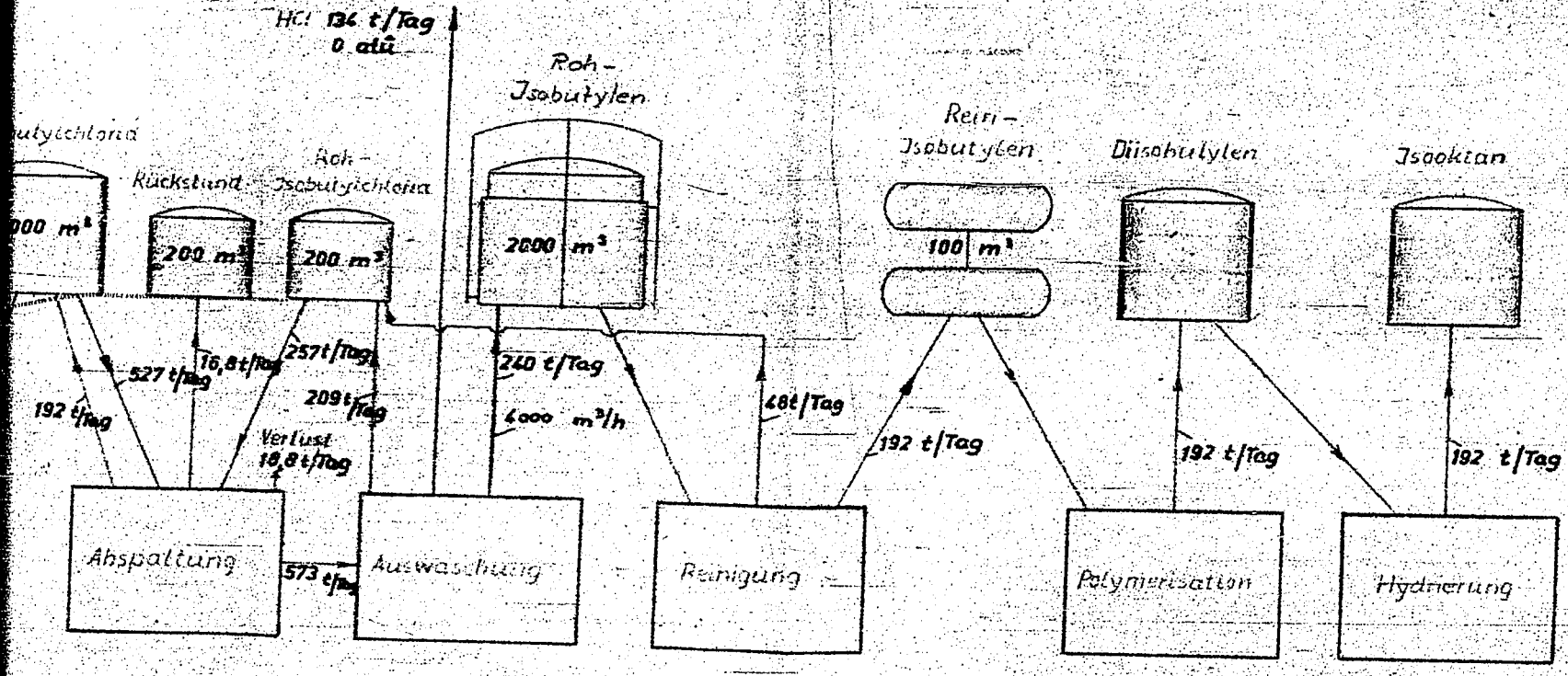
Alle Rechte aus dem Urheberrechtsgesetz vom 19. 6. 1901 stehen uns zu. Die Zuständigkeit nach Gebrauch sofort zurückzugeben. Sie darf weder vervielfältigt, zu Zwecken der Wettbewerbs verwertet oder an dritte Personen mitgeteilt werden. (Gesetz vom 7. 6. 1909 § 18). Strafe nach DIN 34.

Ersatz für
Ersatz durch



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

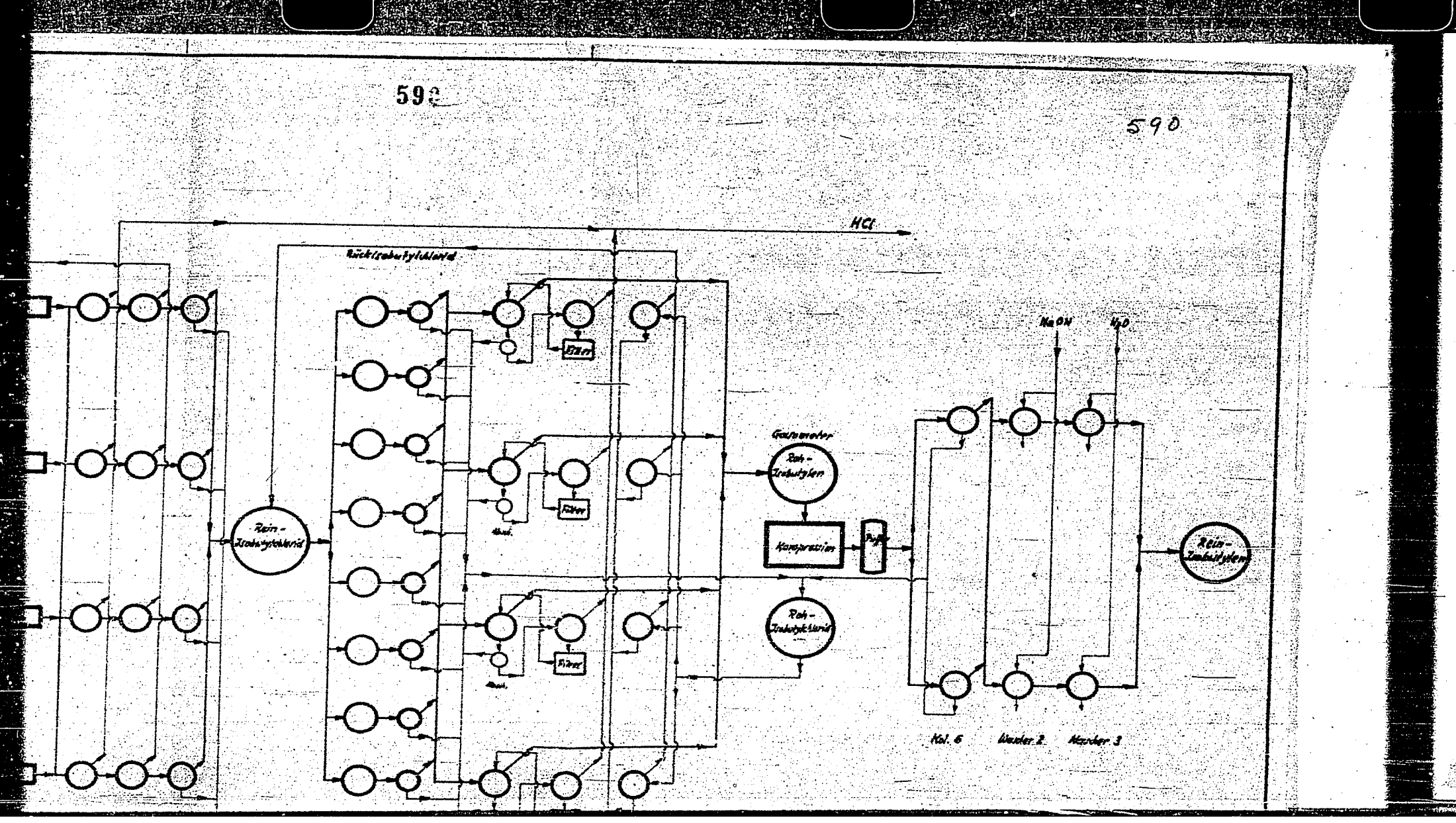
Format A 3 (297 × 420)


HCl 136 t/Tag
0 atü
Roh-
Isobutylen
Rein-
Isobutylen
Diisobutylen
Isooktan
Rückstand
Roh-
Isobutylchlorid
2000 m³
200 m³
200 m³
2000 m³
100 m³
527 t/Tag
16,8 t/Tag
257 t/Tag
209 t/Tag
240 t/Tag
4000 m³/h
48 t/Tag
192 t/Tag
Verlust
18,8 t/Tag
192 t/Tag
192 t/Tag
192 t/Tag
573 t/Tag
Abspaltung
Auswaschung
Reinigung
Polymerisation
Hydrierung

I. Rauhlock.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 3 (297×420)


HCl
Rückstrabutylchlorid
Rein-Isobutylchlorid
Filter
Filter
Filter
Gasometer
Roh-Isobutylen
Kompression
Roh-Isobutylchlorid
NaOH
H2O
Kol. 6
Wascher 2
Wascher 3
Rein-Isobutylen