NPA 17

START

CODE DESIGNATIONS AND ROLL NUMBER

REEL NO. LF-100

GENERAL SUBJECT

HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES, FILES OF DR. PETERS, PAPERS ON TTH (LOW-TEMPERATURE HYDROGENATION), PHYSICAL PROPERTIES OF PURE HYDROCARBONS, PAPERS ON MOTOR FUELS, PAPERS ON GASES FORMED DURING COAL HYDROGENATION PROCESSES, PAPERS ON CATALYTIC THEORIES AND GAS PHASE CATALYSTS.

Reel No.

Source of Documents: Griesheim Central I.G. Library

Folder Nos. S-33/I-C-1
S-33/I-B-3
S-33/I-B-2
S-33/I-B-8
S-33/I-B-7

Filmed by: JIOA

Date: January , 1946

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

I. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on TTH (low-temperature hydrogenation): Files of Dr. Peters.
Folder No: S33/I-C-1.

1. Verarbeitung von Braunkohlenteer und Fraktionen daraus in DHD-Anlagen.
Working of brown coal tar and fractions therefrom in DHD-plants. 1 - 2

2. Vorarbeitung von Marineheizöl.
Working up of navy fuel oil. 3 - 4

3. Gasphase und Schweröl-verarbeitung über festangeordnetem Kontakt.
Gas phase and working of heavy oil over solid-bed catalyst. 5 - 10

4. Kontaktfestigkeit beim TTH-Verfahren.
Stability of catalysts in the TTH process. 11 - 12

5. TTH-Schweröl aus Puertollano Schieferöl.
TTH heavy oil from Puertollano shale oil. 13 - 15

6. Schmieröl aus Vakuumfraktionen aus Braunkohlen-Extrakt.
Lubricant from vacuum fractions from brown coal extract. 16 - 18

7. Autoklavenversuche zur Entfernung des Arsens aus Brüxer Teerprodukten.
Autoclave experiments aiming at the removal of arsenic compounds from Brüx tar products. 19 - 22

8. Versuche über Arsen im Brüxer Teer.
Experiments on arsenic in Brüx tar. 23

9. Verarbeitung von mitteldeutschem Braunkohlenteer bei 600 atm.
Working up of brown coal tar from Central Germany at 600 atm. 24 - 25

10. Notiz über die Verarbeitung von mitteldeutschen Teeren und Brüxer Teer über festangeordnetem Kontakt 8376.
Note on the working up of tars from Central Germany and Brüx over solid-bed catalyst 8376. 26 - 28

REEL NO.		FRAME NOS.
11.	Verarbeitung von Böhlener Teer P 1238 bei 250 atü über Kat. 8376. Working of Böhlen tar P 1238 at 250 atm. over catalyst 8376.	29 - 30
12.	Ausscheidungen bei der Druckerhitzung von Brüxer Teer. Separation of benzene insoluble solids during the pressure heating of Brüx tars.	31
13.	Spaltende Verarbeitung von Kulkwitzer Teer P 1380 bei 250 atü über Kat. 8376. Splitting of Kulkwitz tar P 1380 at 250 atm. over catalyst 8376.	32 - 36
14.	TTH-Verarbeitung von Lurgischwelteer aus Puertollano-Ölschiefer. Working of Lurgi low temperature carbonization tar from Puertollano shale oil by the TTH process.	37 - 49
15.	Versuche zur spaltenden Hydrierung von Brüxer Teer bei 250 at über festangeordnetem Kontakt 8376. Experiments aiming at the splitting hydrogenation of Brüx tar at 250 atm. over solid-bed catalyst 8376.	50 - 58
16.	Vergleichende TTH-Versuche. Comparative TTH-experiments.	59 - 62
17.	Verarbeitung von Brüxer Teer. Working of Brüx tar.	63 - 68
18.	TTH-Verarbeitung von Druckdestillat aus Deubener Teer über Kontakt 6719. Working of pressure distillate from Deuben tar over catalyst 6719 by the TTH process.	69 - 75
19.	Bericht über die Verarbeitung von Nattavaara-Torfteer. Report on the working of Nattavaara peat tar.	76 - 85
20.	Verarbeitung von Böhlener Teer a-Mittelöl auf Auto- und L-Benzin. Working of Böhlen tar plus a-middle oil for automobile and aviation gasoline.	86 - 99
21.	Versuchsbericht über die Verarbeitung von Nattavaara-Torfteer. Experimental report on the working of Nattavaara peat tar.	100 - 115

REEL NO.		FRAME NOS.
	22. Dehydrierende Raffination von Böhlener Mittelöl mit Kontakt 7360 bei 50 atm. Dehydrogenating refining of Böhlen middle oil with catalyst 7360 at 50 atm.	116 - 125
	23. Verarbeitung von schottischem Schieferöl (P 475) in S-Phase über festem Kontakt mit anschliessender Hochdruckspaltung. Working of Scotch shale oil (P 475) in the Sump phase over solid-bed catalyst with subsequent high pressure splitting.	126 - 129
	24. Spaltende Verarbeitung von rumänischer Pacura über Katalysator 8376 bei 250 und 600 at. Working of Romanian Pacura by splitting over catalyst 8376 at 250 and 600 atm.	130 - 135
	25. Verarbeitung von Erdöl-Druckdestillat über festangeordnetem Kontakt (7878) und 6434 auf 87er-Kraftstoff. Working of crude oil pressure distillate over solid-bed catalyst (7878) and 6434 for motor fuel of O.N. 87.	136 - 148
	26. Verarbeitung von Erdöl-Rohölen, Erdölschwerölen und Erdöl-Druckdestillation über festangeordnetem Kontakt. Working of crude petroleum oils, petroleum heavy oil and petroleum pressure distillation over solid-bed catalyst.	149 - 162
	27. Hydrierversuche mit Pechelbronner Öl. Hydrogenation experiments with Pechelbronn oil.	163 - 166
	28. Tieftemperaturhydrierung von Erdölen. Low temperature hydrogenation of petroleum oils.	167 - 169
	29. Verarbeitung von Rhenania-Ossag-Erdöl Vakuumdestillat auf L-Benzin und Autobenzin. Working of Rhenania-Ossag petroleum vacuum distillate for aviation and automobile gasoline.	170 - 179

REEL NO. FRAME NOS.

30. Verarbeitung von Sumpfphasemittelöl auf Laguinillas-Rohöl-Krackrückstand (P1307) auf Auto und L-Benzin über 6719/6434.
Working of Sumpf phase middle oil from the cracking residue of Laguinillas crude oil (P1307) for automobile and aviation gasoline over 6719/6434. 180 - 187

31. Verarbeitung von Wietzer Erdöl über 5058/6434 bezw. 7019/6434.
Working of Wietzer petroleum over 5058/6434 or 7019/6434, resp. 188 - 196

II. Hochdruckversuche Laboratories. Physical properties of pure hydrocarbons. Files of Dr. Peters. Folder No: S33/I-B-3.

1. Klopfverhalten und Stockpunkte der individuellen Kohlenwasserstoffe der Dieselkraftstoffe.
Knocking behavior and pour point of individual hydrocarbons in the Diesel motor fuels. 197 - 207

2. Auszug aus: Oktanzahl-Beziehungen von aliphatischen, alicyclischen, einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern und Ketonen.
Extract from: Octane number relations of aliphatic, alicyclic, mono-nuclear aromatic hydrocarbons, alcohols, ethers and ketones. 208 - 227

3. Physikalische Daten einiger Kohlenwasserstoffe.
Physical data of some hydrocarbons. 228

4. Die wichtigsten Daten und Herstellungsweisen einiger Isoparaffine unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung als Motortreibstoffe.
The most important data and methods of preparation of some isoparaffines, with particular regard to their use as motor fuels. 229 - 237

5. Dampfdrucke einiger Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur.
Vapour pressures of some hydrocarbons as a function of temperature. 238 - 244

6. Überladefähigkeit verschiedener Aromaten.
Overloading capacity of various aromatics. 245

REEL NO. FRAME NOS.

7. Über die Abhängigkeit der Mischoktanzahl vom Grundbenzin.
The dependence of the mixed octane number from the starting gasoline. 246 - 249

8. Temperaturabhängigkeit von Naphtenen.
The dependence of naphthenes on temperatures. 250

9. Klopfverhalten von Mischungen.
Knocking properties of mixtures. 251

10. Oktanzahlen von Aromaten.
Octane numbers of aromatics. 252 - 261

11. Oktanzahlen der Naphtene.
Octane numbers of naphthenes. 262 - 274

12. Oktanzahlen der Paraffine.
Octane numbers of paraffines. 275 - 285

13. Verbindungen in den leichten Fraktionen des Steinkohlenteeres.
Compounds contained in the light fractions of bituminous coal tar. 286 - 304

14. Verbindungen in den Benzinfraktionen des Erdöls.
Compounds contained in the gasoline fractions of petroleum. 305 - 313

15. Über das motorische Verhalten der Aromaten.
Engine behavior of aromatics. 314 - 321

16. Einfluss der leichtsiedenden Anteile (unter 100°) auf den Klopfwert der Restbenzine.
Influence of the low-boiling fractions (below 100°C) on the knocking value of the residual gasolines. 322 - 323

17. 2.2.3-Trimethylbutan und anders verzweigte Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung von Trialkylessigsäure.
2,2,3-trimethylbutane and differently branched hydrocarbons by hydrogenation of trialkyl-acetic acid. 324 - 326

18. Über die Herstellung von Isoparaffinen, insbesondere Isooktanen.
Preparation of isoparaffines, particularly isooctanes. 327 - 329

	REEL NO.	FRAME NOS.
19. Versuche zur Herstellung von "Triptan" und einiger anderer Isoparaffine. Experiments aiming at the preparation of triptane and some other isoparaffines.		330 - 338
20. Selten vorkommende Stoffe im Steinkohlenteer. Compounds rarely occurring in bituminous coal tar.		339 - 350
21. Über einige Kondensationsreaktionen bei den Hydrierungs-und Druckhydrierungsverfahren. Some condensation reactions taking place in the hydrogenation processes both under pressure and at atmospheric pressure.		351 - 352
III. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on Motor Fuels. Files of Dr. Peters. Folder No. S33/I-B-2.		
1. Einige Wünsche der Kraftstoffhersteller an den Flugmotor. Some suggestions for aviation engine design by the fuel manufacturer.		353 - 365
2. Vorschlag für die Zusammensetzung synthetischen Kraftstoffmischungen als Eichkraftstoff für die Überlademotorprüfung. Suggestions for the composition of synthetic motor fuel mixtures as standard fuel for engine over-loading tests.		366 - 373
3. Untersuchungen über die Zusammensetzung von Benzinen. Investigations into the composition of gasolines.		374 - 390
4. Klopfgrenzkurven in Alkoholbenzingemischen. Knock limit curves in alcohol gasoline mixtures.		391 - 395
5. Zur Beurteilung des Überladeprüfverfahrens der DVL mit veränderlichen und mit konstanter Zündung. Evaluation of the CVL method for testing overloads by means of variable and constant ignition.		396 - 400

REEL NO | FRAME NOS.

6. Zur Frage der Auswertung von Überladekurven: Über die Fehlergrenze bei der Bestimmung von Überladekurven.
   Concerning the question of utilization of overload curves: The margin of error in the determination of overloading curves. 401 - 405

7. Über die Berechnung der Kompressions-und Verbrennungsendtemperaturen von Benzol-und Iso-Oktan-Luftgemischen in Abhängigkeit von der Luftüberschusszahl.
   Calculation of the compression and combustion temperatures of benzene-and isooctane-air mixtures, as dependent on the excess air. 406 - 416

8. Zur theoretischen Deutung von Überladenkurven.
   Theoretical evaluation of overload curves. 417 - 428

IV. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on gases formed during coal hydrogenation processes. Files of Dr. Peters. Folder No: S33/I-B-8.

1. Über die Vergasung bei der Kohlehydrierung.
   Gasification during coal hydrogenation. 429 - 432

2. Über die Hydrierabgase.
   Hydrogenation fluo gases. 433 - 435

3. Gashydrate.
   Gas hydrates. 436 - 446

4. Vergasungszusammensetzung bei Benzinierung und Aromatisierung.
   Composition of gases in benzination and aromatisation. 447 - 459

5. Gesamtbutan-und Isobutangehalt der Vergasung in Abhängigkeit von verschiedenen Arbeitsbedingungen bei der katalytischen Druckhydrierung.
   Total butane and isobutare content of the gaseous products as dependent on the different conditions under which catalytic pressure hydrogenation is carried out. 460 - 467

6. Verteilung der Kohlenwasserstoff-Vergasung in der Sumpf-und Gasphase.
   Distribution of hydrocarbon gasification in the Sumpf and gas phase. 468 - 470

REEL NO. FRAME NOS.

7. Besprechung der Kohlenwasserstoffkommission in Lu. 16-18.3.1942.
Conference of the Hydrocarbons Commission at Ludwigshafen 16.-18.3.1942. 471 - 475

8. Wolframsulfid als Isomerisierungsketalysator für Butan.
Tungsten sulfide as isomerisation catalyst for butane. 476

9. Hygas-Anfall bei Ruhrkohlehydrierung auf Benzin oder Heizöl und Benzin.
Accumulation of hy-gas in the hydrogenation of Ruhr coal to gasoline or fuel oil plus gasoline. 477 - 480

10. Isomerisieren von n-Butan und n-Pentan.
Isomerisation of n-butane and n-pentane. 481 - 489

11. Drucklose Dehydrierung von n-Butan mit Gasumwälzung.
Dehydrogenation of n-butane at atmospheric pressure with gas circulation. 490 - 495

12. Drucklose n-Butanhydrierung mit Oppauer Kontakt.
Atmospheric n-butane hydrogenation with Oppau catalyst. 496 - 500

13. Adsorption und Desorption.
Absorption and Desorption. 501 - 522

V. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on catalytic theories and gas phase catalysts. Files of Dr. Peters. Folder No: S-33/I-B-7.

1. Molybdän als Beschleuinger.
Molybdenum as accelerator. 523 - 524

2. Hydrierung, Dehydrierung, Spaltung an Ni, Pt, Pd, Fe, Co, Cu.
Hydrogenation, dehydrogenation, splitting over Ni, Pt, Pd, Fe, Co, Cu. 525 - 530

3. Wolframoxyde.
Tungsten oxides. 531 - 536

REEL NO. FRAME NOS.

4. Mechanismus der Aktivierung von katalytischen Oberflächen.
   Mechanism of the activation of catalytic surfaces. 537 - 538

5. Eine Theorie der katalytischen Oberfläche.
   Theory of the catalytic surface. 539 - 547

6. Mehrstoffkatalysatoren.
   Catalytic substances, which - apart from the catalyst proper - also contain either activators or stabilisers or both. 548 - 551

7. Trocknung von CV_2b mit Kieselgel.
   Drying of CV_2b with silica gel. 551 - 552

8. Literaturzusammenstellung über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Katalysatoren.
   Survey of the literature on the oxidation of hydrocarbons in the presence of catalysts. 553 - 561

9. Katalysatorenstudium für Kohlenwasserstoffumsetzungen.
   Study of suitable catalysts for use in the conversion of hydrocarbons. 562 - 564

10. Beobachtungen über Kontakte, insbesondere Krackkontakte.
    Catalysts, particularly cracking catalysts. 565 - 566

11. Über die Atomstruktur des Wolfram-und Molybdänsulfids.
    Atomic structure of tungsten and molybdenum sulfide. 567 - 571

12. Elektroneninterferometrische Untersuchungen an Tonerde-Katalysatoren.
    Electron interferometric investigations on alumina-catalysts. 572 - 574

13. Neue Ergebnisse über die Gitterstörung des aktiven Wolframsulfides.
    New results concerning the lattice disturbances of active tungsten sulfide. 575 - 579

TITLE PAGE

I. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on TTH (low-temperature hydrogenation): Files of Dr. Peters. Folder No: S33/I_C_1.

1. Verarbeitung von Braunkohlenteer und Fraktionen daraus in DHD_Anlagen.
   Working of brown coal tar and fractions therefrom in DHD_ plants.

   Frame Nos. 1 - 2

Hochdruckversuche
Lu 1

31.Mai 1944 Do/Ry.

Verarbeitung von Braunkohlenteer und Praktionen daraus in IHD-Anlagen.

a) Verarbeitung von Schwelbenzin.

Nach Versuchen mit Rohbenzol, Sumpfbenzin und a+S-Mittelöl aus Böhlener Teer ergibt sich, dass Schwelbenzin sich bei ca. 30-50 atm Wasserstoffdruck und Durchsatz ca. 0,4 unter Wasserstoffverbrauch raffinieren lassen wird. Dabei wird man bei etwa 425°C noch Aufhydrierung und bei etwa 500°C schon merkliche Dehydrierung (Aromatenbildung) erzielen.

Zu bemerken ist, dass auf Grund neuerer Versuche über die Wirkung von Schwefel bei der Verarbeitung dieser schwefelhaltigen Produkte (ca. 2 % Öl) wie BT-Benzin, Mittelöl und Rückstand eine Inaktivierung des Kontaktes für das IHD-Verfahren eintritt, so dass bei Umstellung auf die normale Herstellung von Hochleistungsbenzin der Kontakt voraussichtlich erneuert werden müsste.

b) Verarbeitung von Mittelöl.

Die Versuche wurden mit a+S-Mittelöl+Benzin aus Böhlener Teer (vgl. Zusammenstellung vom 20.11.1939 Nr.15 4271) durchgeführt. Während bei 25 atm Wasserstoffdruck schon nach 12 Stunden die Raffination nachliess, konnte bei 50 atm Wasserstoffdruck ein 8-Tage langer Versuch mit nur sehr schwachem Abklingen gefahren werden, wobei ein gut raffiniertes Benzin und Mittelöl erhalten wurde. Es wurden folgende Werte erhalten:

	Ausgangsmaterial	Anfall
Wasserstoffdruck		50 atm
Temperatur		510°C
Durchsatz		0,5
% Vergasung/Anfall		8,0
Spez.Gewicht/A.P.	0,868/25,5	0,800
% -100°C	3,8	17,5
% -150°C	18,5	42,5
Endpunkt °C	305	310
% Phenole	8,6	0,01
% Benzin -150°C	19	45 (64%-200°
Spez.Gewicht/% -100°	-	0,742/47
		(0,765/33)
% Aromaten	-	24 (31)
Oktanzahl Res./M.M./0,12% Pb	-	61/61/83
		(62/59/80)
Mittelöl > 150°		
Spez.Gewicht/A.P.	-/26	0,880/16,5
		(0,913/11)

Das erhaltene Benzin -200°C (64% im Anfall) ist somit den Testen nach ein gutes, allerdings wenig klopffestes Autobenzin. Für die Verwendung als Flugbenzin ist die Oktanzahl zu niedrig.

um B_4-Qualität hinsichtlich Überladekurve zu erreichen, müsste in einer zweiten DHD-Stufe der Aromatengehalt (auf ca. 40 Vol.%) erhöht werden. Das Mittelöl liess sich über Kontakt 6434 gut benzinieren und gab ein a-Benzin mit der sehr guten Oktanzahl 78,5/92. Für die Verwendung des Mittelöls als Dieselöl ist dier niedrige Anilinpunkt von 15 (entsprechent C.Z. ca.30) zu beachten. Durch Fahren bei tieferer Temperatur könnte der Anilinpunkt des Mittelöls bis auf etwa 35 gesteigert werden, dabei sinkt aber die Benzin-Oktanzahl etwas ab.

c) Verarbeitung des Gesamtteers.

Ein früherer Versuch mit Böhlener Teer bei 50 atm Wasserstoffdruck, 460° und 0,5 Durchsatz (vom 2.1.1940, Nr.156991) ergab bei 16 Stunden Dauer folgende Werte:

	Böhlener Teer	Anfallprodukt
% Benzin -200°C	2	19
% Mittelöl 200-325°C	40	34
% Rückstand >325°C	58	32
% Gas	-	10,5
% Koks		4,5
Benzin -200° O.Z.Res.	-	92
Mittelöl -325°		
Spez.Gewicht	0,937	0,876
Anilinpunkt	22,2	38,0
% Phenole	21,5	0,06
Rückstand >325°C		
% Asphalt	ca. 2,2	0,3
% Vakuum -325°C	70	99

Man erhält auch hier raffinierte Produkte und eine Erniedrigung der Menge und Siedekurve des Rückstandes. Der Asphaltgehalt des Teeres wird zu über 80% abgebaut.

Beimdem asphaltreicheren Brüxer Teer (es wurde nur der EGR-Teer mit 12% Asphalt verarbeitet) wurde vor dem Kontaktofen ein Heissabscheider geschaltet, aus dem ca. 20% Abschlamm herausgezogen werden, während das Destillat über den DHD-Kontakt bei 40 atm Wasserstoffdruck und 460°C gefahren wurde. Die vorläufigen Ergebnisse eines 10 Stunden-Versuches sind wie folgt:

	Ausgangsmaterial	ca.20% Abschlamm	ca. 75% Produkt vom Kont.	(auf Gesamtteer)
Spez.Gewicht	1,00/80°		0,902	
% -180°	0		22,5	17
% -325°	2,5		70,5	53
% Feates	1,0	6,9	0,01	
% Asche	0,04	0,29	Spuren	
% Asphalt	12,2	23,7	0,2	

Dauerversuche und genauere Untersuchung des Produktes sind im Gang. Für die Einführung in die Technik ist in allen Fällen die Frage der Wärmetönung zu prüfen, ferner die Beheizung der Pumpen, Leitungen etc. und des Abscheiders.

gez.Donath

TITLE PAGE

2. Verarbeitung von Marineheizöl.
Working up of navy fuel oil.

Frame Nos. 3 - 4

Fernsprechersuche
Lr 1

Februar 1944

Aktenvermerk über ein Ferngespräch

Dr. Schirmbeck, Dr. Reiter [illegible] Dr. Ch[illegible]

Betr.: Verarbeitung [illegible]

(2)

Am [illegible] wurde auf Anordnung des Reichsbeauftragten für Mineralölwirtschaft von Dr. Peter [illegible]

1) Dr. [illegible]
2) [illegible]
3) [illegible]
4) [illegible]
5) Dr. [illegible]

[illegible] Kapazitäten [illegible] Verarbeitung [illegible] Kammer [illegible]

1) [illegible] eines Schieferöls [illegible] K [illegible] 0,5 [illegible] 500 [illegible] Druck [illegible] bei [illegible] 70 [illegible] Modell [illegible] 360 [illegible] Schnitt 45) [illegible] auf Einspritzung [illegible] Ausbeute [illegible] Produkte [illegible] sich [illegible] Teere [illegible] über [illegible] Polsonder [illegible] Entnahme [illegible] 2) Braunkohle [illegible] ob [illegible] 300 ata) ist [illegible] Diese [illegible] mit verarbeitet werden [illegible] Leder oder [illegible]

3) Steinkohlenteeröl könnte [illegible] über [illegible] [illegible] natürliches Schieferöl verarbeitet werden, doch [illegible] entstehenden [illegible] Gesellschaft [illegible] Cetanzahl (ca. 25) [illegible] zweckmäßigste Verarbeitung dürfte die [illegible] Steinkohlenteeröle [illegible] Bei [illegible] Verbesserung [illegible] Spalten [illegible] der Leitung [illegible] Verfassung zu [illegible] [illegible] von 0,5 auf [illegible] könnte [illegible] Steinkohlenteeröle [illegible] werden.

4) Deutsches Steinkohlenhydrierbenzin [illegible]

5) Schweres Heizöl verhält sich ähnlich wie Steinkohlenteeröl.

6) Erdölheizöl. Es liegen keine Daten über die Qualität [illegible] derartige vorhandene Erdölheizöle vor. Sollten sie [illegible] sein, so könne die Verarbeitung über [illegible] Kracken [illegible] hiesiger Destillation [illegible] Frage.

Für die Verarbeitung kommt Pölitz [illegible] Betracht.

Sollten die vorh
werden
in der Gasbrenn
Sumpfphase
Eine
Druck
das
Paraffine

TITLE PAGE

3. Gasphase und Schwerolverarbeitung uber festangeordnetem Kontakt.
Gas phase and working of heavy oil over solid-bed catalyst.

Frame Nos. 5 - 10

(3)

A. Verhalten [illegible]

Dr. Wiesel

Dr. Urban

Ofen	I (5058)	II (5058)	III (7845)
Betr.Tage	200	356	356
Temperatur	19-21	21-21,9	22,2-22,2

Dr. Urban

Dr. Klinkhardt

Ofen	I (5058)	II (7845)	III (7845)
Betr.Tage	384	149	149
Temperatur	19,6-20,6	22,0	22,4-22,6

Vorschlag (Dr. Urban auf vor den 5058)
Eindrittelprodukt: AP -18; 11%-130; 90%-315° 50 357°
11-13 Phenole
Anfall: AP 48-49° 0,09 Phenole

...

...

...

[illegible] und D-Phase-Abdestillation und S-Phase-Abdestillation

Kollitz: Es wurden folgende Versuche:

Schöl-Rückstand (0,02 % Fester) über Nacht einer Zeit abgedampft. Der Abdestillat ist dann paraffinös, also über auch ein leichtes Paraffin

II. dto Schöl, Rohöl zur Zeit eines Tages

I. Phase-Destillat bei 600 atü über 3058, bisher 14 Tage. Phenol- und Stickstoffraffination sind gut. Das Destillat [illegible] über 0,34 verarbeiten lassen.

Dr. Donath: Berichtet über die Versuche, hinter die d-Phase 2 Abscheider zu legen und dann das Destillat direkt über Kohlenoxydation Kontakt zu führen, bei nur 0,2 Schwefelung wurde bisher das Mittelöl zu unerwünschter weise stark cyclisiert.

1945: [illegible] hat nun über [illegible] über an der Beschreibung [illegible]

Dr. Mascl: [illegible] worden, bei der Chlor Temperatur ohne Kondensation [illegible]

Dr. Pier: Das geht nicht. Es führt auch bei Olen mit geringen Asphaltgehalten zur Verkokung.

Dr. Donath: Auf richtige Durchtönung durch SO_2 ist zu achten.

Dr. Donath: [illegible] vor, eine Druckdestillation bei 1 ata zu [illegible] Dieses ist auch elastischer zu handhaben, als eine Vakuumdestillation.

Dr. Wibel: bringt der Druckdestillation großes Interesse entgegen und will versuchen, hierzu eine Anordnung aus Frankreich zu besorgen.

Protokoll ges. Günther.

TITLE PAGE

4. Kontaktfestigkeit beim TTH-Verfahren.
   Stability of catalysts in the TTH process.

Frame Nos. 11 - 12

Hochdruckversuche
I.G.

11

4. März 1943 Do/Eb.

Kontaktöfen bei TTH-Verfahren.

(Versuche im 1 Ltr.-Ofen)

Bei 1HD-Versuch bei 230 atm H_2-Druck mit Zeltzer Teer (Siedebeginn 15 Vol.% bei 200°C) unterhalb Sandschleiertemperatur gefahren, wobei folgende Kontakte (in Richtung der Strömung) eingebaut waren:

1) 5058 drucklos mit Wasserstoff vorbehandelt (Fass 1717-21)
2) 5058 ohne Vorbehandlung (Fass 1712-21)
3) 8376 drucklos mit Wasserstoff vorbehandelt (Fass 1470-39)
4) 5058 " " " " (Fass 1712-51)
5) 5058 " " " " (Fass 1752-91)
6) 8376 ohne Vorbehandlung (Fass 1430-39)
7) 8376 drucklos mit Wasserstoff vorbehandelt (Fass 1430-39)

Der Versuch wurde 14 Tage gefahren und in gleicher Reihe wiederholt, nachdem vorher 48 Stunden lang Schwerbenzin (v. 175-225°) unter sonst gleichen Bedingungen gefahren worden war.

Das Ergebnis enthält nachfolgende Tabelle aus der sich folgendes ergibt:

1). K 5058. Der Kontakt zerfällt am Eingang bei tiefer Temperatur (15 mV) am stärksten, nämlich bei der vorliegenden Probe zu mindestens 73, während der Kontaktzerfall später, etwa ab 20 % des Kontaktvol. bei 2,5-3 % liegt. Der Zerfall wird durch drucklose Wasserstoffbehandlung des Kontaktes vor dem Einbau (bei 400°C) erheblich verringert. Das Fahren von Schwerbenzin vor dem Teer hat bei dem K 5058 am Eingang des Ofens keinen positiven, bei dem in der Mitte nur einen sehr kleinen Effekt.

2). K 8376. Die Kontaktpillen zerfallen im Vergleich zu 5058 fast garnicht, insbesondere ist von den mit Wasserstoff vorbehandelten Pillen keine zerfallen. Durch Fahren von Benzin vor dem Teer wird bei den nicht mit Wasserstoff vorbehandelten Pillen der Zerfall von 15 auf 0 % verändert, bei den H_2- vorbehandelten der Abfall der Festigkeit verkleinert.

Zusammenfassend ergibt sich, dass im 1 Ltr.-Ofen K 8376 (=7846W) beim TTH-Verfahren weniger Zerfall zeigt als K 5058, wobei zu bemerken ist, dass die 8376 Pillen vor und nach dem Einbau weniger fest sind, als die 5058 Pillen. Eine Behandlung mit Wasserstoff vor dem Einbau bei 400° ist für beide Kontakte sehr vorteilhaft. Ein 48 Std. langen Fahren von Benzin vor dem Einspritzen des Teeres brachte nur bei K 8376 (=7846 W) einen Effekt hinsichtlich Festigkeit und Zerfall.

gez. Donath

Gemeinsam mit:
Dr. v. Füner
" Reitz
" Nonnenmacher
" Hotter

Kontaktfestigkeit beim TTH-Verfahren

1. Versuch.

Ofen 308 vom 14.1.-1.2.43 — 340 Betr.Stunden mit Zeitzer Teer (P 1517 filtr.)
Durchsatz 0,4 l Teer/l Kat., 5 cbm H_2/kg, 230 atm

Strömung	Temp. mV	Kontakt	cc	Einbau Pillen-zahl	Einbau g	Ausbau Pillen-zahl	Ausbau g	ganze Pillen	mittlere Festigkeit Anfang	mittlere Festigkeit Ende	Ganze Pillen % Abnahme der Zahl	Ganze Pillen % Abnahme der Festigk.
		5058 (1712-21)H_2	-	20	61	13	39,8	39,8	297	198	35%	33%
	15-16,5	5058 (1712-21) -	-	20	65,2	11	33,2	35,6	499	145	45%	67%
		8376 (1430-39)H_2	-	20	34,8	20	26,8	26,8	256	145	0%	43%
		5058 (1712-51)H_2	350	-	795	-	815,0	745	323	260	5%	(-11%)
	17-18,5	5058 (1752-91)H_2	325	-	740	-	752,8	730	312	244	3%	22%
		8376 (1430-39) -	-	20	36	17	37,0	33,3	240	123	15%	50%
	19-20,5	8376 (1430-39)H_2	-	20	35	20	39,0	39	256	140	0%	45%

2. Versuch.

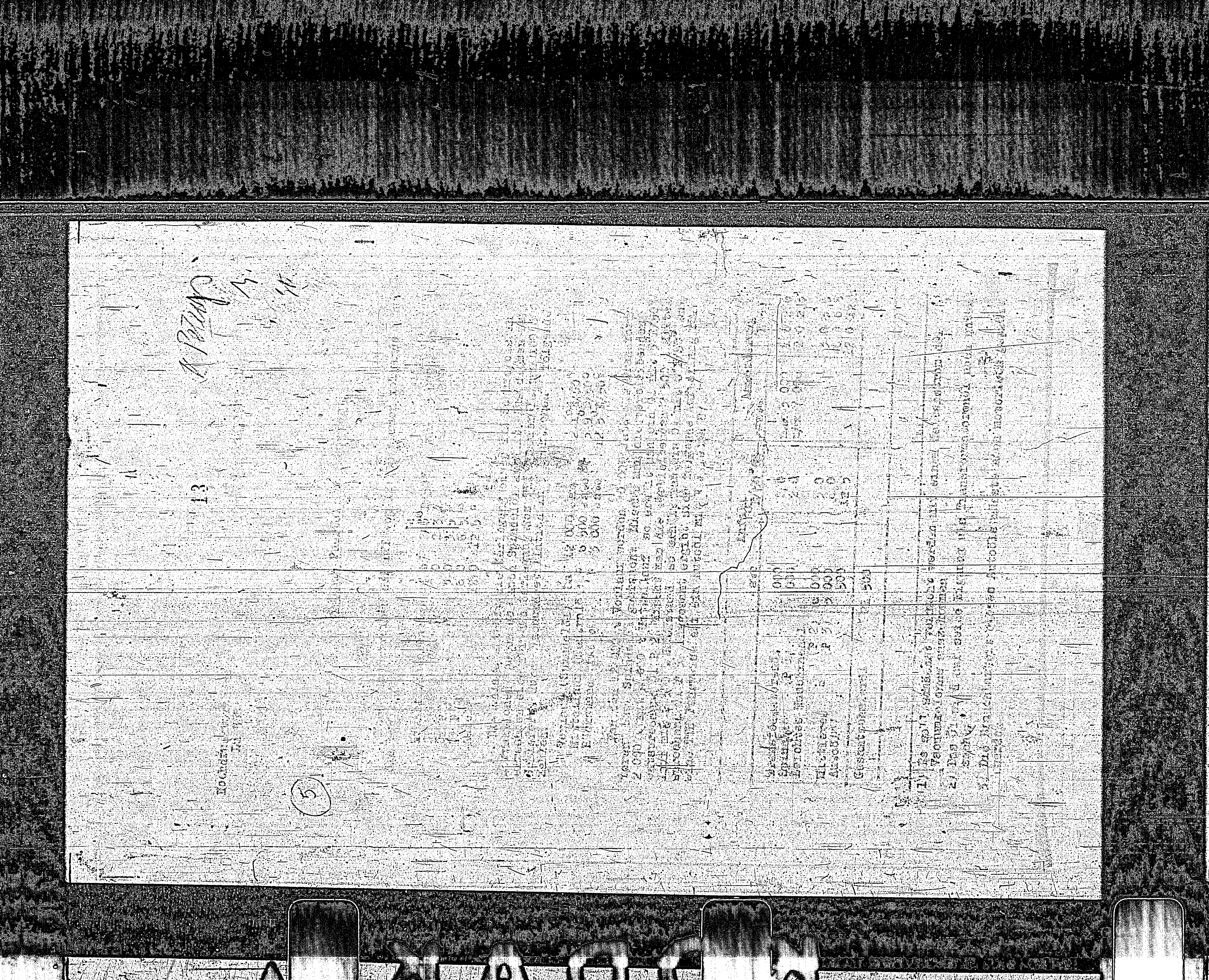
Ofen 308 vom 8.-26.2.43. — 340 Std. mit Zeitzer Teer wie oben, jedoch vorher 48 Std. unter gleichen Bedingungen mit Schwerbenzin Zeitz v. 175-225° (P 148) gefahren.

		5058 (1712-21)H_2	-	20	61	7	61,2	23	297	204	65%	31%
	15-17	5058 (1712-21) -	-	20	65,2	-	66	65,3	499	214	90%	57%
		8376 (1430-39)H_2	-	20	34,8	20	27,3	27,3	256	193	0%	25%
		5058 (1712-51)H_2	350	-	815	-	807	756	323	260	8%	19%
	17-19	5058 (1752-91)H_2	325	-	740	-	758	741	314	290	2,5%	8%
		8376 (1430-39) -	-	20	36	20	35,6	35,6	240	119	0%	52%
	19-21	8376 (1430-39)H_2	-	20	35	20	36,7	36,7	256	199	0%	25%

TITLE PAGE

5. TTH-Schweröl aus Puertollano Schieferöl.
TTH heavy oil from Puertollano shale oil.

Frame Nos. 13 - 15



TITLE PAGE

6. Schmieröl aus Vakuumfraktionen aus Braunkohlen-Extrakt.

Lubricant from vacuum fractions from brown coal extract.

Frame Nos. 16 - 18

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 508

(6)

Schmieröl aus Versuchsanlage Braunkohle-Extrakt

Die Hochdruckversuche wurden im September 193[illegible] von Dr. Hennicke Op. (siehe Lu 498, 9. 38) verschiedene Destillat-Fraktionen aus Extrakten aus Braunkohle Concordia. Die Extrakte sind in Lu 498 beim Pressen von Concordia-Kohle mit Wasserstoff ohne Katalysatorzusatz erhalten worden. Der Extrakt wurde im Vakuum bei 30 mm Hg in Fraktionen zerlegt. Diese Destillate, darunter ein Wasserdampfdestillat, wurden über Katalysator 5058 in 500 cm³ Ofen bei 230 Atm. Wasserstoffdruck hydriert. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erhalten (siehe auch Tabelle 1 im Anhang).

Fraktion Vac.	140°	140-220°	140-220°	220-270°	220-270°	270-300°	270-300°	Wasserdampfdestillat
Entparaffiniert:	nein	nein	ja	nein	ja	nein	ja	
Temperatur °C	373	359	356	340	364	364	364	373
Durchsatz	0,6	0,9	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
% Benzin + Mittelöl + Vorlauf	69,6	70,6	81,5	49,4	86	67,2	77,1	50,8
% Roh-Hartparaffin	11,1	13	4	23,6	0,4	19,3	8,4	32
% Roh-Weichparaffin	10,3	6,6	5,5	15,2	13,7	6,7	4,1	7
% Roh-Schmieröl	9	6,4	8,5	11,8	8	7,4	7,7	9,2
Schmieröl:								
Viskosität °E b/38°C	9,69	4,4	3,5	18,5	3,8	7,26	6,99	7,74
" °E b/99°C	1,57	1,39	1,34	1,61	1,38	1,59	1,59	1,59
Visk.-Index	56	Spindelöl	Spindelöl	120	Spindelöl	99	100	90

Mit Kaiserdam-Destillat und mit Vakuumdestillat 270-300° wurden Schmieröle mit guter Temperatur - Viskositätskurve mit 7 - 9% Ausbeute erhalten. Ein ebenso gutes Schmieröl mit der gleichen Ausbeute wurde aus entparaffinierter Vakuumfraktion 270-300° erhalten. Bei den niederen Vakuumfraktionen wurden z. T. infolge zu milder Reaktionsbedingungen weniger gute Schmieröle erhalten. Die leichteren Vakuumfraktionen (unter 270°) ergaben nach der Entparaffinierung Spindelöle.

Aus den nicht entparaffinierten Vakuumfraktionen wurden ca. 20 - 25 % Rohparaffin (Hart und Weich) erhalten, wobei sich das Verhältnis Hart- zu Weich-Paraffin nach den höheren Fraktionen zugunsten des Hartparaffins verschiebt. (Ausgenommen die Fraktion 220-270, dabei waren aber die Versuchsbedingungen nicht richtig eingestellt.)

Aus den entparaffinierten Vakuumfraktionen wurden 4-12% Rohparaffin insgesamt erhalten.

Aus dem Kaiserdampfdestillat wurden 39% Rohparaffin erhalten mit 82 % Hartparaffin.

Mit Ausnahme der Vakuumfraktion -140° ließen sich sowohl die Vakuumfraktionen wie auch das Kaiserdampfdestillat ohne Schwierigkeiten bei 230 Atm. verarbeiten.

Über Katalysator-Abklingen läßt sich keine Aussage machen, da die einzelnen Produkte nur sehr kurze Zeit gefahren wurden.

gez. Oettinger
" Donath,
" Schiffmann.

Bezeichnung d. Ausgangsmaterials	HNE 111 x)	HNE 112	HNK 121
Vakuumdestillat (30 mm Hg)	-140°	140 - 220°	140 - 220°
aus Extrakt vom	5.9.-5.12.37	22.2.-19.3.	27.8.-18.9.
entparaffiniert ?	ja	nein	ja
% vom Gesamten Extrakt	7	16	12
% Paraffin entfernt	0	0	10-12
% Pentan	2,3	0,09	0,07
% Asche im Ganzen	0,2	0,01	0,04
% Asphalt	7,7	3,2	2,9
% Paraffin nach Holde	10,3	14,6	1,9
Kr. - Sarnow	125	-	-
Versuchsbedingungen:			
Temperatur °C	373	369	356
Durchsatz	0,6	0,6	0,6
Im Anfall:			
% Benzin + Mittelöl + Vorlauf	69,6	70,8	81,5
% Roh-Hartparaffin	21,1	13,7	4
Schmelzpunkt °C	+48	+55	+57
Farbe	dunkelbraun	braun	fast weiß
% Roh-Weichparaffin	10,3	6,6	5,5
Schmelzpunkt °C	+34	+40,8	+35,4
Farbe	dunkelbraun	hellbraun	hellbraun
% Rohschmieröl	9	6,4	6,5
Spezifischen Gewicht bei 20°C	0,936	0,906	0,884
Viskosität °E bei 30°C	9,69	4,4	3,5
" " " 50°C	~5,2	-	-
" " " 99°C	1,57	1,39	1,34
Viskositäts - Index	56	Spindelöl	Spindelöl
Stockpunkt °C	-3	-1	-4
Flammpunkt °C	ca.200	ca.190	ca.190
Ofen 308 III vom	20.1.	13. u. 14.1.	15. u. 16.1.

x) Dieses Produkt ließ sich schlecht verarbeiten.

121 – 120°	120 – 270°	270 – 300°	270 – 300°
120			22
150			70
151			82,5
155			94,3
Summe %			
[illegible]	2,6		
[illegible]	[illegible]		
[illegible]	[illegible]		
Index in Summe gesetzt..			

Tabelle 11 Ausgangsöle

Komponenten				Mischungen			
Schieröl-raffinat Vorraffinat	B M Ö aus Puerto-la-Schie-fer-Öl	P 1340-A-Mischöl aus Lurgi-Spülgasschwer-benzin 151 aus 0,8 Teile	P 134 EGR-Teer-filtr. + M S	Giro Vor-kühlerteer	wie 2 P 134 -A Mischöl	wie 2 + B-Mischöl
			68,32	66,31,3	94,6	2,2
0,1			0,1			
0,23			0,04			
0,02			0,035			
4,5			0,8	0,9	0,83	10,6
9,0			6,2(+49°)	6	6,2	4,2
			86,19	86,49	86,0	
			12,50	11,46	12,4	
0,002						
11,92						
11,5			12,9	12,9	12,7	
0,861/50°	0,852/20°	0,9[illegible]/50°	0,895/50°	0,897/50°	0,900/50°	0,858/50°
42						
255	ASTM 110	ASTM 1[illegible]	208			
	16	3				
	24	93	8,4			
	37,5	48	10,2			
	53	79	12,7			
1	70	88	19,0			
2,8	92,5	95	24,9			
6,5	94,5		34,5	24,2	30	43
				39,6	40	54
		340				
		~55				
	6,					

Tabelle 2: Anfallprodukte.

Datum 1943	1.-2.7.	5.-13.1.	29.1.	1.2.	4.2.	8.-20.2.	22.2.
Einsatzstoff	P 1547 F°B2 KGR-Test (32,68)		Mo. 3 % P 1547 vor Kühlerfass	wie 29.1. P 1540 A-F°B Mittelölfraktionierung (94,6)	wie 29.1. (2,1)	wie 29.1.	wie 29
Test, mV Ofen 1 (K 3058)	17,5-19	18,5-20					
Ofen 2 (K 3576)	21,5	22,-				20 21	21 21
Durchsatz kg/Ltr. Kat.	0,45				0,60	ohne Ofen 2	ohne Ofen 1
Vergasung auf Einsatzstoff % O_2/% H_2+C_n in C_n			2,9 % ~1/~50	3,8 % ~40/~22		0,42 2,9	0,45 4,3 %
Gasanalyse:	x)	x)					
Spez.Gew./20°C	0,85	0,824	0,855	0,82	0,82	0,85	0,80
Gew. Engler, Beginn	165	136	210	68	130	40	70
% 150	0,9	3,2	5,0	9,7	4,2	2,9	17,2
200	3,1	6,2	9,0	10,4	8,5	6,2	22,9
325	40,2	49,2	54,2	55,1	58,7	46,8	72,9
350	50,9	61,7	62,7	67,7	69,0	58,2	81,7
Benzin 185° Gew.%	7,2	7,0	5,2	10,0	4,1	5,7	19,4
Spez.Gew./20°		n.ASTM best.	0,755	0,762	0,763	0,771	0,750
AP I/II		49-6/60,4	48-4/	45-2	48-6/	50-8/59,2	52,5/58,0
ASTM Beginn		96				92	89
% 100		2,2				7	2,7
150		20				21,2	9,8
250		62				61,5	77,7
270		67				63,0	94
200		96				75,5	
Endpunkt °C/%		210/98,2				210/98	190/98,5
Zusammensetzung Gew.%							
Paraffin		78,7				70,5	57
Naphthen		7,1				21,5	33,5
Aromaten		14				2,5	8,5
Ungesättigte		0,5					1
Klopfzahl v.102-130 Gew.%	46,8	47,7- 58,4	58,7	56,9	63,4	53,5	63,4
Rest							
Antiklopfwert	56	62,8	66	59,2	58,9	63,2	75,6
Oktanzahl							

550								
Rückstand 185° Gew.%								
Spez.Gew./20°								
AP 2/II								
ASTM Destim.								
%								
100								
150								
170								
200								
Endpunkt °C/%								
Verdampfungsrückstand Gew.%								
Paraffin								
Naphthen								
Aromaten								
Ungesättigte								
Mittelöl v.185-350 Gew.%	46,8	47,7	38,6	36,7	54,9	63,4	53,2	63,4
		225	350					
Farbe	gelb		grün	grün	gelb	gelb	grün	gelb
Anilinpunkt								
Ca Strelfen								
Brennzahl								
Stockpunkt °C	52,5		52,5					
Trübungspunkt °C	22							
Viskosität bei 20°								
50°	1,38		1,33	1,32	1,34	1,30°E	1,31°E	1,3°E
	1,23		1,24	1,23	1,24	1,22°E	1,25°E	1,2°E
Gew.Engler: Beginn	206	180	183	182				
%	5,7	18,2	23,2	16,5	9,7	16,6	17,5	19,7
250	24,5	38,7	29,4	32,1	28,7	33,1	32,8	35,7
275	44,6	52,7	41,8	50,2	49,9	53,7	52,1	58
300	66,9	63,1	61,7	68,9	69,8	72,8	70,1	74,8
325	83,4	95,2	84,5	85,8	86,6	88,7	89,6	88,2
350	96,7		96,7	96,6	98,0	98,2	94,4	96,8
Basenanal/Phenole	464 mg/	72mg/0,0%		299 mg/	2?mg/	93mg/0,4	102,5 %/	12mg/
Fraktion 180-210 Spez.Gew./20°								
AP		0,898/ 54,1						
230-250°	0,889/ 50,0	0,841/ 45,5						
240-270°	0,894/ 48,7	0,870/ 61,7						
260-310	0,849/ 41,4	0,848/ 41,4						
Schweröl >320° Gew.%	50,0	48,6	56,1	58,1	57,1	50,5	49,0	17,2
Spez.Gew./20°	0,880	0,894	0,896	0,880	0,878	0,898	0,896	0,884
Viskosität bei 50°C	5,4°E		7,0°E	2,7°E	3,4°E	2,9°E	2,7°E	1,7°E
Stockpunkt °C	58°		58	55	55	54	57	26

* Kindgutanalysen n.Tab.4a.

Tabelle 2: Schmieröl-Paraffin Untersuchungen.

Datum 1943 Einspritzung Temp. in Ofen 1 (K 5058) Ofen 2 (K 8576)	1. - 2.1. P 1547 N°81 + EGR-Teer (32:68) 17,5 19 21,5	5. - 13.1. P 1547 N°81 + EGR-Teer (32:68) 18,5 20 22,5	1.2. P 1547 N°81 + EGR Teer + Vorkühlerteer (31:66,3) P1540-A N°81 (94,6) 18,5 20 22,5
Schweröl über 390°. Gew.% im Anfall	30	28,1	35,4
Entparaffiniert m. Butanon-Benzol (1:1) bei -20° (I.+II. Stufe)			
Paraffin: Gew.% im Anfall	13,2	11,6	10,0[6]
bei 200° mit 1% Terpen behandelt,			
Farbe	gelb	gelblich	dunkelgelb
Spez.Gew./20°	0,790	0,785	0,790
Schmelzpunkt	50,0	50,0	48
Anilinpunkt	119,5	118	115
Öl: Gew.% im Anfall	56,6	26,4	24,2
Farbe	blaugrün	blaugrün	blaugrün[4]
Spez.Gew./20°	0,898	0,887	0,905
Viskosität °E bei 50°	4,11	5,0	5,06
Paraffin % Hartparaffin b. °C		7,3	6,5
Spez.Gew./70°/AP. °C		0,785/-19,5	0,795/-19,5
Schmelzpunkt °C		53,5	53,5
% Weichparaffin b. °C		4,2	4,3
Spez.Gew./70°/AP. °C		0,787/-11,5	0,781/-108,5
Schmelzpunkt °C		38,8	42,9

Öl verlegt im Vakuum bei 9 mm Hg	Spindelöl -245°	Schmieröl >245°	Raffin. Schmelzpkt.	Spindelöl -245°	Schmieröl >245°	Raffin. Schmelzpkt.	Spindelöl -245° (rein)	Spindelöl raff. >245° (rein)	Schmieröl >245° (rein)	Schmieröl raff.
	19,8%	18,6%		15,0%	11,0%	10,5%	13,6%	12,6%	10,5%	9,9%
Farbe		blaugrün	gelbgrün	gelb	blaugrün	gelb	blaugrün	gelb[3]	gelbgrün	gelbgrün
Spez.Gew./20°	0,893	0,906	0,904	0,886	0,890	0,888	0,897	0,897	0,908	0,902
Anilinpunkt °C	77,5	96	-	82	102	-	74	-	92	92
Brennpunkt °C	226°	292°	-	228°	290°	-	232°	-	286°	-
Viskosität bei 20°	6,26°E	-	-	5,72°E	-	-	6,37°E	6,21°E	-	-
50°		16,55°E	15,1°E		8,80°E	8,44°E			10,75°E	9,45°E
90°	2,28°E	8,74°E	7,98°E	2,09°E	5,45°E	5,01°E	2,11°E	2,09°E	5,94°E	5,37°E

				10,0[6])
Schmelzpunkt				
Anilinpunkt				
Öl: Gew.% im Anfall	12,2			
Farbe	gelb			dunkelgelb
Spez.Gew./20°	0,790			0,790
Viskosität °E bei 50°	3,11			3,06

Paraffin % Hartparaffin b. °C		7,3	6,5
Spez.Gew./70°/AP. °C		0,785/ 119,5	0,795/ 119,5
Schmelzpunkt °C		53,5	53,5
% Weichparaffin b. °C		8,2	4,5
Spez.Gew./70°/AP. °C		0,787/ 116	0,781/ 103,5
Schmelzpunkt °C		38,8	42,9

Öl zerlegt im Vakuum bei 9 mm in	Spindelöl bis 245°	Schmieröl 245–315°	Paraffin	Spindelöl bis 245°	Schmieröl 245–315°	Paraffin	Spindelöl bis 245° (roh)	Spindelöl roh	Schmieröl 245–315° (roh)	Schmieröl roh
	15,0%	19,5%	12,6%	15,0%	11,0%	10,5%	15,0%	12,8%	10,5%	9,9%
Farbe	gelb	blaugrün	gelbgrün	gelb	blaugrün	gelb	blaugrün	gelb[5])	grün	gelbgrün
Spez.Gew./20°	0,893	0,906	0,904	0,886	0,890	0,888	0,897	0,897	0,908	0,902
Anilinpunkt °C	77,5	96		82	102		74		92	92
	104°	255°		220°	290°		252°		286°	
Brennpunkt °C	226°	292°		6,72°E			6,37°E	6,21°E		
Viskosität bei 20°	6,26°E									
50°		16,55°E	15,1°E	8,80°E	8,44°E				10,73°E	9,45°E
99°	2,10°E	3,74°E	2,98°E	2,85°E	3,43°E	3,01°E	2,11°E	2,09°E	5,94°E	5,37°E
Viskositätsindex		1,96°E	1,91°E		1,66°E	1,65°E			1,73°E	1,67°E
Jodzahl		73	81		93	98			88	90
Stockpunkt	17,1		17,0				18,6	17,9	16,1	
Molgewicht (Siedemeth. Benzol)	-12°		19°	-15°	-14°	14°	-16	-16	-18	16
	316		401	349		430				

1) In Verdünnung mit Benzin 1:2 mit 4 % H_2SO_4 bei Zimmertemp. und anschließend mit 2 % Terrana bei 200° raffin.
2) 91 % Hartparaffin mit Schmelzpunkt 56°
3) 62 % Hartparaffin mit Schmelzpunkt 41°
4) Stockpunkt -16°
5) Säurezahl 0, Verseifungszahl mit $0,5 \cdot 1,04$.
6) Paraffinfraktionierung s. Tab. 46.

Tabelle 4a.

Elementaranalysen der TTH-Abstreifer.

Datum 1943	1.-2.1.	5.-17.1.
Einspritzung	P 1547 M°81 + HGR-Teer (32:68)	
Temp. mV Ofen 1	17,5 - 19	18,5 - 20
" Ofen 2	21,5	22,5
% C	86,77	86,55
H	13,22	13,43
O	0,00	0,18
N	0,062	0,024
S	0,025	0,025
g H auf 100 g C	14,24	15,55
g H disp. auf 100 g C	15,22	15,54

Tabelle 4b.

Paraffinfraktionierung
Datum: 1.2.43
Einspritzung: P 1547-M°8[illegible] + HGR-Teer + Vorkühlerteer
(31:66:3) P 340 A-M°82 (94:6)

Temp. mV. Ofen 1 18,3 mV. Ofen 2 22,5 mV.

10,8 % Paraffin aus Anfall.

Spez.Gewicht: 0,790/70°
Schmelzpunkt: 46°
Anilinpunkt: 115°

Durch Destillation im Vakuum bei 10 mm

	% der Fraktion	% Ges.	Spez.Gew.	Schmp.	AP.	
220-230°	20,0%	20,0%	0,781/70°	40,8°	106,5°	weich
248°	19,7%	39,7%	0,781 "	45,0°	110,5°	
270°	19,9%	59,6%	0,785 "	49,5°	114,0°	hart
295°	19,8%	79,4%	0,791 "	53,5°	118,0°	
Rü.	20,5%	99,9%	0,810 "	59,5°	126,0°	

TITLE PAGE

15. Versuche zur spaltenden Hydrierung von Brüxer Teer bei 250 at über festangeordnetem Kontakt 8376.

Experiments aiming at the splitting hydrogenation of Brüx tar at 250 atm. over solid-bed catalyst 8376.

Frame Nos. 50 - 58

Hochdruckversuche
Lu 556

Ps 16/1 Januar 1950 Stu
50
14.1.43 Gra/Ba

Versuche zur spaltenden Hydrierung von Brüxer Teer (P 1397) bei 250 at über festangeordneten Kontakt 8376.

(15)

Zusammenfassung.

1.) Filtrierter Brüxer Teer mit 11% Asphalt ließ sich bei 250 at über dem Tonerdewolframmolybdänkontakt 8376 bei Durchsatz 0,6 und 21 bis 23 MV (gestaffelt) im geraden Durchgang (Versuchsdauer ca. 10 Tage) ohne Schwierigkeit zu einem asphaltfreien, fast farblosen Produkt mit nur 0,02% Phenolen verarbeiten, das 60-65% bis 325° und ca. 75-80% bis 350° siedende Anteile enthielt. Ein aus dem Anfallprodukt herausgeschnittenes Dieselöl 180 bis 330° hatte Cetanzahl + 30 und Stockpunkt -20°.

2.) Durch Mischen von Originalteer mit Rückführprodukt über 350° im Anfallverhältnis 4:1 bei 100°C werden ca 15% eines asphalt- und aschereichen Niederschlages ausgefällt, der beim Schwelen 60 bis 70% Ölausbeute gibt und sich nach Versuchsergebnissen im Autoklaven mit sehr gutem Asphaltabbau und mäßiger Vergasung hydrieren läßt. Außerdem ist nach einem Versuch von Dr. Bähr der Niederschlag gut als Brikettiermittel verwendbar. Der durch Dekantieren leicht abtrennbare von ca 10 auf 6% s-Asphalt gebrachte Teer enthält nur noch 0,01% Asche, gegenüber 0,1% im Originalteer, scheidet jedoch beim Stehen noch Asphalt aus. Beim Fahren mit Rückführung treten daher Störungen durch Verstopfung der Ansaugleitung zur Pumpe auf.

3.) T.T.-Hydrierversuche mit vorbehandeltem Brüxer-Teer geben bei etwas höherer Temperatur als bei Zeitzer-Teer etwa gleiche Gasölausbeute und gleiche Cetanzahl, weniger Paraffin, dabei mehr Weichparaffin; bei gleicher Spaltung hatte das Schmieröl schlechteren V.I. Aufheizschwierigkeiten treten beim Originalteer und auch beim vorbehandelten Teer nicht auf.

4.) Das gesammelte Mittelöl bis 350° wurde auf Endpunkt 300° redestilliert und über K 6434 gespalten. Trotz der hohen Basenzahl von 73 mg/Ltr. ließ es sich noch verhältnismäßig gut benzinieren (250 at, Durchsatz 1,5 und 21,5 MV). Das Benzin mit Endpunkt 140° und 62% bis 100° siedenden Anteilen enthielt 7% Aromaten und hatte O.Z. Motor 73.

5.) Bei einem Vergleich mit Zahlen aus der Sumpfphase (10 Ltr.-Ofen) ergibt sich, daß Brüxerteer über festen Kontakt schon bei wesentlich tieferer Temperatur gut gespalten wird. Raffination, Aufhydrierung und Vergasung sind bei festem Kontakt günstiger.

6.) Es ist ein Versuch vorgesehen, bei dem das Rückführprodukt über 350° hinter dem ersten Drittel des Kontaktes eingespritzt wird, wodurch voraussichtlich Störungen durch Asphaltausfällung zu vermeiden sind.

gez. Grassel
" Peters

Gemeinsam mit:

Dr. Bähr, Dr. Wittmann,
" Fürst, " Günther,
" Lemme, Ch. Trofimow.
" Schiffmann,

Nachdem der neue Vorhydrierkontakt für die raffinierende Hydrierung von Braunkohlenschwelteer nach dem T.T.-Hydrierverfahren sich als brauchbar erwiesen hatte, sollte der wesentlich asphalt- und phenolreichere Brüxer-Teer über diesen Kontakt raffinierend und spaltend hydriert werden. Ein früherer Versuch, bei dem einem Schwelteer aus mitteldeutscher Kohle ein dem Brüxer-Teer ähnlicher Schwelteer (Hirschfelder-Teer) zugesetzt wurde, gab wesentliche Verminderung der Roh-Schmieröl- und Paraffinausbeute und Gasöl mit tieferer Cetanzahl.

Filtrierter Brüxer Teer mit 11% Asphalt und 0,1% Asche wurde zunächst im geraden Durchgang mit Durchsatz 0,6 und 21 bis 23 MV gefahren. Das Anfallprodukt sah fast farblos aus und hatte ca 62% bis 325° siedende Anteile. Ein aus dem Anfallprodukt herausgeschnittenes Diesel51 180 bis 325° (ca 50% vom Anfall) hatte Cetanzahl > 30 und Stockpunkt - 20°. Die Phenolreduktion 0,02% im Produkt bis 330°, ist gut. Es war darnach zu erwarten, daß bei der Benzinierung günstige Ergebnisse erhalten werden. Nach 10tägigem störungslosen Fahren wurden, um den Gesamtteer zu verarbeiten, die Anteile über 350° zurückgeführt, [redacted]. Doch zeigten sich schon nach sehr kurzer Zeit Verstopfungen in der Leitung vom Ansaugbehälter zur Pumpe, was durch Asphaltausfällung durch das paraffinische Rückführprodukt verursacht wurde.

Aufgrund dieses Verhaltens wurde versucht, den Brüxer Teer durch Behandlung in der Wärme mit Rückführprodukt, über 350° zu entasphaltieren. Originalteer und Rückführprodukt wurden auf 100° erwärmt, gemischt und 1 Stunde bei 100° gerührt. Dabei tritt eine scharfe Schichtentrennung ein, sodaß das entasphaltierte Produkt durch Abgießen abgetrennt werden kann.

Auf beiliegendem Kurvenblatt sind die Gewichtsprozente Niederschlag für verschiedene Mischungsverhältnisse aufgezeichnet. Die Niederschlagsmenge nimmt bei Anwendung von steigender Menge Rückführprodukt linear zu bis bei einem Verhältnis von 2 Teilen Teer und 1 Teil Rückführprodukt das Maximum an Niederschlag mit 24% erreicht wird. Bei weiterer Steigerung des Rückführproduktes sinkt die Menge an Ausgefülltem wieder linear ab. Bei der Behandlung von 4 Teilen Teer mit 1 Teil Rückführprodukt wurde neben viel Asphalt und Festem auch die Hauptmenge der im Teer enthaltenen Asche mit ausgefällt (ca 80- 90% der Gesamtmenge. Auch mit Paraffinen oder anderen paraffinhaltigen Produkten gelingt die Entaschung ebenso gut. Bemerkenswert ist, daß man bei jedem der angewandten Fällungsmittel etwa bis auf 0,01 bis 0,02% Asche im abgegossenem Produkt kommt. Nach einem Mikrobefund von Dr. Lemme ist das Rückführprodukt beim Rühren bei 100° für sich beständig, während der Originalteer ohne jeden Zusatz Flockenbildung gibt. Die stärkste Abtrennung trat bei 4 Teilen Rückführprodukt mit 1 Teil Teer ein, wobei der dicke Bodenbelag auch in der Wärme nicht mehr mischbar war. Die nach der oben geschilderten Weise entasphaltierten Produkte waren noch nicht stabil und flockten beim Stehen noch Asphalt aus.

In Tabelle I sind Vakuumsiedekurven und Elementaranalysen vom Originalteer, Rückführprodukt, von mit Rückführprodukt entaschtem Teer und vom ausgefällten Niederschlag zusammengestellt. Zwischen Originalteer und entasphaltiertem Teer sind in Asphaltgehalt, Siedekurve und Elementaranalyse deutliche Unterschiede, am größten sind sie im Aschegehalt, der im entaschten Produkt nur etwa 1/10 beträgt. Im ausgefälltem Niederschlag (Asphalt) ist der Asphalt und vor allem die

Asche sehr stark angereichert und die Elementaranalyse weist die höchsten Gehalte an Sauerstoff und Stickstoff auf, dementsprechend ist hier der disponible Wasserstoff am geringsten. Wie zu erwarten war, hat das Rückführprodukt den höchsten Wasserstoffgehalt und ist beinahe frei von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel.

Der mit dem Rückführprodukt ausgefällte Niederschlag (Asphalt) gibt beim Schwelen in der Fischerretorte ca 65 - 70% Öl.

Bei der Hydrierung im Drehautoklaven bei 600 atm ließ sich der Asphalt gut abbauen (95%) und ergab 78% Öl mit noch 1,5% Asphalt. Das Öl hatte ca 50% Benzin - Mittelöl bis 325° und die Vergasung war mit 11,6% normal.

Ferner wurde der Niederschlag, der einen Erweichungspunkt von + 64,5° besitzt von Dr. Bähr als Brikettiermittel für Steinkohle (Königin Luise) geprüft. Bei 10%igem Zusatz konnten feste Briketts hergestellt werden, die beim Verschwelen einen Koks von guter Beschaffenheit gaben.

Infolge seines hohen Gehaltes an sauren Bestandteilen (Phenolen) nimmt der Brüxer Teer beim Lagern durch Korrosion beträchtliche Aschemengen auf, die durch Filtration nicht ohne weiteres entfernbar sind. Diese zum größten Teil als Eisenphenolat vorliegende Asche wird in der Vorheizschlange oder im Ofeneingang frei, setzt sich auf und zwischen die Kontaktpillen und kann neben Abklingen des Kontaktes auch zu Störungen durch Verstopfungen führen. Durch die Wärmebehandlung des Brüxer Teeres mit Rückführprodukt wird die Asche auf den 10. Teil vermindert, sodaß der Aschegehalt wie bei filtriertem Schwelteer aus mitteldeutscher Kohle z.B. bei Zeitzer Teer liegt, der über festen Kontakt großtechnisch verarbeitet wird.

Da der frische Teer sicher weniger Asche enthält, steht der Verarbeitung des Brüxer Teeres über festangeordneten Kontakt grundsätzlich nur der Asphaltausflockung durch das Rückführprodukt entgegen. Man wird deshalb entweder das Rückführprodukt für sich verarbeiten oder man wird es z.B. erst hinter dem ersten Ofen einspritzen, wo vermutlich keine Gefahr der Ausflockung mehr besteht.

Eine wesentliche Vereinfachung wäre es für die Verarbeitung über festen Kontakt nur den Dünnteer einzusetzen und den aschen- und asphalthaltigen Dickteer für andere Zwecke zu verwenden.

Die mit teilweise entaschtem und entasphaltiertem Teer erhaltenen Hydrierergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind Zahlen, die mit Zeitzer Teer unter ähnlichen Bedingungen erhalten wurden angeführt. Da beim vorbehandelten Brüxer Teer die Zusammensetzung des jeweiligen Einspritzproduktes, das anfangs nur in kleineren Chargen hergestellt wurde, schwankte und auch durch die hin und wieder auftretenden Störungen durch Asphaltausflockung beeinflußt wurde, sind diese Zahlen mit einem gewissen Vorbehalt wiedergegeben.

Nach diesen Ergebnissen dürfte der vorbehandelte Brüxer Teer etwas schwerer spalten als Zeitzer Teer. Bei etwas höherer Temperatur wurde etwa gleiche Gasölausbeute und Cetanzahl wie bei Zeitzer Teer erhalten. Infolge seines geringeren Paraffingehaltes ist die Paraffinausbeute beim Brüxer Teer geringer, jedoch der Weichparaffinanteil höher. Bei geringer Spaltung ist die Hohschmierölmenge kaum verschieden, während stärkere Aufspaltung beim Zeitzer Teer Verbesserung

in V.I. bringt, bewirkt sie beim Brüxer Teer starke Verschlechterung. Man wird deshalb Produkte von Typ des Brüxer Teeres nicht auf Kraftstoff, sondern zweckmäßiger auf Gasöl oder besser Mittelöl verarbeiten und letzteres auf Benzin spalten.
Es ist noch zu bemerken, daß weder mit Originalteer noch mit dem vorbehandelten Teer Aufheizschwierigkeiten auftreten.

Aus einer kurzen Versuchsperiode wurde das Mittelöl bis 350° gesammelt und nach Redestillation auf Endpunkt 330° mit 6434 auf L-Benzin weiterverarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 enthalten. Die Temperatur des Ofens mußte in kurzer Zeit von 19 auf 21 MV und bei Einsatz der Rückführung weiter auf 21,5 MV erhöht werden. Bei dieser Temperatur war es möglich bei Leistung 0,7 ohne Abklingen zu fahren. Bei einer Benzinkonzentration von 50-53% wurde ein Benzin mit 62% bis 100° und Oktanzahl M 73 erhalten. Die Vergasung war 22,2% auf C_4 freies Benzin + Vergasung. Trotz der verhältnismäßig hohen Basenzahl von 73 mg/Ltr. ließ sich dieses Mittelöl noch gut benzinieren. Durch geringe Schwefelsäurewäsche könnte die Basenzahl herabgesetzt werden, sodaß dann die Verarbeitung bei normaler Temperatur möglich wäre.

In Tab. 4 sind einige über festangeordneten Kontakt mit Brüxer Teer erhaltene Zahlen mit solchen aus dem 10 Ltr.-Sumpf-Ofen verglichen. Man sieht, daß fester Kontakt schon bei wesentlich tieferer Temperatur den Brüxer Teer gut spaltet. Erhöhung des Durchsatzes wäre beim festen Kontakt auf Kosten der Konzentration noch möglich gewesen, wobei dann praktisch die gleiche Leistung wie im 10 Ltr.-Ofen erreicht worden wäre. Die Raffination und Aufhydrierung ist über festen Kontakt besser, ebenso die Vergasung niedriger.

Tabelle I.

	Brüxer Teer P 1797	P 397/8376 Mischführprod. >350	Durch Mischen 4 : 1 entascht und entasphaltiert	Ausgefällter Asphalt aus Brüxer Teer
Spez. Gew.	1,011/50°	0,877/50°	0,972/50°	1,025/100°
S-Asphalt	9,5%	0,4%	6,4%	88,9
Asche	0,1	0	0,01	1,62
Vakuum Dest.	11 mm	12 mm	9 mm	
Siede Beginn	118°	197°	109°	
bis 225°/sp. G./40°	42,0/0,975	24,9/0,904	42,6/0,957	
bis 275°/sp. G./60°	68,3/0,959	75,5/0,867	78,3/0,939	
bis 325°/sp. G./90°	86,2/1,00	96,4/0,834	90,4/0,955	
Elementaranalyse	% auf 1000	% auf1000	% auf 1000	% auf 100
C	83,04 100,0	87,31 100,0	83,73 100,0	80,54 100,0
H	9,20 11,08	12,58 14,41	10,06 12,01	8,04 9,98
O	6,85 8,24	0,08 0,09	5,51 6,58	10,08 12,52
N	0,52 0,63	0,016 0,018	0,41 0,49	0,97 1,20
S	0,39 0,47	<0,01 <0,01	0,29 0,35	0,37 0,45
H dispon.	- 9,88	- 14,4	- 11,06	- 8,12

Tabelle II.

T.T.-Hydrierung von Zeitzer und Brüxer Teer mit Kat. 8376.

Einspritzprodukte.

	Zeitzer Teer P 1517 filtriert	Brüxer Teer P 1397 filtriert
% Festes	0,13	3,2
% Asche A.Gs.	0,02	0,1
a-Asphalt	1,6	11,0
Paraffin	10,2(+55,4)	5,0
Spez.Gew.	0,936/50°	1,028/50°
% - 180°	5,4	0
% - 325°	41,2	27,3
Phenole i.Mittelöl	23,0	40,6
A.P. entphenoliert	+13,2	+24
gH/100g C	12,37	11,49

Anfallprodukte.

	Zeitzer Teer P 1517 filtriert	Brüxer Teer P1397 filtriert	Zeitzer Teer P1517 filtriert	Brüxer Teer P1397 filtriert
Temperatur	20/20°/21,5MV 402°C	20° - 22,5MV 417°C	21/22MV 416°C	22°-24MV 447°C
Durchsatz	0,55	0,55	0,55	0,55
% CS_2 Zusatz	0,4	1,0	0,4	1,0
	Ger.Durchg.	Rückführg.	Ger.Durchg.	Rückführg.
Ausbeute				
% Gasöl	54,2	55,2	68,5	70,4
Getanzahl	37,0	36,5	39,5	38,5
%Phenole i.M-Öl	0,21	0,27		
Stockpkt.	-15	-20	-18	-23
% Hartparaffin	15,5 / 20,1	13,6 / 18,4	13,6 / 17,8	11,6 / 16,7
% Weichparaffin	4,6	4,8	4,2	4,5
% Rohschmieröl	14,0	18,07	8,3	7,5
V.Z.	+18,0	+21	+50	+7
Vergasung a.Einspr.	0,7-2,1	3,7	3,1	
Ofen (Ofenblatt)	15(4588)	16(4551)	15(4588)	16(4551)
Datum	v.26.5.42	v.19.4.42	v.24.6.42	v.11.5.42

Tabelle XII.

Benzinierung von 3576 B-Mittelöl aus Brüxer Teer.

Einspritzprodukt:	B-Mittelöl
Redestilliert vom:	15.3.42
Kontakt Nr.:	6434
Zusammensetzung: Spez. Gew/AP	860/ ÷ 35
Beginn/Endp	128/317
N-Lu/Ma	0,026%/73,0 mg
Phenole	0,182
Druck	250
Temperatur	21,5
Durchsatz	1,5
Gas : Öl	1 : 3
Spezifisches Gewicht	0,773/20
Benzinkonzentration (E-130)	34
Leistung	0,48
% Vergasung/B-V (stabilis.)	22,2
Gesamt-C_4 im Gas	-
i-C_4 im Gesamt-C_4	
Benzin spez. Gewicht	0,722
Anilinpunkt I/II	÷49,0/54,0
Siedebeginn °C	62
% - 70°C	6,0
% -100°C	62,0
% -150°C	94,0
Endpunkt	188/98
Dampfdruck	
Zusammensetzung	
Paraffine	44,5
Naphthene	47,0
Aromaten	7,8
Ungesättigte	1,5
Oktanzahlen	
Motor-Methode	73,1
Motor-Methode + 0,12 Blei	-
Mittelöl spez. Gewicht	0,816/20
Anilinpunkt	÷ 44,0
Ofen / Datum	5 v. 26.3.42
Betriebsstunden	192
Ofenblatt	4561
Bemerkungen	
CS_2-Zusatz	0,75%
Rückführung	2 : 1

Tabelle XV.

Sumpfphase und fester Kontakt bei Brüxer Teer.

	Sumpfphase 10 Ltr. Ofen	Fester Kat. (Gerader Durchgang)
Katalysator	0,5% Grude-Fe-NaOH 0,5% elem. Schwefel	K 8376 T P1
Temperatur:	24,5MF (466°C)	21°-23,0MF (426°C)
Durchsatz	0,95	0,6
Gas	x 2,5	x 3
Druck atm	250	250
Anfallprodukte		
% Bi - 200°	11	ca 20
% - 350°	50	75
Gas. Leistung -350°	0,75	0,42
Kernleistung -350°	0,3 - 0,35	0,20
Anilinp.v.M'öl	- 32 (entph.)	- 40
Phenole i.M'öl -350°	ca 18	0,02 - 0,05
Vergasung a. Gas.Leistung-350°	10	7,1
Gasöl %	40	51
Cetanzahl	ca 25	30
Stockpunkt	0	- 2°

Mischung von Britton Tex P 1899 mit 85% Rückfuhr-Produkten > 350°

6,5 %

12,0 %

17,0 %

24,0 %

14,5 %

11,5 %

6,5 %

4,0 %

0 5 10 15 20 25 Gew.% Naphthalin

0 100
10 90
20 80
30 70
40 60
50 50
60 40
70 30
80 20
90 10
100 0

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

TITLE PAGE

16. Vergleichende TTH-Versuche.
Comparative TTH-experiments.

Frame Nos. 59 - 62

Hochdruckversuche
Lü 558

59

26. September 1942 Ps/Ki

(16)

Vergleichende T-T-H-Versuche mit den Kontakten 5058 und 7846 W (8376)

(Ergänzung zum Bericht Dr. Eisenhut Ei/Pf 24.9.1942 (20621 i)

T-T-H-Einspritzprodukt Zeitz (P 1517 filtriert vom 4.4.1942) wurde in 200 cm³-Öfen bei 250 at einmal mit Katalysator 5058 und in einem Parallelversuch mit dem neuen Vorhydrierkontakt 7846 W unter T-T-H-Bedingungen verarbeitet. Innerhalb 56 Tagen (5058) bzw. 70 Tagen (7846 W) konnte ohne wesentliches Abklingen gefahren werden. Die Ofentemperatur wurde bei beiden Versuchen so eingestellt, daß bei Durchsatz 0,55 das spez. Gewicht des Ofenanfalls ca 0,820 war. Die Temperatur bei Katalysator 5058 war dabei 17,5 - 19 mV (gestaffelt), bei Katalysator 7846 W 20,5 bis 21,5 mV.

Nach Untersuchungen von Dr. Eisenhut (Zus. Ei/Pf vom 24.9.42 20621 i) scheint die Ölabtrennung bei dem 7846 T-T-H-Produkt besser zu gehen als bei dem 5058 Produkt. In anliegender Tabelle sind die Versuchsbedingungen angegeben, unter denen die von Dr. Eisenhut untersuchten Produkte gewonnen sind.

Außerdem sind in der Tabelle einige Daten einer Untersuchung angeführt, die Dr. Schiffmann mit Produkten der gleichen Versuche aus einer späteren Versuchsperiode ausgeführt hat.

Nach dieser Untersuchung ist die Ausbeute an Rohparaffin, bei etwa gleichem Schmelzpunkt, beim 7846 Versuch 1 % niedriger als beim 5058 Versuch. Über Katalysator 7846 wurde aber 15,5 % Rohschmieröl mit Anilinpunkt 93° gegenüber 8,8 % mit Anilinpunkt 101,5° beim 5058 erhalten. Die Viskosität der beiden Öle ist mit ca. 5,0 und ca. 5,5 bei 50 etwa gleich, der V.I. mit 50 aber beim 7846 Schmieröl wesentlich niedriger als beim 5058 Produkt mit 69.

Schreibfehler unter 3,5 beseitigen

Aus dem 7846 Anfall wurden 68,5 % Gasöl mit Anilinpunkt 55,2 abgetrennt während der 5058 Versuch 62,5 % Gasöl mit dem wesentlich höheren Anilinpunkt 60,4 lieferte.

gez. Peters

TTH bei 250 at mit Kat. 5058 und 7846 W

Kontakt	5058	7846 W = 8376
Temperatur gestaffelt mV	17,5 bis 19,0	20,5 bis 21,5
Durchsatz cm³ H_2/kg Prod.	0,55 3	0,55 3
Probe an Dr. Eisenhut von Betriebsstunden [1] vom	120 - 130 12.-16.6.1942	1450 - 1550 12.-15.6.1942
Spez. Gew. Anfall	0,824	0,822
Farbe	weiß bis gelblich	weiß bis gelblich
ASTM Siedebeginn	ca. 120°	ca. 130°
% bis 180°	8	11
% bis 325°	53	61
% bis 350°	62	65
A.P. bis 350°	52	51
Phenole M'Öl 180-350°	0,8 bis 1,2 %	0,16 bis 0,2
Stickstoff M'Öl -350°	0,008 % / 13 mg/Ltr.	0,008 / 12 mg/Ltr.
Vergasung / Einspr.	1,8 %	3,2 %
Untersuchung von		
Dr. Schiffmann/Betr. Stdn	1525	1650
% Gasöl / AP/Stockp.	62,5 % / 60,4 / - 19	68,5 % / 55,2 / - 18°
Rohparaffin 5° %/SmP	14,6 % / + 54°	13,6 % / 54,6
-20° %/ SmP	4,7 % / + 38°	4,2 % / 36°
Rohschmieröl % / AP	8,8 % / 101,5°	15,5 % / 193°
°E/50°	ca. 5 bei 50°	ca. 5,5 bei 50°
Stockpunkt / V.I.	-13° / 69	- 14° / 50
Ofen / Blatt	17 / 4612	15 / 4588

1) Vgl. Zusammenstellung Eisenhut v. 24.9.42 206211.

24603

X/XI
Hochdruckversuche
Lu 558

H. D. Peters

24. 9. 1942. Ei/Pf.

61

Neue TTH-Versuche mit Kontakt 5058 und Kontakt 7846.

Untersuchungsergebnisse des Ofenanfalls von Ofen 17 v. 12.-16.6.42 (5058)
und " " 15 v. 12.-15.6.42 (F 7846)

Der jeweilige gesamte Ofenanfall wurde durch Destillation in Benzin, Mittelöl und einem Abstreifer Rückstand zerlegt. Letzteres wurde mit Propan in zwei Stufen entparaffiniert, wobei in der zweiten Stufe die Entölung sowohl durch Wiederauflösen des Paraffins als auch durch Anmaischen des Paraffingatsches der ersten Stufe (Fahrweise Zeitz) durchgeführt wurde. Die Entparaffinierung und Entölung geschah im Kippfilter, die Ergebnisse sind also gegenüber der technischen Fahrweise etwas zu günstig. Das jeweils anfallende Reinparaffin der Stufe II aus den Wiederauflösungsversuchen wurde zur Oxydation nach Oppau gesandt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liegen noch nicht vor. Die Paraffine dürften sich wohl als brauchbar erweisen.

Bemerkenswert für die beiden Kontakte ist, daß die absolute Paraffinmenge in beiden Anfallprodukten die gleiche ist, obwohl Kontakt 7846 mehr spaltet und auch besser hydriert, wie aus den Daten für das entparaffinierte Öl und auch für das Paraffin ersichtlich ist. Letzteres hat gegenüber dem Paraffin, mit Kontakt 5058 gewonnen, ein um 0,003 niedrigeres spezifisches Gewicht bei 70° bei gleichem Schmelzpunkt. Die Ölabtrennung scheint bereits in der ersten Stufe beim Produkt mit Kontakt 7846 leichter zu gehen, da es in dieser Stufe relativ ölfrei anfiel. Es stellt in seiner Gesamtheit ein Spindelöl dar, während das entparaffinierte Öl mit Kontakt 5058 ein leichtes Maschinenöl ist.

Ob Unterschiede hinsichtlich der Paraffinqualität bei den beiden Entölungsmethoden (Wiederauflösen oder Anmaischen) bestehen, konnte nicht eindeutig geklärt werden, da die jeweils angewandten Propanmengen bei den beiden Stufen nicht genau gleich waren. (Wiederauflösen 300 % Propan, Anmaischen 200 % Propan). Immerhin ergaben sich aber namentlich beim Paraffin mit Kontakt 7846 im Reinheitsgrad der anfallenden Paraffine der Stufe II ziemliche Unterschiede, auf die hier hingewiesen werden soll. (d_{70} : 0,778 beim Wiederauflösen gegenüber d_{70} : 0,782 beim Anmaischen.) Beim Kontakt 5058 sind die Unterschiede geringer.

Die Untersuchungsergebnisse sind im Einzelnen für beide Produkte aus beigefügter Tabelle ersichtlich.

*

1 Tabelle.

gez. Eisenhut

2/0671

Tabelle.

	Ofen 17 v. 12.-16.VI.42 Kont. 5058	Ofen 15 v. 12.-16.VI.42 Kont. 7846
Zerlegung durch Destillation.		
Einfüllung:	9 000 g	8 730 g
Benzin - 200	123 g = 1,3% d_{20}: 0,781	592 g = 6,7% d_{20}: 736
200 - 220° H_2O Dpf Vak.	4999 g = 55,5% " : 0,854	4537 g = 52,0% " : 0,852
>220	3740 g = 41,7% " : 0,832	3570 g = 41,0
	8862 98,5%	8699 g = 99,7
Eigenschaften des Rückstandes	d_{70}: 0,832 Paraffingehalt: 43,2% Smp.52°	d_{70}: 0,827 Paraffingehalt: 42,8 % Smp.51°
Entparaffinieren des Rückstandes in 2 Stufen (0,2 % Paraflowzusatz)		
Stufe I		Stufe I
K-743 bis K-747 entp.Öl	52,8%	K 748-K 751 entp.Öl: 57,8%
Paraffin Stufe I	47,2% d_{70}: 0,791 Smp. 51,4 A.P. 112 Ölgeh.: -	Paraffin: 42,2% d_{70}: 0,779 AP 112 Öl 7 %
Stufe II durch Wiederauflösen		Stufe II durch Wiederauflösen
K-451 bis K-763	40,2 % d_{70}: 7805 Smp.52 AP -	40,6 % d_{70}: 0,778 AP 112 Smp. 53°C
Eigenschaften der Produkte beim Entparaffinieren des Rückstandes nach Fahrweise Zeitz (Anmaischen) (0,2 % Paraflowzusatz)		
1) Filtrat Stufe I		
d_{70}	0,873	0,867
St.-Pkt.	-10	-9
Visc. 20°C	13,65°E	5,18°E
50°C	3,2 °E	1,9 °E
V.I.	30	?
2) Paraffin Stufe II	K-754	K-753
d_{70}	0,781	0,782
Smp.	534	51
St.-Pkt.	—	—
Ausb.	40,2% = 16,8% d.Ofenanfalls	43 % = 17,6% d.Ofenanfalls
Z.Oxydation Vak.Zerlegungs Paraff. St.II		
Fraktion 0 - 95 %		
d_{70}	0,780	0,777
Smp.	53,0	53
A.P.	113	112
Ölgehalt	4,9 %	4,6 %
Oxydationstest Opcau		

TITLE PAGE

17. Verarbeitung von Brüxer Teer.
Working of Brüx tar.

Frame Nos. 63 - 68

Hochdruckversuche Lu 558. 30. Januar 1942. Hu/Le.

(17)

Besprechung am 30.1.1942 in Lu 558
über die Verarbeitung von Brüxer Teer.

Anwesend: Dr. Döllein, Leuna
Dr. Huthwelker, Pölitz
Dr. Simon, Lu
" Gesing " (zeitweise)
" v. Hartmann "
" Grassl "
" Schiffmann "
" Hupfer "

A. Eigenschaften des Teeres.

Versuche mit Teer der kürzlich angefahrenen Schwelerei Brüx sind von Pölitz und Lu bei 600 atm, von Me bei 300 atm angestellt worden. Die den einzelnen Versuchsstellen zugegangenen Teersendungen unterschieden sich nicht allzu sehr voneinander, dagegen enthielten sie merklich mehr Asphalt und Phenole als die früheren probeweise aus Brüxer Kohle gewonnenen Teere.[1]

Untersuchende Stelle / Ankunft der Probe		Lu 3.9.39	Lu 6.11.41	Me Nov. 41	Pö Nov. 41
spez. Gewicht/50°		1,007	1,030	1,027	1,020
Benzolfestes	%	0,67	0,6	0,5	1,2
Asche im Ganzen	%	0,2	0,1	0,2	"
Öl	a-Asphalt %	6,4	11,3	16,0	12,5
	-325° %	36,1	28,8	28	35
Mittelöl -325° roh	spez. Gew./20°	0,993	1,020	"	"
	Phenole %	37	45-51	"	54
Mittelöl entphenolt	spez. Gew./20°	0,916	0,98	"	0,942
	Anilinpunkt °	16,3	24,2	"	24
Schweröl	spez. Gew./100°	0,991	1,005	"	1,016
Phenole im Ganzen	%	"	"	24	"
Paraffin	%	"	5	"	5,2
Festes (Xylol-Alkohol)	im Originalteer %	"	"	0,12	"
" " "	im geschleuderten Teer %	"	"	0,02	"

19 inzwischen in Pölitz eingetroffene Kesselwagen enthielten im Durchschnitt 18 % Asphalt und 53 % Phenole im Mittelöl.

1) Die damals nach Lu und Me gesandten Proben waren [illegible] recht unähnlich

Dülfer: A. Destillationsversuche.

Destillationsversuche sind mit früheren Teerproben in einer Pipe-Still-Anlage unter Atmosphärendruck vorgenommen worden. Nach 8 Std. hatten sich die Raschigringe zugesetzt, die Schlange war nicht zugegangen. Schon das Erhitzen im Labor. auf 280 - 300° liess das Pyridinfeste und den Asphaltgehalt ansteigen. Die neue Probe zeigte sich im Labor. noch wärmeempfindlicher. Offensichtlich handelt es sich um "ungereiften" Teer. Korrosion wurde bei der Destillation nicht beobachtet, dagegen von der Materialprüfung in besonderen Versuchen festgestellt. Aufheizversuche in einer Schlange im Bleibad zeigten mit verschiedenen Sendungen des Teeres sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Gründe hierfür waren nicht festzustellen.

Die Verdünnung mit Abstreifer dürfte keine Verbesserung bringen, denn mit Rückführung über 350° ging die Destillation noch schneller zu.

v.Hartmann: Der Brüxer Teer hat sich sowohl jetzt wie früher in der Blase in Lu störungsfrei und mit normalen Verlusten destillieren lassen. Von der neuen Sendung wurden in einer Blase 49 % = Mittelölgehalt -350° abgefahren. Dass dabei eine Krackung stattgefunden hat, zeigt die Analyse des Rückstandes:

Festes (Benzol und Tetralin-Kresol)	%	6,9
s-Asphalt im Öl	%	20
- 350°	%	35

Dülfer: Ein solcher Rückstand würde eine kontinuierliche Anlage verstopfen und auch aus einer Blasendestillation keinen flüssigen Rückstand abziehen lassen. Es kommt demnach z.B. höchstens eine Vakuumdestillation in Frage. Andere Destillationsversuche erscheinen zwecklos.

v.Hartmann hält es demgegenüber für nicht ausgeschlossen, dass sich geeignete Bedingungen für eine kontinuierliche Blasendestillation des Teeres finden lassen.

Simon. Eine Änderung der Teerkondensation in Brüx käme nur dann in Frage, wenn dies für den Hochdruck greifbare Vorteile bringen würde.

C. Hydrierversuche.

Die Einzelheiten über die verschiedenen Versuche zur hydrierenden Vorarbeitung sind in der anliegenden Tabelle aufgeführt.

V.Hartmann

Zu Vers. 1). Der Versuch ist störungsfrei gelaufen. Die Breischlange hatte nach Ausbau am Ausgang eine lichte Weite von 5 mm gegen 10 mm bei Einbau, die Volumenabnahme betrug 50 %. Die Kruste hat daher über die ganze Länge gleichmässig zugenommen, ebenso nach im Übergang zum Ofen hin.

Zu Vers. 2). Nach 10 Tagen wurde auf Kontakt aus Brüxer Grude umgestellt. Der Ausbau war nicht einwandfrei, da Druckdifferenz wohl im Ofen unten auftrat und die Schlange schliesslich zuging. Die Schlange hatte am Ein- und Ausgang das gleiche Aussehen wie nach dem 1.Versuch. Wenn man annimmt, dass die Verkrustung gleicher Art [1] war, dann errechnet sich die Volumenabnahme zu ca. 30 %. Das wäre zwar günstiger als im 1.Versuch, doch lässt sich hieraus noch nicht mit genügender Sicherheit auf einwandfreie Verarbeitbarkeit des Teeres nach diesen Bedingungen schliessen. Nach gleicher Fahrzeit beträgt bei der Steinkohlenhydrierung die Volumenabnahme nur rd. 15 %.

Döllein.

Zu Vers. 3). Nach 4 Tagen trat Druckdifferenz in der Vorheizschlange auf. Die Schlange war praktisch zugegangen. Sie wurde zersägt, ausgebohrt und mit einem Magnet das Eisenpulver entfernt. Die Schlange enthielt 330 g Kruste von folgender Zusammensetzung:

Benzolfestes	92 %
Pyridinfestes	91 %
Asche i.Festen	86 %
darin Fe	53 %
Sulfid-Schwefel	25%
Gesamtschwefel	31 %
CaO	0,5 %

Das letzte Stück am Schlangenausgang war krustenfrei.

Zu Vers. 4). Mit Molybdänkontakt hat der Ofen besser gearbeitet, sodass die Temperatur niedriger gehalten werden konnte.

---

1) Analysen liegen noch nicht vor.

Die Schlange war beim Ausbau noch etwas stärker verkrustet.

Benzol- und Pyridinfestes	87 %
darin Asche	54 %
darin Fe	50 %
" Sulfid-Schwefel	20 %
" Gesamtschwefel	28,3 %
" CaO	0,8 %
" CO_2	0,5 %

Es hat sich demnach nicht um Kontaktabsitzen gehandelt, sondern vermutlich wurde im Teer vorhandenes Eisenphenolat zersetzt und angekrustet.

Zu Vers. 5). Mit Schwefel wurden nur 65 g Kruste nach 3 Wochen Fahrzeit gefunden. Wahrscheinlich wird das bei dieser Fahrweise entstehende FeS durch den Ofen durchgeschwemmt.

Analyse der Kruste:

Benzolfestes	98 %
Pyridinfestes	97,5 %
darin Asche	80 %
darin Fe	38 %
" Gesamtschwefel	21 %
" CaO	1 %

In einer Teerprobe wurden 84 mg Asche/100 g mit 22,7 % Fe gefunden, die sich nach 14 Tagen Aufenthalt im Kesselwagen auf 107 mg Asche/100 g mit 23,9 % Fe erhöhten. Der Fe-Gehalt hat also in dieser Zeit von 19 auf 25,7 mg/100 g Teer zugenommen, was erhebliche Korrosion anzeigt.

Zugabe von Schwefel zur Verminderung des Eisenabsitzens hat sich auch bei Steinkohlenteer aus Hauxel und bei Rheinischer Braunkohle bewährt. Zwar bewirkt elementarer Schwefel Polymerisationen aber die Vorteile - einschliesslich der Kontaktwirkung überwiegen. Brüxer Teer wurde auch durch Sättigen mit H_2S auf 0,66 % S gebracht. Der Effekt war geringer als der von elementarem Schwefel.

v.Hartmann: Bei diesen Versuchen von Leuna war das Rückführgleichgewicht nicht erreicht. Nach Durchsatz und Leistung ist auf einen Schwerölüberschuss von rd. 50 % gefahren worden.

Huthwelker: Durchsatz 2,0 wäre technisch kaum erreichbar.

Zu Vers. 6). Die Schlange war zu 35 % voll und nahm auch

durch Ausäussern nicht wieder das Anfangsvolumen an. Die Kruste scheint also z.T. organisch gewesen zu sein.

Zu Vers. 7). Der Versuch wurde abgestellt, weil die Temperaturdifferenz Sa/Mg so hoch gestiegen war, dass eine Schädigung der Schlange vermutet werden musste. Die Schlange hatt 44 % ihres Volumens verloren, doch liess sich mit N_2 noch dickes teerartiges Produkt herauspressen. Da die Badelemente bis zu 26 mV angezeigt haben, ist der Versuch hinsichtlich Vorheizerverkrustung nicht als massgeblich anzusehen.

Simon: Ähnliche Schwierigkeiten wie hier mit Eisen haben sich bei früheren TTH-Versuchen mit Teer gezeigt, der in verzinkten Fässern geliefert war. Die Kontaktschädigung durch Zn liess sich durch Verwendung eines kleinen Abscheiders zwischen Schlange und Ofen unterbinden.

Nach allgemeiner Ansicht muss es möglich sein, für den Brüxer Teer geeignete Verarbeitungsbedingungen zu finden. Da er eine recht hohe Wärmetönung zeigt wird der Vorheizer niedrig gefahren werden können, wenn auch vielleicht nicht so tief, wie es in der Kleinapparatur Me unter Verwendung eines Bleibades gelang.

Folgende Versuche wurden abgesprochen:

Brüxer Teer Original auf Benzin und Mittelöl

a) bei 200 atm (Me und Lu)
b) bei 600 atm (Pö und Lu)

Bedingungen:

Ofentemp. max.	24,5 mV	
Schlange "	22 mV	bezw. so tief wie möglich.
Durchsatz	rd. 1,5	
Abschlammrückführung	1 : 0,5	
Eisenkontakt a/Teer	0,5	%
Schwefel a/Teer	0,5	%
Festen im Abschlamm	25	%
Gas cbm/kg Teer	2,6	

Versuchsdauer je 3 Wochen.

Ferner soll versucht werden durch Me von Brüx mittelölarmen Teer zu erhalten, von dem vermutet wird, dass er weniger hydriert und infolgedessen weniger Ö enthält. Mit diesem Teer wären entsprechende Versuche durchzuführen.

Lu wird weiterhin mit dem Originalteer einen Druckdestillationsversuch unternehmen und die chemische Entaschung mit HF, +

Hydrierversuche mit Brüx

Lfd.Nr.	1	2	3	4	5[1]	6	7
Ausgeführt von	Lu	Lu	Me	Me	Me	Pö	Pö
Bedingungen:							
Brüxer Teer	Orig.	getoppt -350°	Orig.	Orig.	Orig.	Orig.	Orig.
Druck atm	600	600	300	300	300	600	600
Durchsatz	1,5	0,78	2,0	2,0	2,0	1,5	1,5
Schweröl-Rückführung	70:	0	0	0	0 bzw. 75:25		25
Abschlamm-Rückführung	1		0	0	0 bzw. 1:0		0
Gas cbm/kg Teer							2,0
Kontakt Eisen-Grude alk. %	1,0		0,5	"	0,5	5	0,5
Molybdän-Grude %	"	"	"	0,25	"		"
Schwefel %	"	"	"	"	0,5		0,5
Temperatur Schlange mV	23,5	23,5	2	21,9	22,0		"
Ofen mV	24,7	25,0	1	23,8	23,9		24,2
Versuchsdauer Tage	25	17	4	4	4+4+13	30	12
Ofen.Vol. Ltr.	8	8	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0
Ergebnisse:							
Gesamtleistung	1,2	0,66	"	"	"	0,90-0,92	0,95
Neuleistung <350°	0,58	"	0,43	0,55	0,5 bzw. 0,55	0,38	0,4
Vergasung %	7	11,5	"	"	"	"	"
auf Neuleistg.+Verg. %	14	"	"	"	"	"	"
Benzin <200° im Ölgewinn %	18	24	"	"	"	"	"
Neuabschlamm % v.Frischöl	12	8	2,5	1,25	"	10	3
Farbe	blau-grün	blau-grün					
im Abschlamm % Festes	12-15	14	25	25	"	6-7	15
% Mittelöl	40	30	"	"	"	20	"
Asphaltabbau %	99	99	"	"	"	gut	gut

1) a) 4 Tage ohne Rückführung,
b) 4 Tage mit " v.Abschlamm
c) 13 Tage mit Rückführung v.Abschlamm und Schweröl.

TITLE PAGE

18. TTH-Verarbeitung von Druckdestillat aus Deubener Teer über Kontakt 6719.
Working of pressure distillate from Deuben tar over catalyst 6719 by the TTH process.

Frame Nos. 69 - 75

Hochdruckversuche
Gth. Nr. 558.

Frl. Dr. Höring

26. März 1940/Pr.

69

TTH-Verarbeitung von Druckdestillat aus Deubener Teer

über Kontakt 6719.

(18)

Zusammenfassung.

Wir erhielten von Dr. Rank Druckdestillat aus Deubener Teer (P 1206) zur TTH-Verarbeitung auf gutes Paraffin und Gasöl + Schmieröl + Benzin als Nebenprodukte. Nach Auswertung älterer Versuche war ein gutes Paraffin [1]) zu erwarten, wenn der Anfall ein spezifisches Gewicht von weniger als 0,830 bei 50°C hat. Diese Zahlen wurden erreicht unter folgenden Bedingungen:

	I	II
Kontakt	6719	6719
Druck	250 at	250 at
Durchsatz	0,6	0,8
cbm Gas : kg Prod.	3,0	3,0
Temperatur, gestaffelt		
MV	18,5-20,5	19-21
°C	367-400	375-408
Zusatz	1 % CS_2	1 % CS_2

Hierbei wurden Anfallprodukte erhalten mit dem spezifischen Gewicht 0,818-0,826 bei 50°C. Sie wurden fraktioniert in sehr gutes Gasöl (Cetan-Zahl über 50), Paraffin (bei + 5° und -20° gefällt) und Rohschmieröl mit V.I. zwischen 65 und 95.

Während der Versuchsdauer von 1200 Stunden war kein Kontaktabklingen zu beobachten. Der Ausbaubefund des Kontaktes war unbefriedigend.

---

[1]) Das Gesamt-Paraffin muss ein spez.Gewicht von 780/70°C und Schmelzpunkt über 52°C haben. Dann ist die Fraktion 5-95 % zur Oxydation auf Fettsäuren geeignet.

16308

79

Versuchsbericht.

Der Versuch wurde im 250 ccm-Ofen (327, Blatt 3011) mit Durchsatz 0,4 und Temperatur gestaffelt von 16,5-17,5 MV angefahren. Allmählich wurde die Temperatur auf 18-20 MV erhöht. Hierbei wurde Produkt mit spez. Gewicht 0,825/50°C erhalten (120 Betriebs-Stunden).

Die wichtigsten Etappen gibt folgende Tabelle wieder:

Betriebs-Stunden	Durch-satz	Temperatur E 2	E 3	E 4	Spez.Gewicht Anfall
24	0,4	16,5	17,0	17,5	866
48	0,4	16,5	17,5	18,5	848
72	0,4	17,5	18,5	19,5	842
96	0,4	18,0	19,0	20,0	834
120	0,4	18,0	19,0	20,0	825
240	0,4	18,0	19,0	20,0	822
264	0,6	18,0	19,0	20,0	832
288	0,6	18,5	19,5	20,5	825
384	0,6	18,5	19,5	20,5	822
400	0,8	19,0	20,0	21,0	820
528	0,8	19,0	20,0	21,0	822
624	0,6	19,0	20,0	21,0	816
768	0,6	18,5	19,5	20,5	818
888	0,6	18,5	19,5	20,5	826
1008	0,6	18,5	19,5	20,5	826
1200	0,6	18,5	19,5	20,5	825

Die Kontaktaktivität ist also in einem Zeitraum von nahezu 1000 Stunden (288-1200) nicht abgeklungen. Die Farbe der Produkte war anfangs rein weiss, später etwas gelblich. Die Vergasung betrug 1,3 % auf Einspritzung. Von den Produkten die zu den Betriebs

stunden 120, 312, 408, 864 und 1056 anfielen, wurden genaue Untersuchungen gemacht. Diese sind auf Tabelle II zusammengestellt. Das entsprechende Ausgangsprodukt befindet sich auf Tabelle I.

Es wurden im Durchschnitt aus dem Anfall erhalten:

59 % Gasöl mit Cetenzahl über 50

24 % Paraffin bei + 5°C (spez.Gewicht 777/70°, Schm.Pkt. + 54°C)

7,3% " bei -20°C (" " 779/70°, " " + 36°C)

5,4% Rohschmieröl (Stockpunkt -5°C, V.I. ca. 70).

Das Abfallen des Paraffingehalts im Anfall scheint nach Dr. Schiffmann auf teilweiser Entmischung im Ausgangsprodukt zu beruhen. Die vierte Probe Anfallprodukt (vom 21.1.40) war deutlich schlechter als die übrigen (1-3 und 5). Worauf dies zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Sonst ist die Qualität der Anfallprodukte gegen Versuchsende nicht wesentlich schlechter als zu Beginn.

Die Untersuchung des Paraffins aus dem Sammelprodukt durch Dr. Stange[1]) ergab folgendes:

Der Gesamtanfall enthält 20 % -300°C und 80 % über 300°C. In dem Anteil über 300°C sind 43 % Paraffin (in Zeitz ca. 36 %), das sind 34 % im Gesamtanfall.

Das Paraffin hat Schmelzpunkt 51 bei spez. Gewicht 0,775/70°C Durch Redestillation 5-95 % werden die für Oxydations-Paraffi geforderten Zahlen erreicht.

Das Paraffin von diesem 6719-TTH-Versuch ist etwas besser als 5058-Paraffin Zeitz. (Mündliche Mitteilung von Dr.Stange)

Über den Ausbaubefund des Kontaktes unterrichtet Tabelle III. Während die Ausbaufestigkeit von 6719 bei einer normalen Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl 50-70 % der

---

1) Hierüber ist ein besonderer Bericht erschienen.

Einbaufestigkeit beträgt, wurde in vorliegendem Versuch in drei Schichten gemessen: 13, 15 und 39 % relative Festigkeit. Bei der Eingangsschicht war der Kontakt trotz dreistündigen Trockenfahrens noch ölig und zu einem grossen Bruchteil zu Staub und halben Pillen zerfallen. Es erscheint daher vielleicht zweckmässig, an den Eingang des Ofens eine Schicht von vielleicht 10 % (bezogen auf den Gesamtkontakt) 5058 zu legen, der derartige Erscheinungen nicht zeigt.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Simon
" Graßl
" Reitz

Dr. Fürst
" Schiffmann
" Stange

gez. Günther.

Anlage:
3 Tabellen.

T a b e l l e I

P 1206 - Druck-Destillat vom 16.12.1939 (aus Deubener Teer).

Spez. Gewicht	0,910/50°C
Wassergehalt	0 %
Festes	Spuren
Asche	Spuren
s-Asphalt	0,8 %
Paraffin	20 %
Schmelzpkt.	+ 52°C
Viskosität °E/50°	2,22
" " /80°	1,39
Siedebeginn	260°C
% -300°C	6,6
-325°C	14,8
-350°C	26,6
Elementaranalyse	
C	84,95
H	11,00
O	3,00
N	0,10
S	0,95
g H/100 C	12,95
H_2disp./100 C	12,41

Gasöl-Fraktion

Farbe	schwarzbraun
spez.Gew./20°C	0,944
Anilinpunkt	+ 20°C
Stockpunkt	- 16°C
Viskosität °E/20°	1,73
" " /38°	1,27
Siedebeginn	151°C
% -225°	5,6
-275	27,8
-300	53,6
-325	80,3
-350	95,6

Cetenzahl

war zu schlecht; konnte nicht bestimmt werden

Eine zweite Probe zeigte etwas mehr Gehalt an Niedrigsiedenden. Im Wasser-, Festes-, Asche- und Asphalt-Gehalt keine wesentlichen Unterschiede.

T a b e l l e II

6719-TTH-Anfall	1206 Druckdestillat (Ofen 327, Blatt 3001)				
Datum Betriebs-Stunden	21.12.39 120	29.12.39 312	2.1.40 408	21.1.40 864	29.1.40 1056
Durchsatz max.Temperatur °C im Ofen	0,4 392	0,6 400	0,8 408	0,6 400	0,6 400
Gesamtprodukt %	100	100	100	100	100
Farbe	hellgelb	hellgelb	hellgelb	grau	grau
spez.Gewicht/20°[1]) am Ofen gemessen	0,825	0,825	0,816	0,822	0,825
Phenolgehalt %	0,06	0,13	0,06	0,18	0,08
Siedebeginn °C	140	140	127	163	170
% -350°C	50,1	46,2	53,7	52,4	56,4
Gasöl %	54,8	56,5	63,4	55,7	65
Farbe	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb	hellgelb
spez.Gewicht/20°	0,865	0,870	0,860	0,874	0,876
Anilinpunkt	+ 67	+ 64	65,6	49,3	53,5
Stockpunkt °C	-7	-6	-4	-8	-11
Viskosität °E/20°	1,38	1,43	1,31	1,24	1,33
" °E/38°	1,18	1,20	1,14	1,12	1,16
Siedebeginn °C	180	192	183	183	194
% -325°	63	61,6	66,4	75,6	71
% -360	82	83,2	81,7	90,6	88,6
Cetenzahl	52,0	51,5	58,5	49,0	
Paraffin bei +5°C %	28,3	27,3	22,8	21,8	20
Farbe	weiß	weiß	weiß	grau	weiß
spez.Gewicht/70°C	0,778	0,776	0,776	0,778	0,776
Schmelzpunkt °C	+ 54	+ 54	+ 55	+ 55	+ 53
Paraffin bei -20° %	6,3	6,1	6,9	8,9	8,4
Farbe	hellgelb	bräunlich	hellbraun	hellbraun	hellgelb
spez.Gewicht/70°C	--	--	--	--	0,779
Schmelzpunkt °C	36	36	36	35,4	36
Rohschmieröl %	5,7	4,7	2,5	10,3	5
Farbe	blaugrün	blaugrün	blaugrün	blaugrün	blaugrün
Spez.Gewicht/20°C	0,886	0,897	0,88	0,920	0,902
Anilinpunkt	99,5	96,5	105,5	82	95
Stockpunkt °C	-5	-4	-5	-5	-6
Flammpunkt °C	215	220	230	203	230
Viskosität °E/38°C	7,50	8,00	7,50	10,70	9,00
" " /50°C	4,20	5,00	4,30	5,50	5,00
" " /99°C	1,56	1,60	1,59	1,61	1,60
V.I.	83	75	94	36	67
[1]) spez.Gewicht im Labor gemessen	0,825	0,825	0,822	0,835!!	0,836!!

Tabelle III.

Ausbaubefund des 6719 für TTH-P 1206-Druckdestillat — Ofen 327 vom 16.12.39-5.2.40.

1.) Gesamtausbau.

	Ofen	vom	bis	Einbau (g)	Ausbau (g)
normale Vorhyd rierg.	17	31.1.40	8. 2.40	486	476
TTH-Versuch	327	16.12.39	5. 2.40	481	481

2.) Festigkeit.

	% vom Gesamt-Kontakt	vom Kontakt sind %			Pillen-Festigkeit				Aussehen
		ganze Pillen	halbe Pillen	Staub	höchste Werte	kleinste Werte	Mittel absolut	Mittel % vom Einbau-Mittel	
Einbau	100	100	0	0	705	4[illegible]	539	100	Schwarz-glänzend
Normale Vorhydrierung, Ausbau	100	68	27	5	564	281	437	68	schwarz matt-glänzend
TTH-Versuch, Gesamtkontakt, Ausbau	100	80	14	6	—	—	—	—	
TTH-Ausbau untere Schicht	9	57	26	17	94	70	82	13	matt ölig!
TTH-Ausbau mittlere Schicht	25	75	20	5	118	94	95	15	
TTH-Ausbau obere Schicht	66	84	10	6	375	235	249	39	matt trocken

TITLE PAGE

19. Bericht über die Verarbeitung von Nattavaara-Torfteer.
Report on the working of Nattavaara peat tar.

Frame Nos. 76 - 85

Hochdruckversuche
WJ/Lu.553

76

9.Februar 1940 E.

(19)

Bericht über die Verarbeitung von Nattavaara-Torfteer.

Zusammensetzung.

Der Nattavaara-Teer ist ein wasserstoff- und stickstoffreiches, leicht zersetzliches Produkt, das etwa je zur Hälfte aus Mittelöl bis 325°C und einem oberhalb 325°C siedenden Rückstand besteht.

Eine Verarbeitung dieses Torfteers mit möglichst hoher Ausbeute zu Benzin oder Dieselöl würde zweckmässig durch Druckhydrierung der schwersiedenden Anteile in Sumpfphase und Druckhydrierung des hierbei gewonnenen Mittelöls zusammen mit dem Teermittelöl in Gasphase erfolgen. Versuche über diese Arbeitsweise konnten jedoch mit der vorhandenen Teermenge (200 kg) und den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht ausgeführt werden. Dass der Teer sich grundsätzlich in der Sumpfphase verarbeiten lässt, wurde in statischen Versuchen im Autoklaven festgestellt. Nähere Aussagen über das Verhalten des Teeres in der Sumpfphase können erst nach kontinuierlichen Versuchen gemacht werden, insbesondere da bei dem leicht zersetzlichen Produkt mit der Möglichkeit von Schwierigkeiten beim Aufheizen des Produktes zu rechnen ist.

Um nun einen Überblick über das chemische Verhalten des Teeres bei der Druckhydrierung zu bekommen, wurden zwei Versuche ausgeführt: Einmal erfolgte eine spaltende Druckhydrierung des Teermittelöls in Gasphase zu Benzin, und ferner wurde in einem orientierenden Versuch das Mittelöl zusammen mit höhersiedenden Anteilen - insgesamt 76 % Vakuumdestillat aus Teer - über fest angeordnetem Katalysator unter verhältnismässig geringer Spaltung druckhydriert.

Die Druckhydrierung des Mittelöls in Gasphase erfolgte mit zwei Katalysatoren. Es wurde hierbei gefunden, dass ein gutes, niedrig abgeschnittenes Benzin mit einer Oktanzahl nach CFR-Motor-Methode von 70,4 und nach Zusatz von 0,09 Vol.% Bleitetraäthyl von 86,5 erhalten werden konnte. Das bei der Hydrierung gewonnene Mittelöl, das zur Umwandlung im Benzin zurückgeführt wurde, hatte eine Cetenzahl von etwa 60.

Die Umwandlung des Teermittelöles zu Benzin durch Druckhydrierung in Gasphase lässt sich grosstechnisch ohne Schwierigkeiten durchführen. Für die Angabe genauer Unterlagen für eine Anlage wäre jedoch noch die Durchführung von Versuchen in grösserem Massstab zweckmässig. Durch weitere Versuche liessen sich wahrscheinlich auch Bedingungen ermitteln, unter denen die Benzinqualität noch verbessert würde.

Der orientierende Versuch mit dem Vakuumdestillat diente zur Feststellung, ob aus den oberhalb 325°C siedenden Anteilen Dieselöl, Paraffin und Schmieröl gewonnen werden können. Es zeigte sich, dass neben Benzin, Paraffin und geringen Mengen Schmieröl ein Dieselöl mit Cetenzahl 60 erhalten wurde, das für sich allein oder auch zum Verbessern weniger zündwilliger Dieselöle verwendbar ist. Das Dieselöl lässt sich auch durch Druckhydrierung in Autobenzin umwandeln; jedoch ist die Oktanzahl des Benzins hierbei infolge der absichtlich starken Aufhydrierung des Dieselöls niedriger als bei der direkten Überführung des Teermittelöles in Benzin.

Sollte eine Arbeitsweise, die der beschriebenen Verarbeitung des Vakuumdestillates entspricht, mit Rücksicht auf die Gewinnung von Dieselöl oder Paraffin technisch in Frage kommen, so sind noch weitere Versuche von längerer Dauer mit grösseren Mengen Rohstoff erforderlich.

Am 12.10.1939 erhielten wir durch Vermittlung der IHEC von Lurgi (Frankfurt) 200 kg Schwelteer aus Nattavaara-Torfbriketts, den Lurgi im Auftrage der Ingeniörs Vetenskaps Akademien, Stockholm, hergestellt hatte.

1.) Untersuchung des Teers im Laboratorium.

Wir haben zunächst eine Untersuchung des angelieferten Teeres im Laboratorium vorgenommen und dabei folgende Werte erhalten:

spez. Gewicht/50°C		0,948
Wassergehalt	%	1,8
Festegehalt	%	0,9
% Asche im Teer		0,26
% Asphalt		5,2
% Paraffin		4,9
Stockpunkt	°C	+32
Viskosität	°E/50°C	3,20
Siedekurve: Beginn	°C	186
% bis 200°C		1,6
% bis 225°C		9,7
% bis 300°C		41,8
% bis 325°C		50,6
Elementaranalyse: % C		78,24
% H		10,26
% O		8,02
% N		3,36
% S		0,12

Der Teer wurde in einer Kolonnendestillation zerlegt in

49,6 % Mittelöl bis 325°C[1] und
50,4 % Rückstand über 325°C.

---

1) Das Mittelöl trennt sich bei Zimmertemperatur in zwei Schichten, und zwar in eine obere Schicht vom spez. Gewicht 0,888/20°C und Anilinpunkt 51,5°C und in eine untere Schicht vom spez. Gewicht 0,973/20°C und Anilinpunkt 33,3°C. Durch Erwärmen konnten die beiden Schichten jedoch ohne Schwierigkeiten wieder vereinigt werden. Es besteht die Möglichkeit diese Erscheinung bei der Gewinnung von Benzin und Dieselöl auszunützen

Eigenschaften des Mittelöls bis 325°C:

a) phenolhaltig.

spez. Gewicht / 20° C	0,952
% Phenole	3,7
% bis 325°C	33,6

b) entphenolisiert.

spez. Gewicht / 20° C	0,878
Anilinpunkt ° C	34,4
% Ungesättigte	ca. 28

Eigenschaften des Rückstandes über 325°

spez. Gewicht /50°C	0,971
Vakuumsiedekurve:	bei 15 mm Hg)
190-225°C	27 %
225-275°C	48 %
275-312°C	69 %

bei höherer Temperatur zersetzte sich das Öl.

Für die unter Abschnitt 3 beschriebene Arbeitsweise wurde in einer halbtechnischen Destillationsblase ein Vakuumdestillat hergestellt, dessen Eigenschaften in diesem Abschnitt angegeben sind. Bei dieser Vakuumdestillation verblieb ein Rückstand von rotbrauner Farbe, der folgende Eigenschaften hatte:

Schmelzpunkt ° C	über 250
% Festes (in Benzol-Alkohol 1:1 unlöslich)	65,5
% Öl (in Benzol-Alkohol 1:1 löslich)	34,5
% Asphalt i.Öl	38,8
% Asche	11,8.

Die Extraktion mit Xylol ergab

45,2 % lösliche Anteile und
54,8 % unlösliche Anteile.

Bei der Schwelanalyse des Vakuumrückstandes im 200-g-Schwelapparat bei einer Stunde Anheizzeit und 30 Minuten Erhitzungsdauer bei 570° C und 150 g Einwaage wurden erhalten:

% Teer	18,3
% Koks	70,4
% Zersetzungswasser	6,4
% Gas + Verlust	4,9.

Der Teer hatte folgende Eigenschaften:

spez. Gewicht 0°C	0,850
% Festes	0,04
% Asche	0,01
% Asphalt	2,9
% bis 325°C	32

Bei der Verschwelung wurde starke NH_3-Entwicklung beobachtet.

Der Glühverlust beim Vakuumrückstand betrug 87,04 %. Die Aschenanalyse ergab:

% SiO_2	1,51
% Fe_2O_3	8,82
% Al_2O_3	0,49
% CaO	0,27
% MgO	0,15
% Na_2O	0,21
% Sulfid S	0,03
% Gesamt S	0,27.

Es wird vermutet, daß der größte Teil der hauptsächlich aus Eisen bestehenden Asche erst nach der technischen Verschwelung der Torfbriketts in den Teer gelangt ist, und zwar durch Korrosion der Eisenbehälter, wahrscheinlich unter Bildung von Eisenphenolat.

2.) Verarbeitung des redestillierten Mittelöles bis 325°C auf Benzin

Aus dem angelieferten Teer wurde in einer Destillationsblase das Mittelöl bis 325°C abdestilliert. Bei dieser technischen Destillation wurden etwa die gleichen Mengen Mittelöl und Rückstand wie bei der Zerlegung im Laboratorium erhalten, nämlich aus 100 kg Teer 49,5 kg Mittelöl. Dieses Mittelöl, das auch in seiner Zusammensetzung dem im Laboratorium bei der Kolonnenzerlegung erhaltenen Mittelöl entsprach, wurde bei einer Redestillation zur Entfernung des Wassers zusammen mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren der spaltenden Druckhydrierung unterworfen, wobei zuerst durch Wahl geeigneter Katalysatoren und Arbeitsbedingungen vorwiegend eine Vorhydrierung[1] und dann mit anderen Katalysatoren und Arbeitsbedingungen im wesentlichen eine Spaltung ausgeführt wurde.

Die bei der Vorhydrierung und bei der Spaltung erhaltenen Benzine wurden miteinander gemischt. Da die zur Verfügung stehenden Produktmengen begrenzt waren, wurde nur ein niedrig abgeschnittenes Benzin hergestellt, das folgende Eigenschaften besass:

---

1) Das bei der Vorhydrierung erhaltene Mittelöl wäre als Dieselöl gut brauchbar; es besitzt eine Cetenzahl von etwa 60. Es sei hierbei darauf hingewiesen, dass bei einer Hydrierung auf eine niedrigere Cetenzahl die Oktanzahl des erhaltenen Benzins wahrscheinlich noch etwas besser wäre. Versuche hierüber konnten in Anbetracht der kleinen Menge an Ausgangsmaterial nicht ausgeführt werden.

-7-

Spez. Gewicht/20°C	0,730
Anilinp. Rt °C	47
Doktortest	negativ
Schwefelsäuretest	heller als 2
Kupferstreifentest/100°C	1a
Dampfdruck nach Reid/38°C	0,45
Siedebeginn °C	60
% bis 70°C	15,5
% bis 80°C	25,5
% bis 90°C	46,0
% bis 100°C	66,0
% bis 110°C	81,0
% bis 120°C	92,0
% bis 130°C	96,5
Endpunkt °C/%	137/99
Oktanzahlen nach CFR-Motor-Methode:	70,4
+0,09 Vol % Bleitetraäthyl	86,5

Das erhaltene Benzin ist somit seinen Eigenschaften nach als sehr gutes, stabiles niedrig abgeschnittenes Benzin zu bezeichnen.

) Verarbeitung von Mittelöl und Schweröl aus dem Vakuumdestillat.

Zur Gewinnung von Benzin aus schweren Ölen wird im allgemeinen im grosstechnischen Betrieb das schwere Öl in Sumpfphase druckhydriert und das hierbei erhaltene Mittelöl in Gasphase nach einer Vorhydrierung der spaltenden Druckhydrierung unterworfen. Für Sumpfphaseversuche stand jedoch nicht genügend Material zur Verfügung. Orientierende Versuche in Drehbomben haben gezeigt, dass der im Teer vorhandene Asphalt sich gut abbauen lässt; schon unter vergleichsweise milden Bedingungen sank der Asphaltgehalt auf 0,5 % und das spezifische Gewicht von 0,948 bei 50°C auf 0,882 bei 50°C.

Um einen Überblick zu bekommen, ob aus den oberhalb 325°C siedenden Anteilen Dieselöl, Schmieröl und Paraffin gewonnen werden kann, wurde ein orientierender Versuch ausgeführt, wobei aus 50 kg Teer mit einer Vakuum-Wasserdampfdestillation 33 kg Produkt (wasserfrei) herausgeschnitten wurden.

Dieses Vakuumdestillat hatte folgende Eigenschaften:

spez.Gewicht/50°C		0,892
% Phenole		8,65
Siedebeginn °C		198
% bis 225°C		5,7
% bis 250°C		13,7
% bis 275°C		22,6
% bis 300°C		33,1
% bis 325°C		46,2
% bis 350°C		62,3
% über 350°C		37,7
Elementaranalyse:	% C	83,02
	% H	11,49
	% O	3,89
	% N	1,49
	% S	0,11

Dieses Produkt wurde zusammen mit Wasserstoff unter milden Bedingungen über fest angeordneten Katalysator geleitet, und zwar unter solchen Bedingungen, dass nur eine verhältnismässig geringe Spaltung auftrat.

Das hierbei erhaltene Gesamt-Produkt hatte folgende Eigenschaften:

spez.Gewicht/50°C	0,785
Siedebeginn °C	65
% bis 180°C	17
% bis 200°C	21
% bis 325°C	64
% bis 350°C	75
% Rückstand	25
% Phenole	0,21.

Dieses Produkt wurde durch Destillation und Entparaffinierung in folgende Fraktionen zerlegt:

20 % Benzin bis 200°C,
43 % Mittelöl,
12,5 % Schmierölvorlauf entparaffiniert,
10,7 % Rohparaffin bei 5°C,
10,2 % " " -20°C,
2,7 % Rohschmieröl.

Das Mittelöl kann als gutes Dieselöl verwendet werden. Es ist dabei zweckmässig, das Mittelöl zusammen mit dem entparaffinierten Schmieröl-Vorlauf zu vermischen. Man erhält dann ein Dieselöl, das folgende Eigenschaften besitzt:

84 8

spez.Gewicht/20°C	0,826
Anilinpunkt °C	74,5
Siedebeginn °C	182
% bis 200°C	3
% bis 225°C	11
% bis 250°C	27
% bis 275°C	43
% bis 300°C	64
% bis 325°C	80
% bis 350°C	89
% bis 360°C	93
% Rückstand	7
Cetenzahl	66,0
Stockpunkt °C	-8[1]
Trübungspunkt °C	ca.0
Viskosität °E/20°C	1,20
" °E/38°C	1,10.

Das nur in sehr geringer Menge anfallende Schmieröl hat folgende Eigenschaften:

Anilinpunkt °C	109
Viskosität °E/38°C	7,4
" °E/50°C	ca.4,0
Viskositätsindex	ca.90
Stockpunkt °C	-12
Flammpunkt °C	ca.225.

Das erhaltene Benzin ist verhältnismässig wasserstoffreich. Es wurde für sich allein nicht untersucht, sondern nur in Mischung mit Benzin, das durch spaltende Druckhydrierung des Mittelöles erhalten wurde. Hierbei erhielt man ein Mischbenzin mit folgenden Eigenschaften:

spez.Gewicht/20°C	0,719
Anilinpunkt °C	56
Siedebeginn °C	41
% bis 70°C	13
% bis 100°C	41
% bis 150°C	89
Endpunkt °C/%	173/99
Doktortest	negativ
Schwefelsäuretest	besser als 2
Kupferstreifentest/100°C	gut
Oktanzahlen nach CFR-Motor-Methode:	64,0
+0,09 Vol.% Bleitetraäthyl	85,0.

1) Der Stockpunkt muss durch Entparaffinierung erniedrigt werden.

Die Oktanzahl des Benzins liegt höher als im ersten Fall, da durch die starke Aufhydrierung ein sehr wasserstoffreiches Dieselöl erhalten wurde, wobei gleichzeitig auch ein wasserstoffreicheres Benzin entsteht.

TITLE PAGE

20. Verarbeitung von Böhlener Terr + a-Mittelöl auf Auto-und L-Benzin.
Working of Böhlen tar plus a-middle oil for automobile and aviation gasoline.

Frame Nos. 86 - 99

Hochdruckversuche
Gth/Lu 558

Pl. Dr. Hörnig

27. Januar 1940/Pr.

Verarbeitung von Bohlener Teer a + s-Mittelöl auf Auto- und L-Benzine.

(20)

Zusammenfassung.

I) Vorhydrierung von a+s-Mittelöl aus Magdeburg.

Für die Vorhydrierung wurden folgende Kontakte geprüft:

a) Normaler 6434 (als Maßstab für die beiden anderen Versuche)
b) Technisch regenerierter 6434 (für Magdeburg)
c) Ein Kontakt: Terrana + 20 % ZnS + 1 % MoO_3.

Der regenerierte Kontakt war dem normalen 6434 gleichwertig.

Der Terrana-ZnS-MoO_3-Kontakt war in der Phenolreduktion schlechter.

Bei allen drei Kontakten war die Phenolreduktion besser als in Magdeburg.

II.) Verarbeitung von a+s-Mittelöl Magdeburg auf Autobenzin.

(in Klammern die Magdeburger Betriebszahlen).

Mit Gesamtleistung 0,66 (0,59) und Vergasung 7,9 (7,1) % (auf gesamten Gasphaseprocess) wurde ein Autobenzin mit 37 (41) % bis 100°C siedend und Endpunkt 199 (210) °C erhalten. Während das Magdeburger Benzin 10-12% Aromaten und die Oktanzahl 64,5 Res. hat, wurde in den Kleinversuchen ein Benzin mit 20% Aromaten und O.Z. 69,5 Res. erhalten. Der Grund hierfür ist in stärkerer Hydrierung sowohl in der Vorhydrierung als auch (besonders!) in der Benzinierung in Magdeburg zu suchen.

III. In Magdeburg und in Ludwigshafen erhaltener Vorhydrierungsabstreifer (siehe I) wurde auf L-Benzin aufgearbeitet. Mit dem in Ludwigshafen erhaltenen B-Mittelöl konnte bei 50° tieferer Temperatur (382°C) als mit dem Magdeburger B-Mittelöl (432°C) benziniert werden. Die Ergebnisse sind praktisch gleich. Mit Leistung 0,50 (gesamter Gasphaseraum) und 19% Vergasung wurde typgerechtes L-Benzin mit E.P. 146°C und Dampfdruck 0,50 erhalten. Das Benzin hat die Oktanzahlen Motor 70, Motor+0,09 Blei: 85,5 und Motor+0,27 Blei: 91. Das Benzin enthält 13,5% Aromaten und 29% Naphthene.

Gemeinsam mit: Dr Peters
Dr Reitz
Dr. Dehn
Dr Fürst
Dr. v. Füner
Dr. Meier
Dr Süssenguth

gez. Günther

Versuchsbericht.

Es wurden folgende Verarbeitungsgänge durchgeführt:

A) a.s-Mittelöl (P 1350) in Magdeburg über 6434 vorhydriert.

a) Vorhydrierungsabstreifer (P 1349) bei 140° zerlegt in Vorhydrierungsbenzin und B-Mittelöl. B-Mittelöl auf L-Benzin gefahren.

b) Vorhydrierungsabstreifer (P1349) bei 180°C zerlegt in Vorhydrierungsbenzin und B-Mittelöl. B-Mittelöl auf Autobenzin gefahren.

B) a.s-Mittelöl (P1350) in Ludwigshafen teils über frischen, teils über regenerierten 6434 vorhydriert. Vorhydrierungsabstreifer zerlegt bei 140°C in Benzin und B-Mittelöl und das B-Mittelöl auf L-Benzin gefahren.

C) a.s-Mittelöl (P1350) in Ludwigshafen über einen Terrana-Zn-Mo-Kontakt vorhydriert. Vorhydrierungsabstreifer wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Die Mischung aus a- und s-Mittelöl aus Böhlener Teer, das Ausgangsprodukt für die erste Stufe der Gasphase in Magdeburg (und damit zugleich für alle vorstehenden Verarbeitungsgänge) hat folgende Eigenschaften;

spez.Gewicht bei 20°C		0,872
Anilinpunkt	°C	23,5
Phenolgehalt	%	10,4
Siedebeginn	°C	68
	%-100°C	4
	%-180°C	27
	%-225°C	51
Siedeendpunkt	°C	305
Elementaranalyse		siehe Tab. V.

I. Vorhydrierungen.

Dieses Produkt wird in Magdeburg in der Vorhydrierstufe über 6434 gefahren. Bei uns wurde dieses Produkt

1) über den normalen 6434,
2) über einen für Magdeburg regenerierten 6434,
3) über einen Terrana(85)-ZnS(15)-MoO_3(1)-Kontakt

gefahren. Fahrweise sowie Ergebnisse dieser drei Vorhydrierungen sind auf Tabelle I mit den Magdeburger Ergebnissen verglichen.

Die Bedingungen in der Kleinapparatur in Ludwigshafen waren ähnlich wie in Magdeburg (Druck, Temperatur und Durchsatz). Die Gasmenge (bezogen auf Öl) wurde bei uns aber wesentlich höher gewählt. Ferner geht bei uns das gesamte Gas mit dem Produkt zusammen in die Vorheizschlange, während in Magdeburg ca. 40% des Gases als Kaltgas gefahren werden. Damit ist auch die Verweilzeit des Produktes im Reaktionsraum in den Kleinversuchen wesentlich kürzer als im Grossversuch. Trotzdem wurde

sowohl mit frischem als auch mit regeneriertem 6434, im Kleinversuch etwa dieselben Ergebnisse hinsichtlich spez.Gewicht, Anilinpunkt und Siedekurve des Vorhydrierungsanfalles erhalten wie in Magdeburg im Grossversuch. Die Phenolreduktion war im Kleinversuch aber wesentlich besser; dies mag daran liegen, dass die Magdeburger Zahlen nach längerer Betriebsdauer erhalten wurden.

Mit dem Terrana-ZnS-MoO_3-Kontakt, der sich bei der Benzinierung von Erdöl-Gasöl als etwa dem 6434 gleichwertig erwiesen hatte, wurden ebenfalls ähnliche Ergebnisse erhalten bis auf die Phenolreduktion, die etwa gleich der in Magdeburg und damit schlechter als die beim 6434 in Kleinversuchen war. Der Magdeburger Anfall wurde auf Auto- und L-Benzin weiter verarbeitet. Der vereinigte Anfall aus den beiden 6434-Kleinversuchen in Ludwigshafen wurde nur auf L-Benzin verarbeitet. Der Anfall von dem Versuch mit dem Terrana-ZnS-MoO_3-Kontakt wurde nicht weiter aufgearbeitet.

II. Vergleich der Autobenzinherstellung aus Magdeburger Vorhydrierungsabstreifer in Magdeburg (Grossanlage) und Ludwigshafen (Kleinapparatur).

Ein Fass Magdeburger Vorhydrierungsabstreifer wurde in Ludwigshafen auf Autobenzin verarbeitet. Der Abstreifer wurde in 45% Benzin -180°C und 55% B-Mittelöl (180-350°C zerlegt. Eigenschaften von Abstreifer und vom B-Mittelöl -180°C daraus siehe Tabelle II, Spalten 2 und 4.

Das B-Mittelöl wurde im 50ccm-Ofen (Ofen 11 vom 5.-18.12.1939, Blatt 2976) unter Rückführung (4:1) der über 185°C siedenden Anteile über 6434 gefahren. Die übrigen Bedingungen waren;

	Lu	Zum Vergleich: Magdeburg
Druck	200 atm	300 atm
Temperatur	425 °C	422 °C
Durchsatz	2,0	0,97
cbm Gas:kg Öl	2,5	1,5

Der Abstreifer enthielt 68% (67) Benzin -185°C entsprechend einer Leistungvon 1,21 (0,60) bei 9,3% (7,6%) Vergasung. In Klammern Magdeburger Betriebs-Zahlen.

Das Anfallbenzin hatte folgende Eigenschaften:

	L u	Zum Vergleich: Magdeburg
spez. Gewicht/20°C	0,726	0,722
Anilinpunkt °C	41	56 (1)
% -100°C	42	46
Endpunkt °C	187	210
% Paraffine	53,5	68
% Naphthene	22,5	26
% Aromaten	19,5	5
% Ungesättigte	4,5	1
Oktanzahl (Research-Meth.)	77	67.

Auffallend ist hieran besonders der tiefe Anilinpunkt des in Ludwigshafen erhaltenen Benzins und die entsprechend hohe Oktanzahl gegenüber dem in Magdeburg erhaltenen Benzin. Der Anilinpunkt des Mittelöles über 180°C aus dem in Ludwigshafen verwendeten Vorhydrierungsabstreifer war 43°, der Anilinpunkt des Abstreifers selbst war 41. Von Magdeburg wird für den dortigen Vorhydrierungsabstreifer ein Anilinpunkt von 46° angegeben, sodass das Mittelöl über 180°C daraus ca. Anilinpunkt 48° haben dürfte. Dies scheint die wesentliche Ursache für die besseren Qualitäten des in Ludwigshafen erhaltenen Benzins zu sein. Ausserdem wird auch in der Benzinierungsstufe in Magdeburg viel stärker aufhydriert als in den Kleinversuchenin Ludwigshafen (längere Verweilzeit in Magdeburg !), ein Effekt, der in derselben Richtung wirkt wie der höhere Anilinpunkt des Ausgangsproduktes (Rückführmittelöl!). Siehe hierzu Fussnote auf Tabelle III.

In der Mischung mit dem entsprechenden Benzin der ersten Stufe ergeben sich folgende Endbenzine:

	Ludwigshafen	Magdeburg
Spez. Gewicht/20°C	0,740	0,748
Anilinpunkt °C	39,5	48,5
% -100°C	37	39-43
Endpunkt °C	199	210
% Paraffine	52	62-65
% Naphthene	25	22-25
% Aromaten	20	10-12
% Ungesättigte	3	1-3
Oktanzahl (Research-Meth.)	69,5	63,5-65,5

Näheres siehe Tabelle III.

Die Benzinierung verlief ohne Kontaktabklingen.

III. L-Benzin aus Böhlener Teer, a.s-Mittelöl.

a) Vorhydrierung in Magdeburg (Grossanlage)
Benzinierung in Ludwigshafen (Kleinapparatur)

b) Beide Stufen in Ludwigshafen (Kleinapparatur).

a) Der Magdeburger Vorhydrierungsabstreifer (Tabelle II, Sp.2) wurde in 21,4% Benzin -140°C und 78,6% B-Mittelöl über 140°C zerlegt. Das B-Mittelöl (Tabelle II, Sp.3) wurde im 50ccm-Ofen (Ofen 9 vom 27.11.-9.12.1939, Blatt 2953) unter Rückführung der über 150°C siedenden Anteile (3:1) über 6434 gefahren. Die übrigen Bedingungen waren:

Druck	200 atm
Temperatur	432 °C
Durchsatz	2,0
Gas:Öl (cbm/kg)	2,5.

Der Abstreifer enthielt 58% stabilisiertes Benzin -150°C entsprechend einer Leistung von 1,02 bei 21% Vergasung. Das Anfallbenzin hatte Dampfdruck 0,49 und bei 49% bis 100°C siedenden Anteilen die Oktanzahl Motor 71,5 und mit 0,09 Blei 87,5. Die Zusammensetzung ist (bei nur wenig höherem Anilinpunkt) ähnlich wie das 180°-Benzin (Abschnitt II). Näheres siehe Tabelle IV, Spalte 1.

Nach Zumischung der entsprechenden Benzinanteile des Vorhydrierungsabstreifers wurde ein Benzin mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Spez. Gewicht	0,724
Anilinpunkt I/II	45,2/59,5
% -70°C	17
% -100°C	53
Endpunkt °C	147
% Paraffine	55,0
% Naphthene	29,5
% Aromaten	13,5
% Ungesättigte	2,0
Oktanzahl	
Motor	70,5
Motor +0,09 Blei	86,0
Dampfdruck (atm/38°C)	0,53
Teste	gut

Näheres siehe Tabelle IV, Spalte 3.

Bei der Benzinierung wurde leichtes Kontaktabklingen beobachtet.

b) Das Magdeburger a-s-Mittelöl wurde teils über frischen, teils über regenerierten 6434 vorhydriert. Die Vorhydrierung ist im Abschnitt I näher beschrieben. Der Anfall (Tabelle II, Spalte 5) wurde in 23,6 % Benzin -140°C und 76,4 % B-Mittelöl über 140°C zerlegt. Das B-Mittelöl (Tabelle II, Spalte 6) wurde im 50ccm-Ofen (Ofen 9 vom 12.-22.12.39) Blatt 2986) unter Rückführung der über 150°C siedenden Anteile (3:1) über 6434 gefahren. Druck(200 atm), Durchsatz (2,0) und Gas:Öl-Verhältnis (2,5) waren ebenso wie bei der Verarbeitung des Magdeburger Vorhydrierungsabstreifers. Während aber dort bei 432°C bensiniert werden musste, um ein L-Benzin zu erhalten, genügte hier eine Temperatur von 382°C.

Der Abstreifer enthielt 51% Benzin -150°C entsprechend einer Leistungvon 0,875 an stabilisiertem Benzin bei 21,8 % Vergasung. Nach Zumischung der entsprechenden Anteile Benzin aus der Vorhydrierungastufe wurde ein Benzin mit folgenden Eigenschaften erhalten:

spez.Gewicht/20°C		0,726
Anilinpunkt I/II °C		45,5/59,5
%	-70°C	12,5
%	-100°C	49,5
Endpunkt °C		146
% Paraffine		56,5
% Naphthene		29,0
% Aromaten		13,5
% Ungesättigte		1,0
Oktanzahl	Motor	69
	"+0,09 Blei	85
	"+0,27 "	91
Dampfdruck		0,50
Teste		gut

Näheres Tabelle IV, Spalten 4 bis 6.

Die Benzinierung verlief ohne wesentliches Kontaktabklingen.

Tabelle I.

Vorhydrierung von Böhlener Teer a + s - Mittelöl.

Apparatur in	Großapp. Magdeburg	250 ccm-Ofen Ludwigshafen	250 ccm-Ofen L'hafen	250 ccm-Ofen L'hafen
Kontakt	6434	6434	6434, techn. regeneriert	7421 (Terrana-Zn-Mo).
Druck at	300 1)	250	250	250
Temperatur °C	422	425	425	425
Durchsatz kg/ltr Std.	1,03	1,0	1,0	1,0
Gas Öl (cbm/kg)	1,70	3,0	3,0	3,0
Zusatz (% CS_2)	?	0,75	0,75	0,75
Spez. Gewicht	0,797	0,784	0,796	0,786
A.P. Ges.-Produkt %	46	47	45	48
Phenole Ges.-Produkt	0,8-1,0	0,27	0,23	0,70
Benzinkonzentr. %	21,4	23,6	23,2	--
bis ° C	140°	140°	140°	--
Bi-Leistung	0,215	0,230	0,228	--
Vergas./Einspr. (%)	ca. 4,0	2,9	2,3	1,9
Ofen/Datum 1939		20/14.-27.11.	22/13.-27.11.	17/15.-21.12.
Ofenblatt	Magdeburg	2919	2918	2993
Betriebsstunden		340	350	180

1) Kreislaufgas.

Tabelle II.

Zwischenprodukte für die Verarbeitung von Böhlener Teer
s + s-Mittelöl auf Auto- und D-Benzin

Produkt	Magdeburger Vorhydr.-Abstreifer		B-M'Öl über 140°C daraus	B-M'Öl über 150°C daraus	6434 Produkt aus Magdeburger s+s-M'Öl (F 1550) (in Ln/Kl.-App. erhalten	B-M'Öl über 140°C daraus
	Magdeburger Betriebszahlen	2 Fässer in L'hafen				
Spez. Gew.	0,797	0,798	0,828	0,841	0,792	0,818
Anilinpunkt	46	41	45	43	45	46
% Phenole	0,8-1,0	1,82	1,54	1,90	0,30	0,31
El.-Analyse No.[1]	--	--	1383	1428	--	1454
Siedebeginn °C	52	52	140	180	60	131
% -100°C	9,5	12	--	--	ca. 15	--
-140°C	--	24,5	--	--	" 25	--
-150°C	35	35	4,0	--	" 35	7
-160°C	--	44,5	12,0	--	" 45	15
-180°C	48	54	26,5	--	" 55	31
-200°C	57	63	40,0	17,0	" 65	46
-225°C	70	74	54,0	48,0	" 75	66
-250°C	81	84,5	69,0	73,0	" 85	83
-275°C	90,5	93	84,0	90,5	" 92	93
-300°C	96,5	--	91,5	--	" 98	--
Endpunkt °C	305	296	308	293	302	296

1) siehe Tabelle V.

Tabelle III.

Autobenzin aus Böhlener Teer a + s-M'Öl in Magdeburg u. Ludwigshafen

	Magdeburg (Groß-App.)			Ludwigshafen (Klein-Vers.)		
	a+s-M'Öl aus Böhlener Teer	B-M'Öl -195° aus Stufe I +Rü 195° aus Stufe II		a+s-M'Öl aus Böhlener Teer	B-M'Öl über 180° aus Stufe I +Rü über -185° aus Stufe II	
Spez. Gewicht	0,865	0,827	Tank-	0,872	0,831	Mischung
Anilinpunkt	25,4	58,2 [1]	Probe	23,5	44,5	
Siedegrenzen	62-311	195-309		68-301	180-293	
Phenolgehalt	7-8 %	0,3-0,5		10,4	ca. 0,15	
Kontakt	6434	6434	6434/6434	6434	6434	6434/6434
Druck at	300	300	300	250	200	250/200
Temperatur °C	422	422	422	425	425	425
Durchsatz kg/ltr.h	1,03	0,94	--	1,00	2,00	--
Gas : Öl cbm/kg	1,70	1,52	--	3,00	2,50	--
Fahrweise	ger.Du.	Rü 195°	--	ger.Du.	Rü 195°	--
Spez. Gewicht	0,797	0,747	--	0,790	0,756	--
Benzinkonzentration	57,8	67,2	60,5	44,5	68,1	53,3
Leistung	0,578	0,602	0,586	0,432	1,21	0,656
% Vergasung/B+V	6,7	7,6	7,1	6,3	9,3	7,9
Benzin Spez.Gew.	0,765	0,722	ca.0,748	0,754	0,726	0,740
A.P. I/II	40,5/54,7	55,7/61,0	48,5/-	38,5/60	40,5/61	39,5/60,3
Siedebeginn	55	41		63	31	41
% - 70	4	21,5		2,5	21	13
% - 100	10,5	46	39-43	26	42	37
% -150	70,5	82,5		80	78,5	80
% -180	90,5	92,5		94	95,5	94
Endpunkt	213/98,5	210/98,5	210	199/99	187/99	199/99
Zusammensetzung						
Paraffine	60	68	62-65	52,5	53,5	52,7
Naphthene	25	26	22-25	26,0	22,5	24,8
Aromaten	15	5	10-12	20,5	19,5	19,7
Ungesättigte	0	1	1-3	1,0	4,5	2,8
O.Z. Res.	58	67	63,5-65,5	61,5	77,0	69,5
Mot.	--	--	--	--	--	65,2
Mot. + 0,09 Blei	--	--	--	--	--	80,2
Mittelöl 180/2 Spez.Gew.	ca. 830	--	--	831	831	--
Anilinp.	ca. 48	75	--	43	47	--
Ofen/Datum 1939					11/17.12.	
Betriebsstunden	--	--	--	--	300	--
Ofenblatt					2976	

1) Der hohe A.P. gegenüber dem Versuch in Lu (Spalte 5) ist bedingt:
1.) durch den höheren A.P. des B-M'Öls aus Stufe I (48 gegenüber 43)
2.) durch den weit höheren A.P. des Rückführmittelöls der Stufe II (75 gegenüber 47)

Tabelle IV.

L-Benzin aus Böhlener Teer a + s-Mittelöl (P 1350).

Einspritz-Produkt:	Böhlener Teer a+s-M'Öl (P 1350) in Magdeburg	M'Öl über 140° aus Magdeb. Vorhydr. Abstr. (P1349)		Böhlener Teer a+s-M'Öl (P1350) in L'hafen	6434-B-M'Öl aus P 1350 über 140 °C	
Spez. Gew.	0,872	0,828		0,872	0,816	
Anilinpunkt ° C	23,5	45		23,5	46	
Siedegrenzen ° C	68-301	140-308		68-301	151-296	
Phenolgehalt	10,4	1,54		10,4	0,31	
Kontakt	6434	6434	Mischung	6434	6434	Mischung
Druck at	300	200	der	200	200	der
Temperatur °C	422	432	beiden	425	382	beiden
Durchsatz kg/ltr.h	1,03	2,00	Benzine	1,00	2,00	Benzine
Gas : Öl cbm/kg	1,70	2,50	25:75	3,00	2,50	30 : 70
Spez. Gewicht	0,797	0,750	--	0,792	0,743	--
Benzinkonzentration	21,4	57,5	--	23,6	51	--
Leistung	0,21	1,02	0,52	0,23	0,88	0,49
% Vergasung/B + V	14,6	21,0	19,4	10,3	21,8	18,8
Benzin Spez.Gew.	0,710	0,726	0,724	0,732	0,725	0,726
====== A.P. I/II	46/59	45/60	45/60	31/59	48/60	46/60
Siedebeginn	48	48	47	48	50	48
% - 70	21	15	17	10	11,5	12,5
% -100	71,5	49	53	57	47,5	49,5
% -150	--	--	--	--	95,5	--
% -180	--	--	--	--	--	--
Endpunkt	142	150	147	143	152	146
Dampfdruck	0,56	0,49	0,53	--	0,51	0,50
Zusammensetzung						
Paraffine	54,5	55,0	55	50,5	58,5	56,5
Naphthene	31,0	28,5	29,5	29,0	29,0	29,0
Aromaten	12,5	14,5	13,5	19,5	11,5	13,5
Ungesättigte	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
O.Z. Res.	--	--	--	--	--	--
Mot.	68,5	71,5	70,5	67	71,5	69
Mot. + 0,09 Blei	--	87,5	86,0	--	86,5	85
Mot.+ 0,27Bl.	--	--	--	--	--	91
Mittelöl Spez.Gew.	0,828	0,812	--	0,818	0,794	--
======= A.P.	45	47	--	46	48	--
Ofen/Datum 1939	Magdeb.	9/8.12.	--	20 + 22	9/21.12.	--
Betriebsstunden	Großanl.	270	--		240	--
Ofenblatt		2953		2918+2919	2986	--

Tabelle V.

Elementar-Analysen zur Verarbeitung von Böhlener Teer.

I. Ausgangs- und Zwischen-Produkte

Produkt	Böhlener Teer original P 1238	A+S-M'Öl aus A P 1350	M'Öl aus Vorhydr.-Abstreifer Magdeburg (P 1349) über 140°C	M'Öl aus Vorhydr.-Abstreifer Magdeburg (P 1349) über 180°C	P 1350-6434 B-M'Öl über 140°C in Lu erhalten
	A	B	C	D	E
C	83,45	84,28	86,51	86,81	86,78
H	10,80	11,14	12,86	12,55	12,99
O	3,48	3,25	0,56	0,60	0,12
N	0,28	0,21	0,04	0,01	0,04
S	1,99	1,12	0,03	0,02	0,07
H_2 disp./100° C	12,96	12,70	14,87	14,37	14,93

II. Anfall-Benzine der Benzinierungs-Stufe.

Produkt	6434-Bi -150° C aus C	6434-Bi -185° C aus D	6434-Bi -150° C aus E
C	85,38	85,60	85,52
H	14,42	14,44	14,65
O	0,14	0,00	0,00
N	0,05	0,08	0,00
S	0,01	0,00	0,00
H_2 disp./100° C	16,86	16,85	17,13

III. Mischungen mit dem entsprechenden Vorhydr.-Benzin.

Produkt	L-Benzin aus Magdeburger Vorhy-Abstreifer (P 1349)	Au-Benzin aus Magdeburger Vorhy-Abstreifer (P 1349)	L-Benzin aus Magdeburger a + s-M'Öl (P 1350)
C	85,98	85,93	85,62
H	13,86	13,85	14,29
O	0,09	0,12	0,04
N	0,06	0,04	0,04
S	0,01	0,01	0,00
H_2 disp./100° C	16,10	16,08	16,67

TITLE PAGE

21. Versuchsbericht über die Verarbeitung von Nattavaara-Torfteer.
Experimental report on the working of Nattavaara peat tar.

Frame Nos. 100 - 115

Hochdruck - Verf.
Hochdruckversuche
Lun5588

23.Januar 1940 Ps/Py

Fwd. D. Kennedy
31 1. Peters p

(21)

Verarbeitung von Natavaara- Torfteer.

(Versuchsbericht)

Zusammenfassung:

1) Das A-Mittelöl bis 325°C lässt sich ohne Schwierigkeit über 5058/6434 auf L-Benzin mit Oktanzahl Motor-Methode 70, mit 0,09 Vol.% Blei: 86,5 und mit 0,27 Vol.% Blei : 93,0 verarbeiten. Ausbeute beträgt 83 % vom Mittelöl.

2) Das A-Mittelöl + Vakuumdestillat (Schweröl) wurde über 5058 nach TTH verarbeitet. Bei zwei solchen Versuchen trat Verstopfung der Vorheizschlange ein. Neben 20 % Paraffin wurden 55 % Dieselöl mit Cetenzahl 66 erhalten sowie 20 % TTH-Benzin und nur 2,7% Rohschmieröl mit Viskositätsindex 90.

3) Die Anteile bis 350°C aus dem TTH-Anfall von 2) ergaben bei der Benzinierung über 6434 ein Autobenzin mit Oktanzahl Research-Methode 62,5; Research-Methode + 0,03 Vol.% Blei: 73,0.- Ausbeute ca. 90%.

4) Drehautoklaven-Versuche mit dem Gesamtteer haben ergeben, dass die Asphalte sich schon bei 410°C leicht abbauen lassen. Es ist anzunehmen, dass sich der Teer in Sumpfphase ohne Schwierigkeiten auf Benzin und Mittelöl verarbeiten lässt.

Gemeinsam mit: Dr.Reitz
Dr.Grassl
Dr.Dehn
Dr.Fürst
Dr.Meier
Dr.Schiffmann

gez.Peters
Günther

15999